

DOI: 10.31319/2519-2884.44.2024.22

УДК: 661.183:665.7.032.5

**Сокол О.Д.**, здобувач третього (доктор філософії) рівня вищої освіти,

ORCID: 0000-0002-8570-1695, e-mail: sokola500@gmail.com

**Іванченко А.В.**, д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-1404-7278,

e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

**Sokol Oleksandr**, Postgraduate student

**Ivanchenko Anna**, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies

Dniprovsky State Technical University, Kamianske

### ОДЕРЖАННЯ КИСЛОТНО АКТИВОВАНИХ СОРБЕНТІВ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ЇХ ВИПРОБУВАННЯ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ БАРВНИКІВ З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

*У роботі розглянуто актуальне питання одержання нових сорбентів із рослинної сировини і їх використання для очищення водних систем, які містять небезпечні барвники. В дослідженнях для отримання нових сорбентів застосовано метод хімічної активації, наведено його переваги. Одержано три зразки сорбентів: лігноцелюлозний сорбент на основі шкарлупи волоського горіха, який не піддавався жодній обробці хімічними реагентами; другий зразок — 65 % розчином нітратної кислоти  $HNO_3$ ; третій зразок — 65 % розчином оцтової есенції  $CH_3COOH$ . Готові сорбенти були випробувані на ефективність вилучення барвника метилового оранжевого з модельних розчинів. Встановлено оптимальну витрату сорбенту, яка становить  $1,5 \text{ г/дм}^3$ , ефективність очищення — 80 %. Оптимальний час контактування: 20 годин. Вивчено вплив температури на процес сорбції барвника.*

**Ключові слова:** шкаралупа волоського горіха; сорбент лігноцелюлозний; хімічна активація; метод просочування; метиловий оранжевий.

*The paper addresses the pressing issue of obtaining new sorbents from plant raw materials and their utilization for purifying water systems containing hazardous dyes. In the research, the method of chemical activation was applied to obtain new sorbents, and its advantages were outlined. Three samples of sorbents were obtained: lignocellulosic sorbent based on walnut shell, which underwent no chemical treatment; the second sample was obtained by treating lignocellulosic raw materials with a 65 % solution of nitric acid  $HNO_3$ ; the third sample — with a 65 % solution of acetic acid  $CH_3COOH$ . The prepared sorbents were tested for their efficiency in removing methyl orange dye from model solutions. The optimal sorbent consumption rate was determined to be  $1.5 \text{ g/dm}^3$ , with an 80 % purification efficiency. The optimal contact time was found to be 20 hours. The influence of temperature on the dye sorption process was investigated.*

**Keywords:** walnut shell; lignocellulosic sorbent; chemical activation; impregnation method; methyl orange.

#### Постановка проблеми

Одним з важливих питань хімічної інженерії є одержання нових сорбентів для забезпечення ефективного очищення виробничих стічних вод. Важливим напрямком досліджень є розробка новітніх методів отримання сорбентів, які були б не лише ефективними у видаленні забруднень, а й мали обмежений негативний вплив на довкілля та були економічно доцільними.

Підприємства, що використовують барвники у своїх виробничих технологіях, створюють серйозні проблеми забруднення водних ресурсів через їх викиди у стічні води. Барвники, як хімічні сполуки, можуть бути токсичними та призводити до порушення екосистеми. Використання спеціальних сорбентів з високою адсорбційною здатністю може бути ефективним

рішенням для видалення поллютантів зі стічних вод. Перспективним вбачається застосування природних сорбентів на основі шкаралупи волоського горіха, що є відходом виробництва. При переробці горіху, значна частина залишкової біомаси утилізується на звалища та стає джерелом забруднення ґрунту та води, що призводить до екологічного дисбалансу та шкодить екосистемі. Основною причиною забруднення відходами виробництва волоського горіху є неправильна утилізація біоматеріалу.

Рішенням завдання забруднення екосистеми шкаралупою горіху є впровадження системи переробки харчових відходів, а саме використання біомаси в сорбційних методах очистки водних систем. У зв'язку з цим важливо розробити технології хімічної активації природних матеріалів з одержанням сорбентів. Одержані зразки сорбентів випробувати для вилучення техногенних поллютантів, зокрема барвника (метиленового оранжевого).

#### **Аналіз останніх досліджень та публікацій**

Фізична та хімічна активація сорбентів з лігноцелюлози є одним з найефективніших методів збільшення їхньої поверхні та пористості, що дозволяє підвищити їхню адсорбційну та каталітичну активність. Для активації біоматеріалу проводять його карбонізацію або піроліз.

Карбонізація — це термічна деструкція вихідного матеріалу за відсутності кисню при 500 і 1000 °С. Під час карбонізації вміст карбону збільшується до 95 %. Для того, щоб розширити свою пористу структуру і зробити її поверхню реактивною, він повинен пройти другу стадію термічної обробки, яка називається активацією. Активація дозволяє створювати пористі мікроструктури та підвищити доступність внутрішньої структури, а також створювати нові пори та розширити діаметр тих, що вже створені в процесі карбонізації. На першому етапі сировину кілька разів промивають водою для видалення домішок і пилу. Потім його сушать протягом 24 год і подрібнюють до фракції  $d = 3\text{—}6$  мм. Надалі проводять карбонізацію, останній заключний етап активація.

Хімічна активація на відміну від фізичної здійснюється одночасно з етапом карбонізації в присутності хлороводневої кислоти (HCl), фосфатної кислоти (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), амоніаку (NH<sub>3</sub>). Матеріал просочують хімічними агентами, потім нагрівають в атмосфері інертного газу при температурі 400—600 °С.

Активації методом просочування полягає в таких кроках: спочатку в колбу засипається сорбент, та додається розчин кислоти або лугу у співвідношеннях 1:1. Після завантаження компонентів сорбент періодично перемішується при температурі (20 °С) протягом 24 годин. Наступним кроком є промивання сорбента дистильованою водою до досягнення нейтральної реакції і сушки при температурі 100—110 °С [1, 2].

Формування пористої структури сировини відбувається шляхом окиснення при високих температурах за допомогою різних активуючих агентів. Цей процес призводить до збільшення наявних пор, утворення нових пор, злиття кількох пор в одну, деформації поверхні і об'єму, а також термічного стиснення окремих вугільних частинок мікрокристалітів. Карбонізовані матеріали можуть бути активовані хімічними агентами, такими як K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фосфатна H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> та сульфатна кислоти H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, хлористий цинк (ZnCl<sub>2</sub>) тощо, або фізичними агентами, такими як водяна пара, діоксид карбону (CO<sub>2</sub>) або кисень (O<sub>2</sub>). Незважаючи на різницю в хімічній природі окиснювачів, вони можуть мати подібний ефект активації. Глибина активації залежить від умов, в яких відбувається процес. Газоподібні продукти термічного розкладу рослинної клітковини взаємодіють між собою і з поверхнею вугілля, що призводить до утворення вторинних продуктів, які також можуть підлягати подальшим змінам, розпаду або реакції з іншими сполуками [3].

