

УДК 661.728+66.081+547.97+544.723

**ГАЛИШ В. В.^{1,2}, доцент; ТРУС І. М.¹, доцент;
РАДОВЕНЧИК В. М.¹, професор; ГОМЕЛЯ М. Д.¹, професор
1 - Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
2 – Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, Національної академії наук України**

БІОСОРБЕНТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД

Біосорбція - перспективна технологія видалення різних забруднювачів з промислових стічних вод, яка полягає у використанні вторинної рослинної сировини (наприклад, відходів агропромислового комплексу) для вирішення проблем забруднення навколишнього середовища. Метою даного дослідження є оцінка потенціалу шкаралуп горіхів як біосорбенту, дослідження впливу лужного модифікування шкаралуп на їх властивості та дослідження застосування відпрацьованих біосорбентів як добавок в складі цементу. В роботі досліджено вплив фракційного складу вихідного матеріалу на його сорбційну здатність, а також вплив процесу модифікування шкаралуп горіху лужним розчином на властивості одержаних біосорбентів. Вихід кінцевих продуктів визначали гравіметричним методом як відношення маси продукту до маси вихідної сировини. Сорбційну здатність вивчили із застосуванням модельних розчинів. Концентрацію розчинів гідроксиду натрію визначали методом титруванням, а катіонного барвника - спектрофотометричним способом. Метиленовий синій використовували як тестовий барвник. Дослідження показали, що фракційний склад матеріалу в значній мірі визначає його сорбційні властивості. Зменшення розміру частинок шкаралупи горіхів призводить до збільшення ефективності сорбції метиленового синього з 17,2% для фракції з розмірами 1,5-2,0 мм до 39,2% для фракції з розмірами 0,5-1,0 мм. Статична обмінна здатність збільшується в середньому на 30% для кожної наступної фракції. Для поліпшення сорбційних властивостей вихідного матеріалу поряд із подрібненням доцільно застосовувати хімічне модифікування. В роботі було застосовано спосіб лужного модифікування, яке супроводжується частковим руйнування ароматичної складової сировини, низькомолекулярних полісахаридів, видаленням екстрактивних речовин різної природи, що призводить до утворення більш пористої структури. Максимальна ефективність сорбції метиленового синього (80%) відповідає біосорбенту, що отримано з шкаралуп горіхів (фракційний склад 0,5-1,0 мм) модифікуванням 5% розчином NaOH протягом 180 хв за температури 100 °С. Лужна обробка значно покращує адсорбційну здатність біосорбенту до катіонного барвника порівняно з вихідним матеріалом. Сорбційну здатність шкаралуп горіхів та біосорбенту на їх основі вивчали як функцію від рН водного розчину барвника та тривалості контакту. Встановлено, що рН водного розчину має суттєвий вплив на сорбцію барвника і максимальне значення досягається за значення рН 6. Це пов'язано з електрокінетичними властивостями поверхні лігноцелюлозних матеріалів – здатністю змінювати заряд в залежності від рН (позитивне в кислому середовищі, негативне в нейтральному та лужному), що обумовлено наявністю різних функціональних груп. Дослідження кінетики показало, що максимальна швидкість поглинання метиленового синього відповідає першим 30 хв контакту. Сорбційна рівновага досягається протягом 240 хв контакту. Кінетику сорбції вивчали також із застосуванням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку, а також дифузійної моделі. Кінетична модель псевдо-другого порядку ($R^2 = 0,99$) найкраще описує кінетику поглинання катіонного барвника і свідчить про те, що фіксація метиленового синього на поверхні біосорбенту відбувається за рахунок різних механізмів. Проблема подальшого використання відпрацьованих сорбційних матеріалів є не менш важливою, ніж ефективність сорбентів при створенні ефективної інтегрованої технології очищення води. Відпрацьований біосорбент використовували як добавку до складу цементу типу І/500. Застосування рослинного матеріалу у кількості 5% не призводить до суттєвого погіршення фізико-механічних показників цементу. Це свідчить про перспективність такого підходу в утилізації відпрацьованих сорбентів. В подальших дослідженнях планується дослідити різні варіанти модифікування рослинних матеріалів для одержання вискоелективних біосорбентів багатфункціонального призначення для вирішення проблем навколишнього середовища.

Ключові слова: біосорбент, шкаралупи горіхів, видалення, ефективність, утилізація.

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2021.241049

© Галиш В. В., Трус І. М., Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., 2021.

