

УДК 628.4.045:005.336.4

ТЕХНОЛОГІЇ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩУВАННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ: ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ ТА ІННОВАЦІЇ

О. Мазурак, к. т. н.

ORCID ID: 0000-0001-7846-2799

Г. Лисак, к. б. н.

ORCID ID: 0000-0003-3388-7966

О. Зеліско, к. с.-г. н.

ORCID ID: 0000-0003-1713-4243

Н. Гринчишин, к. с.-г. н.

ORCID ID: 0000-0002-7631-6023

І. Мазурак, к. с.-г. н.

ORCID ID: 0009-0006-2838-5282

Львівський національний університет природокористування<https://doi.org/10.31734/agronomy2023.27.046>

Мазурак О., Лисак Г., Зеліско О., Гринчишин Н., Мазурак І. Технології сорбційного очищення стічних вод: досвід використання та інновацій

Подано результати досліджень використання різних типів сорбентів (природних силікатних мінералів та їх модифікованих форм, біосорбентів різної природи на основі відходів) та комплексних біотехнологій для очищення стічних вод від іонів-полутантів.

Наведено приклади досліджень природних сорбентів-мінералів та біосорбентів різного походження, їх селективність для забруднювальних речовин, акцентовано їхні переваги та недоліки. Доведено доцільність подальших пошуків нових сорбційних та біосорбційних технологій як найкращих методів очищення техногенних вод за економічними показниками та ефективністю очищення.

Описано властивості природних модифікованих сорбентів різного походження. Встановлено особливості механізмів зв'язування іонів-полутантів, зокрема важких металів, завдяки сучасним методам інфрачервоної спектроскопії, фотоелектронної спектроскопії та рентгенівської абсорбційної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, рентгенівської скануючої електронної мікроскопії. Зазначено переваги сучасних фізико-хімічних методів, зокрема рентгенівської абсорбційної спектроскопії, як потужного інструменту для оцінки механізмів зв'язування різних біоматеріалів.

Досліджено можливості валоризації органічних відходів агропромислового та інших виробництв, що відкривають перспективи широкомасштабного впровадження інноваційних комплексних технологій з використанням біосорбентів для очищення стічних вод.

Доведено ефективність комплексного поєднання сорбційних та інших технологій очищення стічних вод від забруднювальних речовин різної природи, пошук нових, дешевих та ефективних сорбційних матеріалів для оптимізування якісних показників водних об'єктів навколишнього середовища згідно з принципами сталого розвитку.

Ключові слова: силікатні та карбонатні мінерали, біосорбенти, сорбція, важкі метали, стічні води, очищення.

Mazurak O., Lysak H., Zelisko O., Hrynchyshyn N., Mazurak I. Technologies of sorption wastewater treatment: experience of use and innovation

The article presents research results on the use of various types of sorbents, including natural silicate minerals and their modified forms, as well as biosorbents based on waste, to purify wastewater from pollutant ions.

The researchers provide examples of naturally occurring mineral sorbents and biosorbents, their selectivity for pollutants, and their advantages and disadvantages. They argue that further research into new sorption and biosorption technologies is necessary as these are the most effective methods of cleaning man-made waters in terms of both economic indicators and cleaning efficiency.

The article also describes the properties of natural modified sorbents of various origins, including their binding mechanisms for pollutant ions, such as heavy metals. Modern methods of analysis, such as infrared spectroscopy (FT-IR), photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy (XAS), scanning electron microscopy (SEM), nuclear magnetic resonance (NMR) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) are used to establish these mechanisms. The article also highlights the advantages of modern physicochemical methods, particularly X-ray absorption spectroscopy, as a powerful tool for evaluating the binding mechanisms of various biomaterials.

The researchers studied the possibilities of valorizing organic waste produced by agro-industrial and other industries to develop innovative complex technologies using biosorbents for wastewater treatment. These technologies offer prospects for large-scale implementation.