Вивчена можливість отримання нових комбінованих сорбентів, які базуються на бавовняному волокні і лігноцелюлозному комплексі з абрикосових кісточок, що були модифіковані нанокластерами фероціаніду міді (Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]). Вміст модифікатора в об'ємі органічних носіїв у розмірі 4—4,5 % забезпечує високу сорбційну здатність синтезованих матеріалів щодо цезію.

Хімічний склад целюлози впливає на структурні характеристики вугільних матеріалів, хоча їх хімічний склад практично ідентичний. Процеси карбонізації рослинних зразків різних типів, навіть за однакових умов, відрізняються як за складом виділених під час піролізу продуктів, так і за структурними характеристиками отриманих матеріалів. Існують два основних ме-

тоди формування високорозвиненої пористої поверхні вугільних матеріалів: фізична активація і хімічна активація. Хімічна активація включає просочення хімічними агентами, такими як  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$  або  $\text{NaOH}$ , з подальшим нагріванням в присутності нітрогену при температурах від 450 до 900 °С, в залежності від використаного реагенту [4, 5, 6]. Фізична активація вугільних матеріалів газоподібними окиснювачами, зокрема водяною парою, є економічно вигідною, швидкою і екологічно безпечною альтернативою [7].

Спосіб отримання активованого вугілля з сільськогосподарських відходів включає карбонізацію лушпиння і зерна ячменю при підвищеній температурі (290—320 °С) і наступну активацію. Отриманий сорбент є ефективним для вилучення нафтопродуктів, барвників та іонів важких металів. Дослідження процесів отримання активованого вугілля з сільськогосподарських відходів показують, що його мікроструктура залежить від текстури вихідної рослинної сировини, зокрема від вмісту лігніну і целюлози. Дослідники виявили, що вугілля з лігніну має більший сумарний об'єм пор порівняно з вугіллям з целюлози [8]. Інші дослідження також підтвердили, що лігнін є головним компонентом, який впливає на вихід вугілля, і більший вміст лігніну призводить до більшого виходу вугілля [9, 10]. Встановлено, що вугілля з високим вмістом лігніну має більшу питому поверхню і пористість порівняно з вугіллям з високим вмістом целюлози.

Отже, хімічний склад сировини і процеси активації чинять суттєвий вплив на структурні характеристики отриманого вугілля. Лігнін вносить основний вклад у формування пористості та поверхневої активності вугільних матеріалів. Ці відомості мають значення при виборі оптимальних методів і умов отримання активованого вугілля з рослинних відходів.

Хімічно активований лігноцелюлозний сорбент випробувано для вилучення іонів важких металів  $\text{Fe(III)}$  та  $\text{Zn}$  із водних систем. Встановлено оптимальну дозу лігноцелюлозного сорбенту, що склала 1 г/дм<sup>3</sup>. Виконано математичне описання кінетики процесу сорбції феруму (III) та цинку на лігноцелюлозному сорбенті в інтервалі температур 283—293 К. Встановлено, що процес вилучення важких металів протікає у дифузійній області, енергія активації становить для  $\text{Fe(III)}$ —5,19 кДж/моль,  $\text{Zn}$ —4,79 кДж/моль [11].

Модифіковані сорбенти отримано зі соснової тирси, яка теж представляє собою лігноцелюлозну сировину. Тирсу активували за температури 20 °С 5 %-м розчином карбаміду при співвідношенні тирса : розчин = 1:50 і рН в діапазоні від 2 до 11. Існує спосіб фізико-хімічна модифікації тирси розчинами активаторів  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  з концентрацією 0,75—15 % у співвідношенні тирса : розчин = 1:10 на 24 год [12].

Недоліком цих методів активації є потенційна нестабільність процесу, що може вплинути на якість та консистенцію продукту. Неправильний контроль параметрів, таких як температура, тиск, час і інтенсивність обробки, призводить до нерівномірного розподілу пор, зміну текстури та пористості сорбенту, а також зниження ефективності сорбції. Висока витрата енергії під час високотемпературної обробки, призводить до збільшення вартості виробництва та зниження економічної доцільності методу. Процеси карбонізації та активації збільшують викиди вуглекислого газу  $\text{CO}_2$  та інших шкідливих поллютантів у атмосферу. Використання хімічних реагентів, таких як карбамід, параформ, амонійні сполуки та інші, негативно впливають на здоров'я працівників та довкілля через свою токсичну дію. Важливо враховувати можливість обмеженого застосування отриманого сорбенту через залишки хімічних реагентів. Такі недоліки потребують уважного аналізу та пошуку способів оптимізації процесів отримання активованого сорбенту з метою зменшення їх негативного впливу на навколишнє середовище та ефективне використання вугільних матеріалів у практичних застосуваннях.

Лігноцелюлоза — невід'ємна складова рослинного матеріалу, що присутня в деревині та продуктах харчування. Вона складається з полімерних сполук, які утворюють клітинні стінки рослин. Сорбенти на основі лігноцелюлози використовуються для очищення води та повітря від забруднювачів. Ці сорбенти є екологічно чистими та відновлюваними матеріалами, які допомагають зменшити вплив на екологічне забруднення. Вони можуть бути виготовлені з різних джерел лігноцелюлози, таких як дерево, стебла зернових культур, солома та інша біомаса.

Одним із основних методів виготовлення сорбентів з лігноцелюлози є обробка його хі-

мічними реагентами, які змінюють властивості матеріалу. Наприклад, використання кислоти може збільшити площу поверхні матеріалу, що підвищує його здатність до поглинання забруднювачів. Сорбенти на основі лігноцелюлози мають кілька переваг порівняно з іншими сорбентами. Вони біорозкладаються, що зменшує негативний вплив на навколишнє середовище. Також вони можуть бути виготовлені з відходів харчової промисловості, що сприяє зменшенню кількості відходів.