Постановка проблеми. Швидкий розвиток науки і техніки призводить до посилення шкідливого впливу на навколишнє середовище. Іони важких металів та синтетичні барвники, що надходять з недостатньо очищеними стічними водами, викликають неприємний запах води, а також негативно впливають на здоров'я людей [1]. Тому видалення барвників та іонів важких металів з промислової води є важливим завданням у технологіях очищення води.

Аналіз попередніх досліджень. Для видалення забруднюючих речовин з промислових стічних вод використовують фізико-хімічні та електрохімічні методи, такі як коагуляція та реагентне осадження, іонний обмін, електроліз, мембранна фільтрація та інші [2]. Основними недоліками даних методів є велике споживання реагентів, утворення шкідливих осадів, складність застосування, високі експлуатаційні витрати та енергоспоживання тощо.

При виборі сорбенту необхідно враховувати різні параметри: вартість, ефективність, доступність, екологічна безпека утилізації відпрацьованих сорбентів. З економічної точки зору для цього доцільно залучати «зелені технології». Цей підхід може бути забезпечений використанням відходів переробки рослинних матеріалів – відходи або побічні продукти агропромислового комплексу [3].

Щорічно у світі утворюються мільйони тонн рослинних відходів та побічних продуктів сільського господарства та харчової промисловості. Лише незначна частина таких відходів надалі використовується для сільського господарства. Найпоширенішим способом їх утилізації є спалювання, це призводить до забруднення навколишнього середовища та втрат сировини для виробництва нових продуктів. Тому існує потреба у розробці нових ефективних методів утилізації рослинних відходів. За останні роки вчені провели велику роботу з вивчення застосування різних рослинних матеріалів в якості сорбентів [4]. Рослинна сировина містить органічні сполуки різних хімічних класів, а також неорганічні речовини, що визначають можливості її використання в сорбційних технологіях. Однак у нативному вигляді такі матеріали характеризуються низькою поглинальною здатністю завдяки високій щільності, низькофібрильованій структурі та невисокому вмісту доступних функціональних груп. Для підвищення сорбційної здатності рослинних матеріалів можна проводити їх хімічне модифікування з використанням різних реагентів, що дозволяє надати їм нові властивості за рахунок зміни питомої площі поверхні та збільшення активних функціональних груп [5].

Одним із методів, який дозволить отримати ефективні багатоцільові біосорбенти, може бути лужна обробка рослинних відходів. У цьому випадку відбувається часткове руйнування лігніну, низькомолекулярних полісахаридів, виділення екстрактивних речовин різної природи, що призводить до утворення більш пористої структури [6].

Проблема подальшого використання відпрацьованих сорбційних матеріалів є не менш важливою, ніж ефективність сорбентів при створенні ефективної інтегрованої технології очищення води. Наші попередні дослідження показали, що відпрацьовані біосорбенти можна ефективно утилізувати у складі будівельних сумішей [7].

Метою статті є оцінка потенціалу шкаралуп горіхів як біосорбенту, дослідження впливу лужного модифікування шкаралуп на їх властивості та дослідження застосування відпрацьованих біосорбентів як добавок в складі цементу.

Методика роботи. Як сировину використовували шкаралупи горіхів з наступним хімічним складом: целюлоза - 41,2%; лігнін - 37,5%; смоли, жири, воски - 5,2%; мінеральні компоненти - 2,3%. Подрібнений матеріал фракціонували і в дослідженнях використовували три фракції: фракцію А (0,5-1,0 мм), фракцію Б (1,0-1,5 мм) та фракцію В (1,5-2,0 мм).

Модифікування вихідної сировини проводили обробкою шкаралуп горіхів лужним розчином при наступних параметрах процесу: концентрація NaOH – 5 %; співвідношення тверда речовина:рідина - 1:5; температура – 100 °С; час – 60–180 хв. В кінці лужної обробки зразки біосорбентів фільтрували 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.

Дослідження статичної обмінної здатності матеріалів визначали як кількість Na^+ , адсорбованого з 0,1 N розчину NaOH протягом 24 год. Вплив рН на перебіг сорбції вивчали із застосуванням катіонного барвника при таких параметрах процесу: кількість сорбенту - 0,2 г, об'єм розчину метиленового синього з концентрацією 100 мг/дм³ - 50 мл. Для зміни рН розчину використовували розчини 0,1 N HCl та 0,1 N NaOH. Кінетичні дослідження проводили із застосуванням 0,2 г біосорбентів та 50 мл метиленового синього (концентрація 100 мг/дм³), а сорбційні експерименти тривали протягом 8 годин. Кінетику сорбції вивчали із застосуванням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку, а також дифузійної моделі.