The article concludes by proving the effectiveness of combining sorption and other technologies to purify wastewater from pollutants of various origins. The researchers also stress the importance of finding new, cheap, and effective

sorption materials to optimize the quality of water bodies in the environment, in accordance with the principles of sustainable development.

Key words: silicate and carbonate minerals, biosorbents, sorption, heavy metals, wastewater, purification.

Постановка проблеми. Оцінювання ефективності природних, модифікованих або штучних сорбентів розглядають через їх багатофункціональність, або ж селективність дії, а також ефективність сорбційного матеріалу стосовно певної речовини за визначених умов та механізми їх дії. Вирішення складних питань щодо регулювання та розуміння особливостей хімізму дії сорбентів, їх модифікування для покращання взаємодії з іонами-поллютантами, зокрема важкими металами, а також пошук нових недорогих екологічних матеріалів та технологій, рециклінг біомаси для створення ефективних біосорбентів та очищення стічних вод, або забруднених водних об'єктів, не втрачають своєї актуальності, особливо в умовах воєнної агресії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сорбційні технології на основі природних мінералів та їх модифікованих аналогів вважають найкращими методами очищення ґрунтів і промислових вод за показниками мінімальних економічних витрат та високої ефективності очищування [1–3]. Ще в наукових працях учених минулого століття зауважували перспективність залучення в процеси сорбційного очищення стічних вод від важких металів матеріалів з природних мінералів, що відносять до класу шаруватих силікатів, карбонатів та сорбентів органічного походження завдяки їх позитивним показникам ємності катіонного обміну [4–6]. Сьогодні науковці напрацювали інтегровані технології очищування стічних вод від важких металів, іонів амонію, нафтопродуктів та мікробіологічних забруднень адсорбційними та комбінованими методами із застосуванням природних дисперсних сорбентів, їх модифікованих аналогів, штучних іонообмінних матеріалів та біосорбентів [6–8].

Сучасні інноваційні технології молекулярної інженерії завдяки методам іммобілізації поллютантів та модифікування біосорбентних матеріалів різного походження з біомаси підвищують здатність розділення, ефективність іммобілізації токсичних іонів металів, а також покращують селективність таких сорбентів [1; 9]. Проблема очищування часто ускладнена відмінностями в показниках зв'язування для іонів важких металів різної природи та їхнім взаємним впливом.

Постановка завдання. Наше завдання – оцінити світовий досвід можливостей очищування стічних вод від забруднювальних речовин, особливо важких металів, комплексними технологіями на основі поєднання різних типів модифікованих сорбентів природного походження (біосорбентів) та розглянути механізми зв'язування поллютантів.

Виклад основного матеріалу

Сорбційні матеріали на основі природних мінералів. Адсорбенти з природних мінералів володіють високою поверхневою активністю зерен та заданими регульованими властивостями за рахунок добавок, як органічних, так і мінеральних, що надалі стимулюють утворення великої кількості дефектних поверхонь і пор різних розмірів та характеру змочування, що визначають поліфункціональність модифікованого сорбенту, його здатність до різноманітності механізмів дії (поглинання речовин, іонного обміну, комплексоутворення тощо).

Процес адсорбції у деяких природних сорбентів (кварцового піску, цеолітів, зокрема кліноптилоліту, доломіту, керамзиту, антрациту, карбонатів) проходить за катіонообмінним принципом з високою відбірковою здатністю до іонів великих розмірів, зокрема радіоактивних іонів Cs-137 та Sr-90 [3; 4].

Сорбційні особливості шаруватих силікатів. Активна поверхня шаруватих силікатів типу 2:1 (слюд) досить неоднорідна. Основу її становить базальна поверхня тетрадричних і октадричних сіток із вбудованими в них іонами меншої валентності, що створюють негативні заряди в шарі, які нейтралізуються катіонами поміж шарами (рис. 1).