Сорбенти з лігноцелюлози можуть бути використані для очищення води від різних забруднювачів, таких як важкі метали, нафта та інші органічні сполуки, барвники. Лігнін, який також є природним полімером і зустрічається у клітинних стінках рослин, виконує важливу роль у підтримці їхньої структури. Він є другим за кількістю органічних сполук у рослинах після целюлози. На лігноцелюлозні сполуки припадає близько 70 % загальної біомаси різних типів рослинної або деревної біомаси [13]. Основні компоненти шкаралупи горіха дуже схожі на компоненти деревної біомаси, які включають лігнін, целюлозу, геміцелюлозу. Оскільки біоматеріал використовуються в широкому застосуванні, дуже важливо ідентифікувати його хімічні компоненти. Повідомлялося, що приблизний хімічний склад сорбенту з лігноцелюлози у відсотках складається з 50,3 % лігніну, 22,4 % геміцелюлози, 23,9 % целюлози та 3,4 % золи [14]. Однак процентний вміст кожного компонента може дещо змінюватися залежно від джерела волоського горіха, генетики рослини, середовища, де рослина вирощувалася, та умов обробки плодів. Низькомолекулярний лігнін є нерозчинним, і його надзвичайно важко виділити з полімерних структур рослин у чистому вигляді без низькомолекулярних і полімерних домішок. Органічна складова становить 78—97 % сухої речовини. Середня молекулярна маса лігніну залежить від виду сировини і способу її вилучення та знаходиться в інтервалі 800—11000 а.о.м. Підвищити сорбційну активність лігніну та целюлози, можна способом

відповідного хімічного модифікування кислотами, лугами, оксидами тощо. Внаслідок такого оброблення, матеріали набувають високої реакційної здатності, легко вступають в реакції приєднання і заміщення, можуть виконувати функції селективних сорбентів або іонообмінників [15, 16].

Збільшення ефективності природних сорбентів можна досягти за допомогою різних методів хімічної активації, а саме кислотної. Хімічна активація сприяє поліпшенню процесів очищення та нейтралізації шкідливих поллютантів. [17, 18].

Одним із перспективних методів вилучення поллютантів з водних середовищ є адсорбція. Процес адсорбції — це будь-яке поглинання, що представляє собою накопичення рідкої або газоподібної фази на поверхні твердого матеріалу. Дане явище характеризується енергією взаємодії між речовиною що поглинається, яка знаходиться в об'ємній фазі (адсорбатом) і твердим матеріалом (адсорбентом).

Хімічна активація сорбентів проводиться з застосуванням кислотних агентів, що призводить до збільшення питомої поверхні, об'ємів та діаметрів пор, а також пористості, та зниження істинної щільності. Цей метод допомагає отримати високоякісні активні адсорбенти. Структура пор суттєво впливає на такі функціональні властивості пористих матеріалів, як адсорбційна та фільтруюча здатність, а також дифузійна проникність. [19, 20].

#### **Формулювання мети дослідження**

Метою дослідження є одержання кислотно активованих сорбентів із рослинної сировини та їх випробування для вилучення барвників з модельних розчинів.

#### **Виклад основного матеріалу**

Лігноцелюлозний сорбент із шкаралупи волоського горіха готували таким чином: спочатку матеріал подрібнювали, класифікували і відбирали фракції розміром 10 мм та витримували з кислотами протягом 2 годин. У роботі одержано три зразки сорбентів.

Зразок № 1 — неактивований сорбент, який не піддавався жодній обробці хімічними агентами.

Зразок № 2 — оброблено 65 % розчином нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$ .

Зразок № 3 — модифіковано 65 % розчином оцтової есенції  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Кислотна активація відбувалася наступним чином. Зразки нагрівали на кип'ячій водянній бані протягом 2 годин з постійним перемішуванням. Після цього тверду фазу промивали водо-

провідною дистильованою водою до досягнення  $\text{pH} = 7\text{--}8$  і ступінчато сушили: спочатку при температурах  $60\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ , потім при  $100\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $1\text{--}2$  годин, при  $125\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$  до досягнення постійної маси. В результаті отримували готовий сорбенту з виходом  $68\text{--}70\%$ . У табл. 1 представлено хімічний склад лігноцелюлозного сорбенту.

Таблиця 1. Хімічний склад лігноцелюлозного сорбенту (зразок № 1)

№	Складові	Формула	Концентрація, % мас.
1	Целюлоза	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	41,2
2	Лігнін	$(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3)_n$	38,6
3	Геміцелюлоза (пентозани і гексозани)	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$	14,6
4	Оксид кремнію	$\text{SiO}_2$	5,6

Схема лабораторної установки для одержання лігноцелюлозного сорбенту показана на (рис. 1).

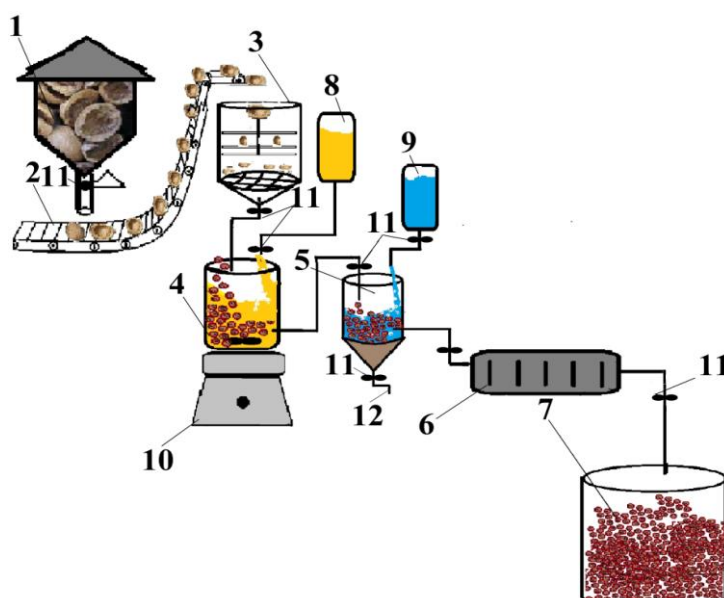


Рис. 1. Установка для одержання лігноцелюлозного сорбенту: 1 — бункер з сировиною; 2 — транспортер; 3 — установка для подрібнення та розподільна система; 4 — термостійка колба з розчином нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$ / розчином оцтової есенції  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та лігноцелюлозною сировиною; 5 — промивна установка з фільтром; 6 — сушильна шафа; 7 — збірник активованого сорбенту; 8 — розчин нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$ /оцтової есенції  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 9 — ємність з дистильованою водою; 10 — магнітна мішалка; 11 — запірний вентиль; 12 — трубопровід виведення фільтрату

Готові сорбенти використовували для очищення модельних розчинів від барвників. Для проведення досліджень з вилученням барвника (метилового оранжевого) з модельних розчинів проведено серію випробувань. Початкова концентрація метилового оранжевого складала  $100\text{ мг/дм}^3$ , витрата сорбенту  $1\text{ г/дм}^3$ ; тривалість сорбції 24 години. При постійному перемішуванні на магнітних мішалках кожні 4 години відбирались зразки води на аналіз по  $0,5\text{ мл}$  з кожного протягом однієї доби для визначення ступеня вилучення барвника. Вміст метилоранжевого у очищеній стічній воді визначали фотометричним методом.