Відпрацьований біосорбент використовували як добавку в складі цементу. Готували цемент типу I/500 з наступним мінералогічним складом, мас. %: C3S - 57,10, C2S - 21,27, C3A - 6,87, C4AF - 12,19. Всі компоненти змішували в кульовому млині протягом 20 хв. Фізико-механічні властивості зразків цементу вивчали відповідно до стандартної методики [8].

Виклад основного матеріалу. Дослідження сорбційних властивостей (ефективності видалення метиленового синього з водного розчину та статичної обмінної здатності за Na^+ вихідного матеріалу різного фракційного складу) представлено на рис. 1. Результати дослідження показали, що фракційний склад

матеріалу суттєво впливає на його поглинаючі властивості. Зменшення розміру частинок шкаралупи горіхів призводить до збільшення ефективності сорбції метиленового синього з 17,2% для фракції В з розмірами 1,5-2,0 мм до 39,2% для фракції А з розмірами 0,5-1,0 мм. Статична обмінна здатність збільшується в середньому на 30% для кожної наступної фракції.

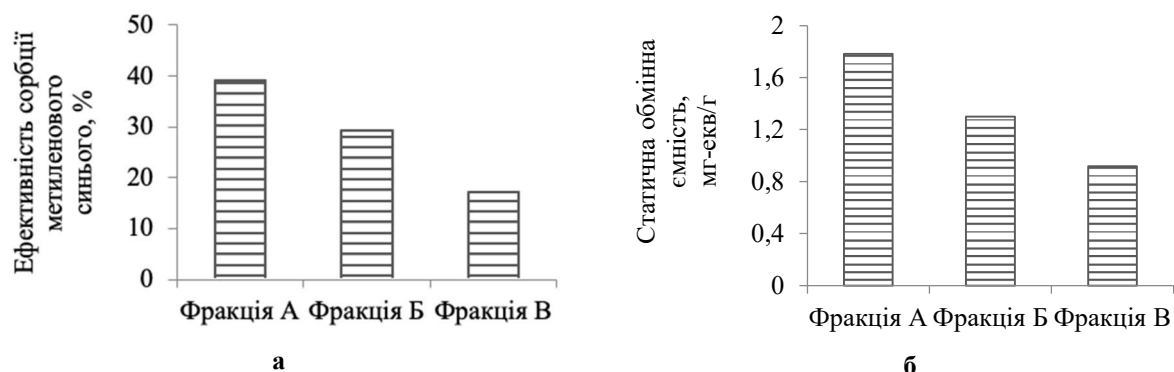
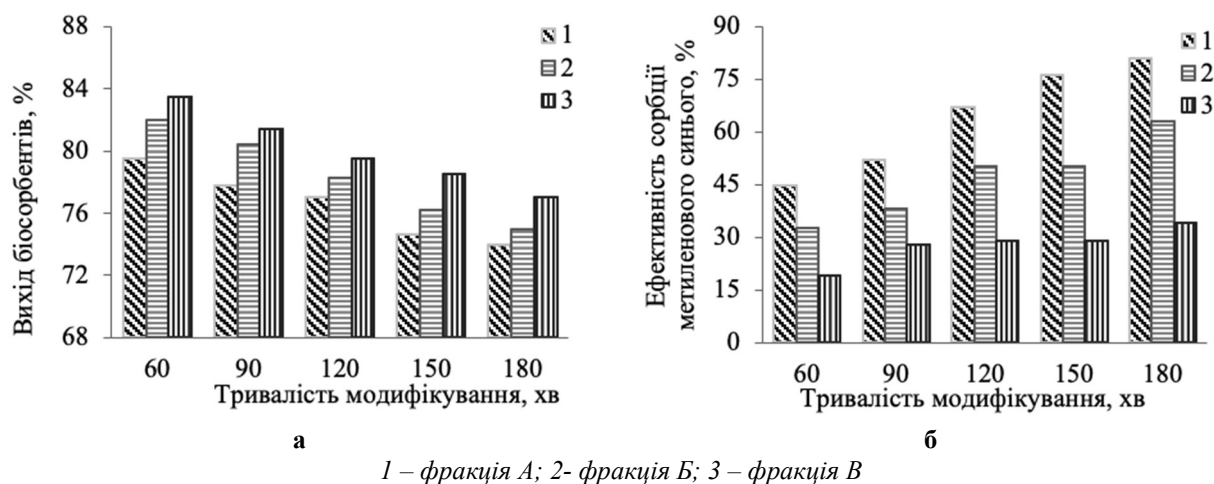