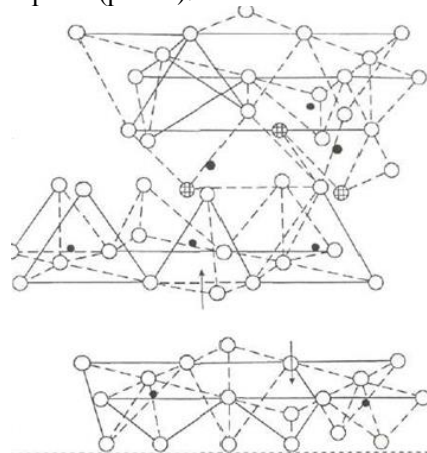


Рис. 1. Схема оксигенової сітки та обмінних катіонів у слюді: o - O^{2-} ; \bullet - Al^{3+} ; $Fe^{2+(3+)}$; Mg^{2+} ; $\cdot\cdot$ - Si^{n+} (Al); $M^+ \cdot H_2O$ - обмінні катіони; \otimes - OH

Бічні поверхні шарів із валентно ненасиченими атомами тетрадричних і октадричних сіток позитивно позначаються на характері адсорбції в слюдистих матеріалах, модифікованих слюдах мусковіту калію алюмосилікату $KH_2AlSi_3O_{12}$ й флогопіту (магнію й калію алюмосилікат $KH_2Mg_3AlSi_3O_{12}$), одержаних у результаті термохімічної обробки вихідних дрібнорозмельених мінералів [1; 5] і активованих нітратною та сульфатною кислотами.

Природні мінерали (палигорскіти, бентоніти, сапоніти) володіють тиксотропними і каталітичними властивостями, фізично адсорбуючи всією поверхнею адсорбента [1–3]. Також селективні сорбційні й каталітичні властивості до іонів Mn^{2+} та $Fe^{2+(3+)}$ мають природні мінерали і їх модифіковані аналоги – брусити, родохрозити і ксиломелани.

Дослідження свідчать про перспективність застосування сорбційних матеріалів на основі силікатних дисперсій [2], зокрема недорогого вискоєфективного сорбенту ортосилікату Ca ($\gamma - 2CaO \cdot SiO_2$ – класу складних силікатів для вилучення радіонуклідів та іонів важких металів (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) з водних розчинів).

Модифікування шаруватих силікатів (монтморилоніт) катіонними ПАР [2] дає змогу регулювати гідрофільно-гідрофобний баланс силікатної поверхні в широкому діапазоні та сприяє значному підвищенню поглинальної здатності глинистих мінералів до сполук урану, за рахунок сорбції не лише його катіонних, а й аніонних форм [3].

Перспективними є дослідження використання керамічних технологій для переробки глино- і цеолітомісних шламів з метою захоронення та безпечного зберігання відходів водоочищення радіоактивно забруднених вод від ізотопів [4].

Комплексні біотехнології очищення стічних вод. Технологія геохімічного карбонатного бар'єру [8] передбачає стадії механічного та фізико-хімічного очищення (сорбційного та реагентного) техногенних вод. У технології використано (після попереднього відстоювання) недорогий природний фільтрувальний матеріал – карбонатний щебінь різної крупності – для зв'язування іонів важких металів та інших агресивних іонів у шахтних та промислових стічних водах із значними концентраціями важких металів. Після оброблення шахтних вод кальцієм карбонатом їх токсичність для насіння рослинної продукції практично нівелюється.

Фільтрування через зернисті завантаження, що володіють каталітичними властивостями, вважається більш ефективним, однак дорогим, методом очищення стічних вод (деманганация), де поєднуються каталітичне окиснення та фізико-хімічна адсорбція [9].