На рис. 2 показані результати досліджень, а саме експериментальні криві залежності концентрації метилового оранжевого від часу в інтервалі  $4\text{--}24$  годин.



Рис. 2. Залежність залишкової концентрації метилового оранжевого від часу адсорбції, при витраті (ЛЦС) 1 г/дм<sup>3</sup>

На основі проведених експериментів встановлено, що за умов витрати лігноцелюлозного сорбенту у кількості 1 г/дм<sup>3</sup> та тривалості контакту 24 годин спостерігається зниження концентрації барвника (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S) у розчині. Після 12 годин контактування за використання не активованого сорбенту вміст барвника знижується з 100 до 83 мг/дм<sup>3</sup>; активованого 65 % розчином нітратної кислоти HNO<sub>3</sub> до 60 мг/дм<sup>3</sup>; активованого 65 % розчином оцтової есенції CH<sub>3</sub>COOH — 50 мг/дм<sup>3</sup>. Зі збільшенням часу контактування до 24 години залишкова концентрація барвника наступна: не активованого сорбенту — 80 мг/дм<sup>3</sup>; активований 65 % розчином нітратної кислоти HNO<sub>3</sub> — до 53 мг/дм<sup>3</sup>; активований 65 % розчином оцтової есенції CH<sub>3</sub>COOH; — до 40 мг/дм<sup>3</sup>.

З результатів спостерігаємо, що неактивована шкаралупа горіху має обмежену адсорбційну здатність, через відсутність поверхневих активних центрів. Шкаралупа горіху містить сполуки, такі як лігнін та целюлоза, які не є достатньо активними для ефективного видалення поллютантів з розчинів.

Кращих результатів досягли з використанням розчину нітратної кислоти HNO<sub>3</sub>, активні компоненти шкаралупи горіху, такі як целюлоза і лігнін, прореагували з кислотою та утворювати хімічні зв'язки. Цей процес називається амінуванням або амоніаковою обробкою. Амінування шкаралупи горіху вплинуло на її структуру та поверхневі властивості. Результатом цієї реакції може бути збільшення активної поверхні сорбенту, що сприяє його більш ефективній адсорбції речовин з розчинів. Розчин HNO<sub>3</sub> реагує з компонентами шкаралупи горіху, такими як целюлоза та лігнін, утворюючи хімічні сполуки. Відбувається активація поверхні матеріалу, збільшується адсорбційна здатність. Додатково, HNO<sub>3</sub> розкладає органічні речовини, забезпечуючи очищення сорбенту. Водопровідна дистильована вода використовується для промивання твердої фази після оброблення HNO<sub>3</sub>. Це допомагає зняти залишковий вміст HNO<sub>3</sub> та інші розчинені речовини з поверхні матеріалу. Промивання водою також може допомагати видалити розчинені іони та побічні компоненти реакції, що можуть бути присутні.

Найкращі результати були досягнуті застосуванням 65 % розчину оцтової есенції CH<sub>3</sub>COOH. Обробка шкаралупи горіху спричиняє хімічні перетворення в матеріалі, що відомі як ацетилювання. Оцтова кислота реагує з гідроксильними групами лігніну, які є основними функціональними групами в полімерних структурах рослинних матеріалів, таких як шкаралупа горіху. Під час реакції гідроксильні групи (–OH) лігніну ацетилюються, тобто замінюються на ацетиловані групи (–OCOCH<sub>3</sub>). Це призводить до зміни хімічної структури матеріалу та під-

вищення його сорбційної активності. При ацетилюванні також може відбуватися розрив ефірних зв'язків у лігніні, що сприяє подальшій модифікації структури матеріалу. Крім того, реакція може викликати гідроліз вуглеводневих зв'язків, що присутні у лігніні, що впливає на його хімічні властивості. Обробка розчином оцтової есенції призводить до активації матриці лігніну та видалення катіонних домішок, звільнення пор та отримання якісно нового сорбенту. В результаті цього покращуються фізико-механічні властивості сорбенту і збільшується активна поверхня, що важливо для подальших застосувань.

Оптимальним часом контактування сорбентів з водними розчинами барвника є 20 годин, через 24 години експерименту залишкова концентрація не змінилась. Тому немає технологічної необхідності витримувати розчин більше 20 годин.

На наступному етапі досліджено вплив витрати ЛЦС, обробленого 65 % розчином  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на залишкову концентрацію барвника та побудовано графіки залежності концентрації від витрати сорбенту активованого оцтовою есенцією в інтервалі 0,5—1,5 г/дм<sup>3</sup> (рис. 3).

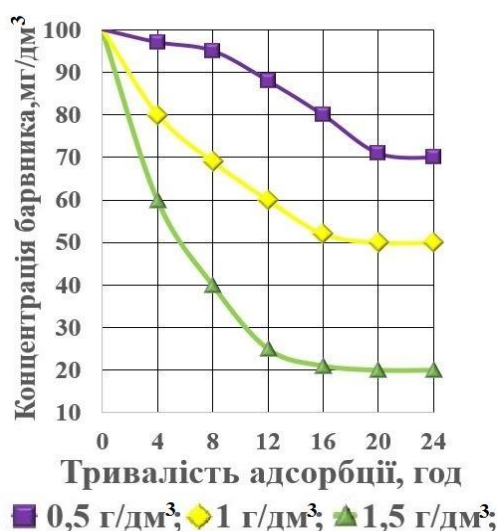


Рис. 3. Графік залежності концентрації барвника від витрати ЛЦС, обробленого розчином 65 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Встановлено, що при витраті сорбенту 0,5 г/дм<sup>3</sup> після 24 години контактування при використанні (ЛЦС) вміст барвника знижується з 100 до 70 мг/дм<sup>3</sup>. При збільшенні витрати сорбенту у 2 рази (1 г/дм<sup>3</sup>) знижується до 50 мг/дм<sup>3</sup>. Значно кращі результати отримано при використанні сорбенту витрати 1,5 г/дм<sup>3</sup> — концентрація знижується до 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Ефективність очищення модельних розчинів від барвника при витраті сорбенту 0,5 г/дм<sup>3</sup> складає 30 %; 1 г/дм<sup>3</sup> — 50 %; 1,5 г/дм<sup>3</sup> — 80 %.