Рис. 1 – Залежність ефективності видалення метиленового синього (а) та статичної обмінної здатності Na^+ (б) від фракційного складу вихідного матеріалу

Для поліпшення сорбційних властивостей вихідного матеріалу поряд із подрібненням доцільно застосовувати хімічне модифікування. В результаті процесу лужного модифікування шкаралуп горіхів з різним фракційним складом були отримані порошкоподібні лігноцелюлозні біосорбенти, вихід та сорбційні властивості яких показані на рис. 2.

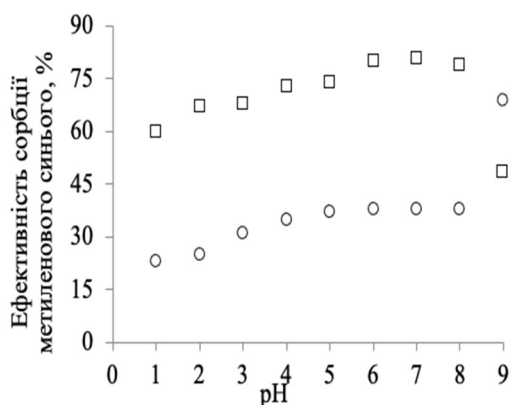


1 – фракція А; 2- фракція Б; 3 – фракція В
Рис. 2 – Вплив тривалості модифікування на вихід біосорбентів (а) та їх сорбційні властивості щодо метиленового синього (б)

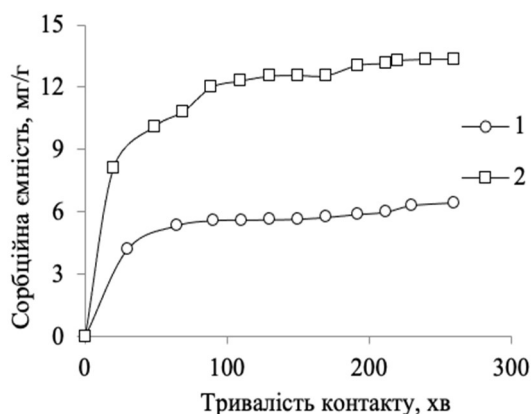
Результати експериментів показують, що тривалість модифікування суттєво впливає на вихід біосорбентів (рис. 2а), а також на їх сорбційні властивості (рис. 2б). Збільшення часу від 60 до 180 хв сприяє зменшенню виходу сорбційних матеріалів. Це може відбуватися через видалення з рослинної сировини частини ароматичних речовин, низькомолекулярних полісахаридів, водорозчинних речовин, таких як крохмаль, пектини, неорганічні солі, дубильні речовини та інші речовини, в результаті чого утворюється більш пориста структура. Ефективність сорбції катіонного барвника покращується до 2 разів із збільшенням часу модифікування біосорбентів. Сорбція метиленового синього на лігноцелюлозних біосорбентах відбувається як за рахунок фізичної, так і хімічної адсорбції через наявність різних функціональних груп лігніну, целюлози та геміцелюлоз. Максимальною сорбційною здатністю характеризується зразок біосорбенту, отриманий шляхом модифікування фракції А шкаралуп горіху протягом 180 хв.

Вплив рН на ефективність сорбції досліджували на біосорбенті, отриманому модифікуванням шкаралуп горіхів лужним розчином протягом 180 хв у порівнянні з вихідним матеріалом (рис. 3). Збільшення рН розчинів метиленового синього посилює сорбцію катіонного барвника для вихідного матеріалу та модифікованого біосорбенту. Цей факт можна пояснити явищем того, що поверхня лігноцелюлозних матеріалів стає негативно зарядженою із збільшенням рН через депротонування карбонільних груп низькомолекулярних полісахаридів та екстрактивних речовин [9]. Як видно з рис. 3, максимальна сорбція була досягнута при рН 6.

Дослідження кінетики сорбції барвника на вихідній шкаралупі горіхів та біосорбенті засвідчило, що максимальна швидкість сорбції, досягнута протягом перших 30 хвилин контакту (рис. 4).