Для покращання очищення стічних вод від іонів важких металів, амонію та інших токсичних компонентів застосовують комплексні, після механічного та фізико-хімічного очищення – біотехнології очищення та ремедіації з макрофітами [10–17]: біогеохімічного бар'єру з вищими водними рослинами [11], плаваючого біоплато [11], гібридних водно-болотних угідь [12–15], біологічного конвеєра відкритого типу для очищення забруднених стічних вод

(інфільтратів) полігонів ТПВ [16]. Доочищення техногенних вод на зазначених конструкціях реалізовано з використанням вищих водних рослин: рогазу вузьколистого (*Typha latifolia*), очерету звичайного (*Phragmites australis*) [11], тростяниці кострицеподібної (*Scolochloa festucacea*), стрілолиста звичайного (*Sagittaria sagittifolia*), сусака зонтичного (*Bútomus umbellátus*), куги озерної (*Schoenoplectus lacustris*), манника (*Glycéria*) [12] та інших злаків [17] тощо.

Біосорбційні технології

Вимоги до біосорбентів та їх види.

Біотехнології ефективно працюють за низьких концентрацій забруднювальних речовин, часто ускладнені іншими паралельними реакціями і вимагають попереднього активування біосорбентів для покращання їх дії [18]. Перевагами біосорбентів є високі показники адсорбційної ємності та селективності до іонів важких металів і радіонуклідів, простота експлуатації та дизайну, легкість регенерації, а також велика кількість сировини (відходів), що потребує швидкого утилізування.

Підвищення фітотоксичності важких металів унаслідок їх транслокації спонукає до поступового відновлення забруднених екосистем чистими технологіями, біосорбентами на основі продуктів рециклінгу біомаси рослинного або тваринного походження [19]. У біосорбційних процесах можуть брати участь різні мікроорганізми, зокрема бактерії, гриби, дріжджі, водорості та ціанобактерії [19–21], а також можливі варіанти комбінування сорбційних матеріалів з біомаси та мікроорганізмів [22].

Біосорбенти на основі відходів біомаси.

У науковій літературі наведено безліч досліджень використання відходів біомаси сільськогосподарських культур, які доступні у великих кількостях [20–26]: цукрова тростина, лушпиння соєвих бобів, лушпиння волоських горіхів, бавовна, лушпиння насіння та кукурудзяних качанів [23], відходи моркви, насіння ріпаку [26], листя інших рослинних культур [27] тощо. Такі відходи економічно життєздатні, вже мають своє усталене використання у виробництві кормів для тварин, органічних компостів тощо. Крім того, багато промислових відходів (харчової, фармацевтичної чи косметичної промисловості) [28] малостабільні та можуть містити мікроорганізми [29–32], що ускладнює їх використання у процесах біосорбції [33].

Альтернативними продуктами переробки біомаси є біовугілля (піроліз висушеної біомаси за відсутності кисню при відносно низьких температурах) та гідровугілля (гідротермальна карбонізація, тобто нагрівання в безкисневому середовищі за наявності субкритичної води та автогенного тиску в діапазоні 2–10 МПа). Різницю в хімічному складі цих недорогих сорбентів можна пояснити механізмами реакції, що

відбуваються під час гідротермальної карбонізації, які передбачають гідроліз, дегідратацію, декарбоксілювання, ароматизацію та повторну конденсацію [34; 35].

Методи досліджень. Для виявлення основних локацій іонного обміну на біосорбентах використовують тестування методами інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є, фотоелектронної та рентгенівської абсорбційної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, рентгенівської сканувальної електронної мікроскопії [27; 31].

Спектр (наприклад, XAS) забезпечує відомості про ступінь окислення адсорбованих металів і метал-координаційних характеристик лігандів, зокрема ідентичність зв'язку, міжатомні відстані та координаційне число. Молекулярну геометрію невідомого комплексу цим методом також визначають через порівняння з відомими модельними сполуками.

Ми встановили фізико-хімічні чинники, початковий рН, час контакту, початкову концентрацію металу, кількість біосорбенту та температуру. Для оцінювання термодинамічних параметрів біосорбції їх порівнювали з різними

кінетичними та ізотермічними моделями [27]. Завдяки методу рівноважної термодинаміки та мономолекулярного квантово-хімічного моделювання (рівняння COSMO-RS) передбачено термодинамічні характеристики, зокрема хімічні потенціали молекул у рідкому розчиннику (суміші), їх коефіцієнти активності та інші [30–32].