У міру збільшення дозування адсорбенту відсоток барвника, що видаляється, збільшується. Спочатку швидкість збільшення відсоткового видалення барвника була прискорена, але уповільнювалася зі збільшенням дозування. Це можна пояснити тим, що адсорбат (барвник) легше доступний при менших дозах адсорбенту, що призводить до більш високого видалення на одиницю маси адсорбенту. Оскільки багато ділянок залишаються ненасиченими під час адсорбції, у міру збільшення дози адсорбенту відбувається менше пропорційне збільшення адсорбції. Однак після певного дозування поліпшення ефективності видалення незначне порівняно зі збільшенням дози. Це пов'язано з тим, що при більш високих концентраціях адсорбенту поверхнева адсорбція на поверхні сорбенту відбувається дуже швидко, що призводить до нижчої концентрації розчиненої речовини в розчині, ніж при нижчій витраті адсорбенту. Збільшення концентрації сорбенту впливає на ефективність вилучення барвника. Витрата сорбенту 0,5 г/дм<sup>3</sup> та 1 г/дм<sup>3</sup> є більш економічно вигідними, проте показники очищення є недостатніми. Рекомендовано застосовувати ЛЦС концентрацією 1,5 г/дм<sup>3</sup>.

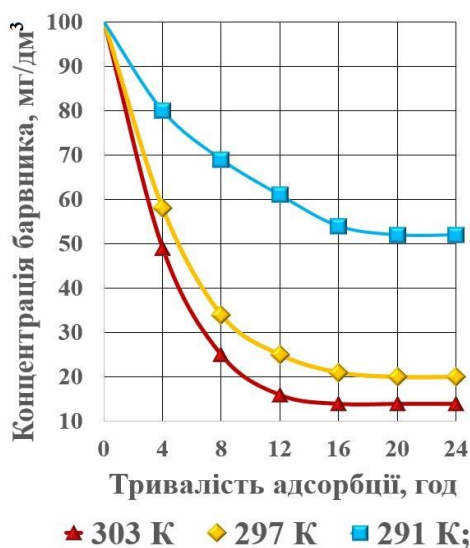


Рис. 4. Вплив температури на ефективність вилучення барвника при витраті сорбенту  $1,5 \text{ г/дм}^3$

З рис. 4 видно, що при збільшенні температури з  $291$ — $303 \text{ К}$  швидкість сорбції підвищується вже після 1-ї години контактування. Концентрація барвника знизилась з  $80$ — $58 \text{ мг/дм}^3$  що на  $22 \text{ мг/дм}^3$  нижче та  $58$ — $49 \text{ мг/дм}^3$  — на  $9 \text{ мг/дм}^3$  відповідно. Зі збільшенням часу контактування до 24 годин залишкова концентрація барвника знизилась з  $52$ — $20 \text{ мг/дм}^3$ ; та  $20$ — $14 \text{ мг/дм}^3$ . Що допомогло підвищити ефективність очищення — до  $86 \%$ .

З підвищенням температури швидкість сорбції зростає, адже збільшується частка активних зіткнень. Температурна залежність адсорбційних реакцій дає важливу інформацію про зміни ентальпії та ентропії, що відбуваються під час адсорбції. Температура є добрим індикатором того, чи є процес адсорбції екзотермічним або ендотермічним. Адсорбція є ендотермічним процесом, коли адсорбційна здатність збільшується з підвищенням температури. Це пов'язано з тим, що молекули барвника стають більш рухливими, а кількість активних центрів адсорбції збільшується в міру підвищення температури. Адсорбційна здатність сорбенту збільшується у разі підвищення температури системи  $\Delta H^\circ$ . Позитивні значення  $\Delta H^\circ$  свідчать про ендотермічний характер адсорбції, де тепло поглинається системою, що сприяє фізичній адсорбції. При цьому підвищення температури системи збільшує ступінь адсорбції барвника.

Результати дослідження підтверджують високу ефективність хімічно активованого сорбенту  $65 \%$  розчин оцтової есенції  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Оптимальний час контакту 20 годин, тому немає необхідності продовжувати тривалість процесу до 24 годин. Це свідчить про важливість хімічної активації сорбенту та використання спеціально підібраного розчину для покращення його властивостей у вилученні барвників. Отримані результати мають важливе значення для подальшого використання лігноцелюлозного сорбенту в процесах очищення рідин від барвників та інших забруднень.

На основі експериментальних досліджень розроблено технологічну схему (рис. 5) одержання кислотно активованого лігноцелюлозного сорбенту, яка організована наступним чином. Сировину (шкаралупу горіха) завантажують до збірника (1), де вона зберігається та поступово подається до промивної установки (2). Після цього до сировини подається дистильована вода (3) для видалення домішок і пилу. Надалі суміш нагнітають насосом (Н1) у сепаратор (4). Фільтрат, що відділяється під час сепарування, утилізується. Після цього сировина потрапляє на шнековий транспортер (5), а потім на стрічкову сушарку (6). Повітря для сушіння продукту з атмосфери поступає у повітряний фільтр (7), де його очищують від механічних забруднень, і передається до парового калорифера (8), де повітря нагрівається гострою парою до температури  $100^\circ\text{C}$ .