Механізми біосорбції. Біосорбція – це складне явище, що може передбачати саму адсорбцію (фізичну сорбцію та хемосорбцію), а також реакції комплексоутворення, секвестрації, хелатування або мікроосадження внаслідок складної структури біомаси та природи йона металу.

Розглянемо дослідження механізмів переважаних іонообмінних реакцій іонів важких металів на карбоксильні групи клітин рослинної біомаси, які проводили реакціями хімічної модифікації лігноцелюлозних матеріалів (тирси, відходів пробки та качанів кукурудзи), зокрема етерифікацією циклічними ангідритами для збільшення кількості карбоксильних груп [23; 24] (рис. 2а), або їх блокування (рис. 2б) завдяки етерифікації Фішера, тобто взаємодії біомаси з надлишком CH_3OH у розчині HCl [31].

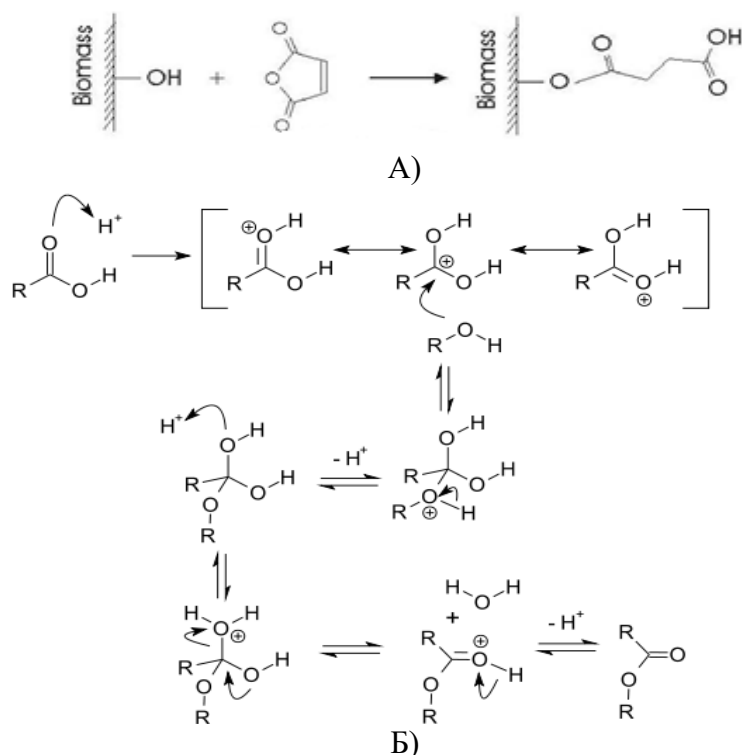


Рис. 2. Типи реакцій модифікування для оцінювання ролі карбоксильних груп у реакціях з металами: а – збільшення COOH ; б – їх блокування

Позитивними були також дослідження механізмів впливу [36] інших функціональних груп (фенольних, гідроксильних та аміногруп), зокрема індивідуальне модифікування додатковими аміногрупами гідролізованого лігніну підтвердили посилення його адсорбційної активності щодо іонів $\text{Cu}(2+)$ та $\text{Cr}(3+)$.

Унаслідок досліджень підтверджено іонообмінний механізм біосорбції лігніну між іонами металів та аміногрупами на поверхні біомаси [23; 24].

Дослідження відповідних мономерів і прищеплення функціональних груп на поверхню вуглецю підтверджують підвищення їх

адсорбуючої здатності. Модифіковані карбоксилатом матеріали можуть збільшувати вміст карбоксилатних груп і негативних зарядів і змінювати їхні фізико-хімічні властивості, посилюючи електростатичну адсорбцію катіонних забруднень.