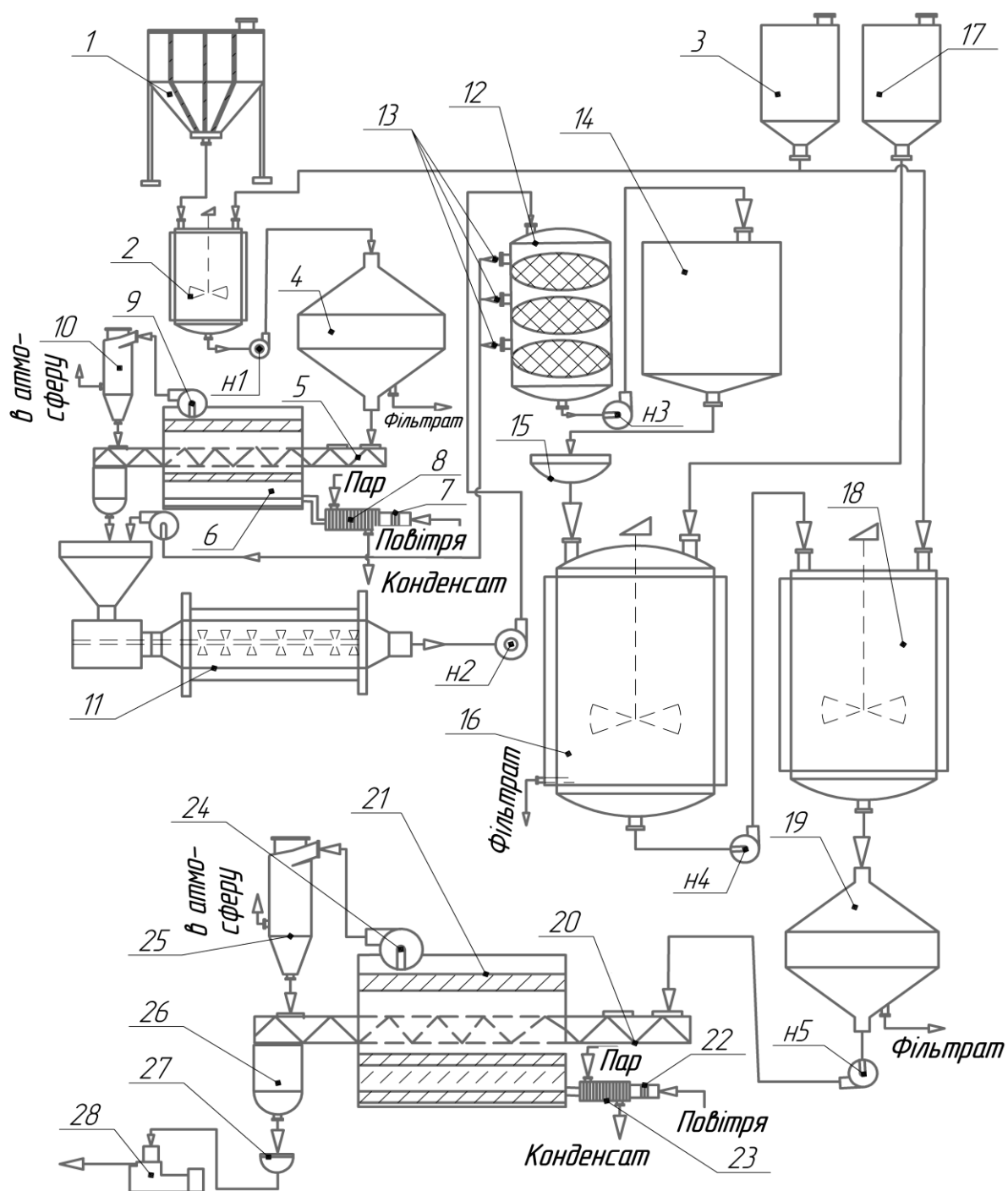


Рис. 5. Технологічна схема хімічної активації сорбенту: 1 — збірник сировини; 2 — промивна установка; 3 — збірник дистильованої води; 4 — сепаратор; 5 — шнековий транспортер; 6 — стрічкова сушарка; 7 — повітряний фільтр; 8 — паровий калорифер; 9 — вентилятор; 10 — циклон; 11 — дробильна установка; 12,13 — розподільна система; 14 — збірник; 15 — автоматичні ваги; 16 — змішувач; 17 — збірник з активатором; 18 — промивна установка; 19 — сепаратор; 20 — шнековий транспортер; 21 — стрічкова сушарка; 22 — повітряний фільтр; 23 — паровий калорифер; 24 — повітряний фільтр; 25 — циклон; 26 — збірник висушеного препарату (сорбенту); 27 — автоматичні ваги; 28 — автомат для фасування; Н1—Н5 — насос

Відпрацьоване повітря під час сушіння перекачується вентилятором (9) у циклон (10), де відбувається відділення часток сухого продукту від повітря. Очищене повітря викидається в атмосферу. Очищена та висушена сировина подається на дробильну установку (11), після чого суміш нагнітається насосом (Н2) до розподільної системи (12) для відсортування фракцій розміром 10 мм. Фракції більше 10 мм відсортовуються (13) та повторно подрібнюються (11).

Подрібнена сировина нагнітається насосом (Н3) до збірника (14). Далі поступово передається на автоматичні ваги (15). Після точного виміру кількості компонентів на автоматичних вагах (15), сировину засипають у змішувач (16), куди подається 65 % розчин оцтової есенції  $\text{CH}_3\text{COOH}$  з збірника (17). Активація сорбенту відбувається на кип'ячій водянній бані протягом 2 годин з постійним перемішуванням, після чого фільтрат утилізується, а сорбент нагнітається насосом (Н4) до промивної установки (18). Після цього подається дистильована вода (3) для промивання сировини та досягнення  $\text{pH} = 7\text{—}8$ . Суміш нагнітають у сепаратор. Фільтрат, що відділяється під час сепарування, утилізується.

Активованій сорбент нагнітається насосом (Н5) на шнековий транспортер (20), а потім на стрічкову сушарку (21). Повітря для сушіння продукту з атмосфери поступає у повітряний фільтр (22), де його очищують від механічних забруднень, і передається до парового калорифера (23), де повітря нагрівається парою спочатку при температурах  $60\text{—}65\text{ }^\circ\text{C}$ , потім при  $100\text{—}105\text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $1\text{—}2$  годин, при  $125\text{—}130\text{ }^\circ\text{C}$  до досягнення постійної маси. Відпрацьоване повітря, в процесі сушки, перекачується вентилятором (24) у циклон (25), де відбувається відділення часток сухого продукту від повітря. Очищене повітря викидається в атмосферу. Сухий продукт з сушарки (21) подається на шнековий транспортер (20). Разом з цим, на шнековий транспортер (20) подають виділені частки сухого продукту з циклону (25). Шнековий транспортер (20) перекачує продукт у збірник висушеного препарату (26), де продукт зберігається та порційно подається на автоматичні ваги (27). На автоматичних вагах (27) відбувається зваження адсорбенту та передача у автомат для фасування (28). Далі партія упаковок адсорбенту, що пройшла контроль, відвантажується на склад.

### Висновки

Створено лабораторну установку та розроблено технологічну схему хімічної активації лігноцелюлозного сорбенту з використанням шкаралупи волоського горіха. Визначено оптимальні умови активації, а саме тривалість 2 години, що відбувалась за методом просочування,  $\text{pH}$  в межах  $7\text{—}8$ , ступінчата сушка при температурах  $60\text{—}65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100\text{—}105\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $125\text{—}130\text{ }^\circ\text{C}$  до досягнення постійної маси. В результаті отримано готовий продукт сорбенту з виходом  $68\text{—}70\%$ . Застосовано 65 % розчин оцтової есенції  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , що мав найкращі результати у видаленні барвника з модельних розчинів порівняно зі зразком, активованим 65 % розчином нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$  та сорбетном, який не піддавалася жодній обробці хімічними реагентами.

Виконано серію випробувань сорбенту, зокрема досліджено вплив витрати хімічно активованого лігноцелюлозного сорбенту, обробленого розчином  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , на залишкову концентрацію барвника. Встановлено, що використання сорбенту з витратою  $1,5\text{ г/дм}^3$  є оптимальним, та дозволяє досягнути залишкової концентрації з рівня  $100\text{ мг/дм}^3$  до  $20\text{ мг/дм}^3$  (ефективність очищення становила 80 %).

Проведено дослідження впливу температури в інтервалі від 291 до 303 К, в результаті чого встановлено, що швидкість сорбції збільшується. З підвищенням температури до 303 К досягнуто залишкової концентрації барвника з рівня  $100\text{ мг/дм}^3$  до  $14\text{ мг/дм}^3$  (ефективність очищення становила 86 %).