Висновки. Лімітуючими реакціями, що відбуваються на поверхні сорбентів (біосорбентів), у процесі хімічної (фізико-хімічної) сорбції іонів металів є іоннообмінні та /або реакції комплексоутворення.

Сприятливої селективності біосорбентів можна досягнути поєднанням експериментальних і теоретичних уявлень про біосорбцію, оптимізацією умов середовища, вивченням хімізму та природи центрів зв'язування поллютантів у сорбентах різної природи. Покращанню характеристик сорбційної взаємодії та ефективності процесів за їх особливостей і специфіки механізмів іммобілізації іонів сприяє модифікування матриці поверхні сорбенту. Використання природних модифікованих сорбентів та біосорбентів для значного зниження концентрації іонів металів у промислових стоках є перспективною альтернативою, яку можна використовувати у великих масштабах. Водночас вирішується проблема валоризації біомаси відходів, а також відновлення за потреби утриманих іонів металів для повторного використання в різних технологічних процесах.

Бібліографічний список

- Сакалова Г. В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів: дис. ... докт. техн. наук. Львів, 2016. 329 с.
- Павленко В. М., Тобілко В. Ю. Очищення водного середовища від важких металів з використанням сорбційних матеріалів на основі силікатних дисперсій: Алеку Руссо (БГУ, Молдова). 2020. Вип. 3. С. 26–30.
- Хоменко В. Ефективні засоби очищення навколишнього середовища від шкідливого забруднення, в тому числі радіоактивного, з використанням природних сорбентів родовищ України. 2013. URL: http://marko-ta-harko.io.ua/.../villen_homenko_efektivni_zasobi_och_ishchenn (дата звернення: 10.06.2023).
- Тобілко В. Ю. Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01. Київ, 2016. 184 с.
- Zasidko I. et al. Complex technology of sewage purification from heavy-metal ions by natural adsorbents and utilization of sewage sludge. *Journal of Ecological Engineering*. 2019. No 20 (5). P. 209–216.
- Fei Y., Hang Hu. Y. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater.

A comprehensive review. *Chemosphere*. 2023. Vol. 335. P. 139.

7. Bharath G. et al. Development of adsorption and electrosorption techniques for removal of organic and inorganic pollutants from wastewater using novel magnetite/porous graphene-based nanocomposites. *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 188, 29. P. 206–218.

8. Mazurak O., Solovodzinska I., Mazurak A., Grynychshyn N. Reagent removal of heavy metals from waters of coal mines and spoil tips of the Lviv-Volyn industrial mine region. *Journal of Ecological Engineering*. 2019. Vol. 20, iss. 8. P. 50–59.

9. Niksirat M. Removal of Mn from aqueous solutions, by activated carbon obtained from tire residuals. *SN Appl. Sci*. 2019. No 1. P. 782.

10. Omenesa Idris M. et al. Introduction of adsorption techniques for heavy metals remediation. Chapter 1. *Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals from Wastewater*, 2023. P. 1–18.

11. Calheiros C. S., Rangel A. O., Castro P. M. Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typha latifolia* and *Phragmites australis*. *Bioresour. Technol.* 2009. No 100 (13). P. 3205–3213.

12. Marzec M. et al. The efficiency and reliability of pollutant removal in a hybrid constructed wetland with common reed, manna grass, and Virginia mallow. *Water*. 2018. No 10 (10). P. 1445.

13. Józwiakowski K. et al. Technological reliability of pollutant removal in different seasons in one-stage constructed wetland system with horizontal flow operating in the moderate climate. *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 238. P. 116439

14. Barco A., Bona S., Borin M. Plant species for floating treatment wetlands: a decade of experiments in North Italy. *Sc. Tot. Environ. Times*. 751. P. 141–666.

15. Micek A. et al. Technological reliability and efficiency of wastewater treatment in two hybrid constructed wetlands in the Roztocze National Park (Poland). *Water*. 2020. No 12 (12). P. 3435.