Виявлено оптимальні технологічні параметри сорбції: витрата сорбенту —  $1,5\text{ г/дм}^3$ , тривалість сорбції — 20 годин, а температура — 303 К.

Зростання сорбційної активності досягається за рахунок підвищення гідрофільності, пористості лігноцелюлозних матеріалів, збільшення кількості та доступності сорбційно-активних груп в результаті хімічної активації. Перевага ЛЦС також зумовлена його дешевизною, оскільки біомаса, включаючи шкаралупу волоського горіха, є відходом виробництва.

Перспективою подальших досліджень є експериментальне вилучення інших політантів та проведення виробничих випробувань. Одержані результати можуть сприяти подальшому

розвитку технологій переробки відходів та застосуванню природних сорбентів для очищення водних середовищ в майбутньому.

### Список використаної літератури

1. Ковальчук А., Почечун Т., Галиш В., Трус І. Фосфорилування шкаралуп волоських горіхів для підвищення ефективності очищення водних розчинів. *Технічні науки та технології*. 2018. №2(12). С. 236–244. doi.org/10.25140/2411-5363-2018-2(12)-236-244
2. Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Рачій Б.І. Адсорбційні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих методом хімічної активації. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2015. № 1 (13). С. 84–90.
3. Матіюк, С.М., Грубінко В.В. Використання природних та абсорбтивних речовин для очищення природних та стічних вод. *Науковий випуск Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка. Серія Біологія*. 2020. №4 (78). С. 69–85. doi:10.25128/2078-2357.19.4.10
4. Єлатонцев, Д.О., Мухачев, А.П., Супрунчук, В.І. Сорбент лігноцелюлозний зі шкарлупи волоського горіха. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019. № 29 (1) С.110–115.
5. Alaya M.N., Girgis B.S., Mourad W.E. Activated carbon from some agricultural wastes under action of one-step steam pyrolysis. *Journal of Porous Materials*. 2000. Vol. 7. P. 509–517. doi.org/10.1023/A:1009630928646
6. Belaid, K.D., Kacha, S., Kameche, M., Derriche, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013. Vol.1. No.3. P. 496– 503. doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.003
7. Ahmad, A.A., Hameed, B.H. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol.172. No.(2-3). P. 1538–1543. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.025
8. Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J. Powdered activated carbons from pinus caribaea sawdust. *Separation Science and Technology*. 2001. No. 36(14). P. 3191–3206. doi.org/10.1081/SS-100107767
9. Juang R. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. No. 227(2). С. 437–444. doi.org/10.1006/jcis.2000.6912
10. Daoud, M., Benturki, O., Girods, P., Donnot, A., Fontana, S. Adsorption ability of activated carbons from phoenix dactylifera rachis and ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. *Microchemical Journal*. 2019. No.148(3-4). P. 493–502. doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.022
11. Ivanchenko A.B., Sokol O.D., Soroka O., V. Removal ions of ferrum(III) and zinc from aqueous environments by chemically activated sorbents from natural raw materials. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. VOL. 31. No.2. P. (344–352) doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.268276
12. Khokhotva O. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-modified pine bark. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 173(1-3). P. 689–696. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.149
13. Tagutchou, J. P., Naquin, P. Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou. *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable*. 2012. No.62. P. 28–35. doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2722
14. Jahanban-Esfahlan, A., Jahanban-Esfahlan, R., Tabibiazar, M., Roufegarinejad, L., & Amarowicz, R. Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based biosorbent for the removal of hazardous materials. *RSC advances*. 2020. Vol. 10(12). P. 7026–7047. doi.org/10.1039/C9RA10084A
15. Галиш В.В., Мукало С.О., Козакевич Р.Б., Картель М.Т. Одержання та властивості сорбційних матеріалів медичного призначення зі шкаралупи плодів кісточок. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2016. Т. 7. № 3. С. 361–369. doi.org/10.15407/hftp07.03.361

16. Saleem M. Sorption of acidviolet 17 and direct red 80 dyes on cotton fiber from aqueoussolutions. *Colloids and Surfaces*. 2007. Vol. 292 (2-3). P. 246–250. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.035
17. Deaconu M., Senin R., Stoica R., Athanasiu A., Crudo M., Oproiu L., Ruse M., Filipescu C. Adsorption decolorization technique of textile eatherdye containing effluents. *International Journal of Waste Resources*. 2016. Vol. 6, No.2. P. 1–7. doi.org/10.4172/2252-5211.1000212
18. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т., Гвоздяк П.І. (2000). Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник для студентів хіміко-технологічних і екологічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ: Лібра. С. 551.
19. Delgado, C.N., Mendez, R. Preparation of carbon materials from lignocellulosic biomass. *Green carbon materials: advances and applications*. 2011. P. 35–63. doi.org/10.1201/b15651-3
20. Sentorun-Shalaby C., UcakAstarlioglu M. G., Artok L., Sarici C. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis activation from apricot stones. *Microporous and mesoporous materials*. 2006. Vol. 88. P. 126–134. doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.003

### **PRODUCTION OF ACID-ACTIVATED SORBENTS FROM PLANT RAW MATERIALS AND THEIR TESTING FOR DYE REMOVAL FROM MODEL SOLUTIONS**

#### **Abstract**

The study addresses the pressing issue of obtaining new sorbents from plant raw materials and their use for purifying water systems containing hazardous dyes. In the research, the method of chemical kiloton activation is applied to acquire new sorbents, and its advantages are outlined. Three samples of sorbents were obtained: a lignocellulosic sorbent based on walnut shell, which underwent no treatment with chemical reagents; the second sample was obtained by treating a lignocellulosic raw material with a 65 % solution of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ); the third sample - with a 65 % solution of acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). The chemical activation of sorbents was carried out by the impregnation method in a water bath and rinsing with distilled water until reaching  $\text{pH} = 7\text{--}8$ , followed by gradual drying, initially at temperatures of  $60\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ , then at  $100\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}$  for  $1\text{--}2$  hours, and finally at  $125\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$  until a constant mass was achieved. At the last stage, the material was ground, selecting fractions of 10 mm in size. The prepared sorbents were tested for their efficiency in removing methyl orange dye from model solutions. A comparative analysis of sorbent samples regarding dye removal from model solutions was conducted. It was found that the use of chemically activated lignocellulosic sorbent with acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) solution is more effective compared to nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and non-activated sorbent. The optimal consumption rate of kiloton-activated lignocellulosic sorbent was found to be  $1.5\text{ g/dm}^3$ , with a purification efficiency of 80 %. The optimal contact time of the lignocellulosic sorbent with the adsorbate is 20 hours. The influence of temperature on the dye sorption process was investigated in the range from 291 to 303 K. Increasing the temperature to 303 K resulted in achieving a purification efficiency of 86 %.