16. Malovanyy M. et al. The perspective of using the «open biological conveyor» method for purifying landfill filtrates. *Environmental Nanotechnology. Monitoring & Management*. 2021. Vol. 16. P. 100611.

17. Kurniawan B. et al. Macrophytes as wastewater treatment agents: nutrient uptake and potential of produced biomass utilization toward circular economy initiatives. *Sci. Total Environ*. 2021. No 790. P. 148219.

18. Keng, Pei Sin et al. Removal of Hazardous Heavy Metals From Aqueous Environment by Low-Cost Adsorption Materials. *Civil and Environmental Engineering Faculty Publications*. 2014. URL: http://https://engagedscholarship.csuohio.edu/encee_facpu

19. b/100/Abdi O., Kazemi M. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. No 6 (5). P. 1386–1399.
20. Kumar B. et al. Biosorbents for heavy metal removal: Chapter 18. *Microbial Ecology of Wastewater Treatment Plants*. 2021. P. 377–394.
21. Ghosh T. et al. Biosorption of heavy metal by bacteria for sustainable crop production. *Materials Today: Proceedings: Elsevier*. 2022. Vol. 51 (1). P. 465–469.
22. Saravanan A. et al. Mixed biosorbent of agro waste and bacterial biomass for the separation of Pb(II) ions from water system. *Chemosphere*. 2021. No 277. P. 130236.
23. Clave E. et al. Crude and modified corncobs as complexing agents for water decontamination. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 91. P. 820–826.
24. Chubar N. et al. Heavy metal biosorption on cork biomass: effect of the pretreatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. Vol. 238. P. 51–58.
25. Yong Wu et al. Efficiency and mechanism in preparation and heavy metal cation/anion adsorption of amphoteric adsorbents modified from various plant straws: *Science of the Total Environment*. 2023. Vol. 884. P. 163887.
26. Arsenie T. et al. Evaluation of the Adsorptive Performances of Rapeseed Waste in the Removal of Toxic Metal Ions in Aqueous Media: *Water*. Switzerland. 2022. № 14 (24). P. 4108.
27. Rouibah K. et al. Biosorption of zinc (II) from synthetic wastewater by using *Inula Viscosa* leaves as a low-cost biosorbent: Experimental and molecular modeling studies: *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 326, Part A. 15. 116742.
28. Barbulova A., Colucci. G., Apone. F. New Trends in Cosmetics: By-Products of Plant Origin and Their Potential Use as Cosmetic Active Ingredients. *Cosmetics*. 2015. Vol. 2. P. 82–92.
29. Abbas S. Z. et al. A review on mechanism and future perspectives of cadmium-resistant bacteria: *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2017. Vol. 15 (1). P. 243–262.
30. Arjomandzadegan M. et al. Efficacy evaluation and kinetic study of biosorption of nickel and zinc by bacteria isolated from stressed conditions in a bubble column. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*. 2014. Vol. 7, Supplement 1. P. 194–198.
31. Hong Yu. et al. Innovative use of silvichemical biomass and its derivatives for heavy metal sorption from wastewater: *Int. J. Environment and Pollution*. 2008. Vol. 34, No 1/2/3/4. P. 427–450.
32. Ferrarini F. et al. «An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models». *AIChE Journal*. 2018. No 64 (9). P. 3443–3455.
33. Abbas S.Z. et al. Isolation, identification, characterization, and evaluation of cadmium removal capacity of *Enterobacter* species: *JBasicMicrob*. 2014. Vol. 54. Iss. 12. P. 1279–1287.
34. Qin H. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental. Pollut.* 2020. No 258. 113777 p.
35. Chen Y. et al. Adsorption of lead ions and methylene blue on acrylate-modified hydrochars: *Bioresource Technology*. 2023. Vol. 379. P. 129067.
36. Fang J. et al. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. Vol. 57, 25. P. 15–21.

Стаття надійшла 02.07.2023