#### **References**

- [1] Kovalchuk A., Pochechun T., Galish V., Trus I. (2018). Fosforilyuvannya shkaralup voloskih gorihiv dlya pidvishhennya efektyvnosti ochishhennya vodnih rozchiniv [Phosphorylation of walnut shells for enhancing the efficiency of water solution purification]. *Tekhnichni nauki ta tehnologiyi – Technical Sciences and Technologies*. No. 2(12). P. 236–244 doi.org/10.25140/2411-5363-2018-2(12)-236-244 (in Ukrainian).
- [2] Budzulyak I.M., Vashhinskij V.M., Rachij B.I. (2015). Adsorbcijni vlastivosti poristih vuglecevih materialiv, otrimanih metodom himichnoyi aktivaciyi [Adsorption properties of porous carbon materials obtained by chemical activation]. *Zhurnal fiziki ta inzheneriyi poverhni – Journal of Physics and Surface Engineering*, No. 1 (13). P. 84–90 (in Ukrainian).
- [3] Matiyuk, S. M., Grubinko V. V. (2020). Viktoristannya prirodnih ta absorbtivnih rechovin dlya ochishhennya prirodnih ta stichnih vod [Utilization of natural and adsorptive substances for purification of natural and wastewater]. *Naukovij vipusk Ternopilskij nacionalnij pedagogichnij un-*

- iversitet imeni Volodimira Gnatyuka. Seriya biologiya – Scientific release of Volodymyr Hnatiuk Ternopil National Pedagogical University. Series Biology. No. 4 (78). P.69–85 doi:10.25128/2078-2357.19.4.10 (in Ukrainian).
- [4] Yelatoncev, D.O., Muhachev, A.P., Suprunchuk, V.I. Sorbent lignocelyuloznyi zi shkarlupi voloskogo goriha [Lignocellulosic sorbent from walnut shell]. *Naukovij visnik NLTU Ukrayini – Scientific Bulletin of NLTU of Ukraine*. No. 29 (1). P.110–115 (in Ukrainian).
- [5] Alaya M.N., Girgis B.S., Mourad W.E. (2000). Activated carbon from some agricultural wastes under action of one-step steam pyrolysis. *Journal of Porous Materials*. Vol. 7. P. 509– 517. doi.org/10.1023/A:1009630928646 (in English).
- [6] Belaid, K.D., Kacha, S., Kameche, M., Derriche, Z. (2013). Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol.1, No.3. P. 496– 503. doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.003 (in English).
- [7] Ahmad, A.A., Hameed, B.H. (2009). Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.172, No.(2-3). P. 1538–1543. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.025 (in English).
- [8] Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J. (2001). Powdered activated carbons from pinus caribaea sawdust. *Separation Science and Technology*. No. 36(14). P. 3191–3206. doi.org/10.1081/SS-100107767 (in English).
- [9] Juang R. (2001). Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of Colloid and Interface Science*. No. 227(2). P.437– 444. doi.org/10.1006/jcis.2000.6912 (in English).
- [10] Daoud, M., Benturki, O., Girods, P., Donnot, A., Fontana ., S. (2019). Adsorption ability of activated carbons from phoenix dactylifera rachis and ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. *Microchemical Journal*. No.148(3-4). P. 493–502. doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.022 (in English).
- [11] Ivanchenko A.B., Sokol O.D., Soroka O.,V. (2023). Removal ions of ferrum(III) and zinc from aqueous environments by chemically activated sorbents from natural raw materials. *Journal of Chemistry and Technologies*. Vol. 31. No.2. P. (344–352) doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.268276 (in English).
- [12] Khokhotva O. (2010). The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-modified pine bark. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 173(1-3). P. 689–696. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.149 (in English).
- [13] Tagutchou, J.P., Naquin, P. (2012). Caractérisation et traitement thermo-chimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou. [Characterization and thermochemical treatment of cashew nutshell for their energetic valorization in artisanal cashew nut processing.] *Kolloid Eo, Déchets et Développement Durable – Water, Waste and Sustainable Development Conference*, No.62. P. 28–35. doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2722 (in French).
- [14] Jahanban-Esfahlan, A., Jahanban-Esfahlan, R., Tabibiazar, M., Roufegarinejad, L., & Amarowicz, R. (2020). Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials. *RSC advances*. Vol.10(12), P. 7026–7047. doi.org/10.1039/C9RA10084A (in English).
- [15] Galish V.V., Mukalo Ye.O., Kozakevich R.B., Kartel M.T. (2016). Oderzhannya ta vlastivosti sorbcijnih materialiv medicnogo priznachennya zi shkaralupi plodovih kistochok. [Preparation and properties of sorption materials for medical purposes from the shell of fruit stones]. *Himiya, fizika ta tehnologiya poverhni – Chemistry, physics, and surface technology*. T. 7. № 3. C. 361–369. doi.org/10.15407/hftp07.03.361 (in Ukrainian).
- [16] Saleem M. (2007). Sorption of acidviolet 17 and direct red 80 dyes on cotton fiber from aqueoussolutions. *Colloids and Surfaces*. Vol. 292 (2-3). P. 246–250. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.035 (in English).
- [17] Deaconu M., Senin R., Stoica R., Athanasiu A., Crudo M., Oproiu L., Ruse M., Filipescu C. (2016). Adsorption decolorization technique of textile eatherdye containing effluents.

- International Journal of Waste Resources*. Vol. 6. No.2. P. 1–7. doi.org/10.4172/2252-5211.1000212 (in English).
- [18] Zapolskyi A.K., Mishkova-Klymenko N.A., Astrelin I.M., Bryk M.T., Hvozdiak P.I. (2000). *Fizyko-khimichni osnovy tekhnolohii ochyshchennia stichnykh vod [Physico-chemical basics of wastewater treatment technology]*. Pidruchnyk dlia studentiv khimiko-tekhnologichnykh i ekolohichnykh spetsialnostei vyshchykh navchalnykh zakladiv – a textbook for students majoring in chemical technology and environmental studies at higher education institutions. Kyiv: Libra. P. 551. (in Ukrainian).
- [19] Delgado, C.N., Mendez, R. (2011). Preparation of carbon materials from lignocellulosic biomass. *Green Carbon Materials: Advances and Applications*. P. 35–63. doi.org/10.1201/b15651-3 (in English).
- [20] Sentorun-Shalaby C., UcakAstarlioglu M.G., Artok L., Sarici C. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*. T. 88. P. 126–134. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.003> (in English).

Надійшла до редколегії 05.03.2024