1 - шкаралупи горіхів; 2 - біосорбент

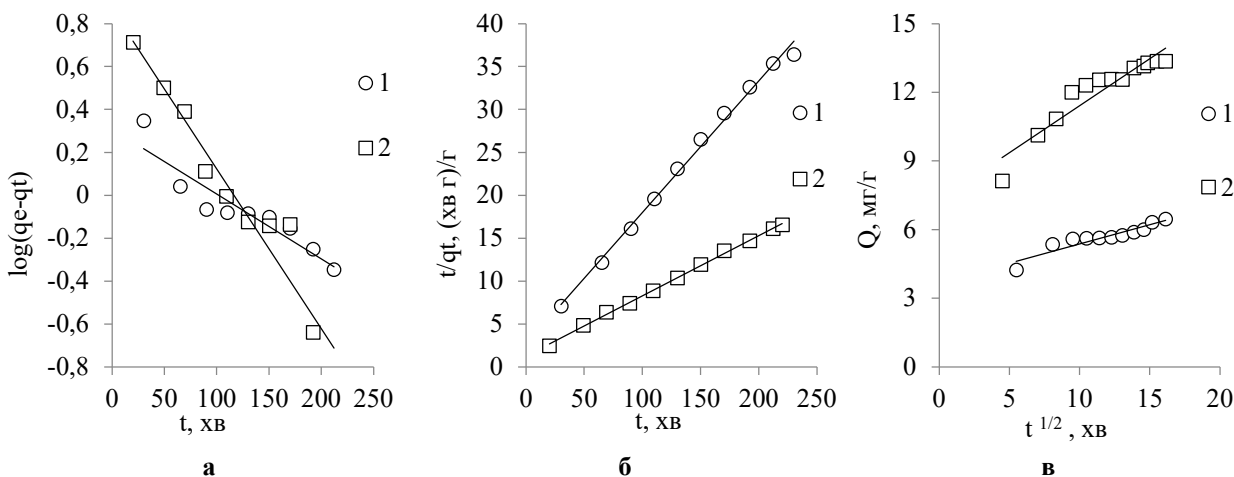


1 - шкаралупи горіхів; 2 - біосорбент

Рис. 3 – Вплив рН розчину барвника на ефективність видалення метиленового синього

Рис. 4 – Сорбція барвника як функція часу

У випадку біосорбенту концентрація метиленового синього зменшилася більш ніж наполовину порівняно з шкаралупою горіхів. Наступне зниження концентрації відбувається повільніше і повна сорбційна рівновага досягається протягом 240 хвилин. Кінетичні моделі сорбції барвника на шкаралупах горіхів та біосорбенті представлені на рис. 5, а рохраховані значення коефіцієнтів цих моделей в табл. 1.



1 - шкаралупи горіхів; 2 - біосорбент

Рис. 5 – Кінетичні моделі псевдо-першого порядку (а), псевдо-другого порядку (б) та дифузійна (в) сорбції катіонного барвника

Таблиця 1 - Параметри кінетичних моделей адсорбції метиленового синього

Тип моделі	Параметри	Зразок	
		Шкаралупи горіхів	Біосорбент
-	$Q_{\text{експ}}$, мг/г	6,5	13,3
Псевдо-першого порядку	k_1 , хв ⁻¹	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$
	q_p , мг/г	2,0	7,3
	R^2	0,8678	0,9429
Псевдо-другого порядку	k_2 , мг/г хв	$8,72 \cdot 10^{-3}$	$4,36 \cdot 10^{-3}$
	q_p , мг/г	6,5	14,2
	R^2	0,9948	0,9987
Дифузійна	k_2 , мг/г хв мг ^{1/2}	0,1682	0,4104
	C	3,7	7,3
	R^2	0,8734	0,8932

Отримані дані вказують на те, що кінетична модель псевдо-першого порядку не підходить для опису сорбції, оскільки значення розрахованої сорбційної ємності (q_p) не відповідають експериментальним значенням ($Q_{\text{експ}}$). У той же час R^2 моделей псевдо-другого порядку перевищує 0,99, що вказує на їх придатність для опису процесів адсорбції барвника. Низьке значення R^2 для дифузійної моделі свідчить про те, що адсорбція катіонного барвника на матеріалах є складним процесом, що включає адсорбцію метиленового синього на поверхні та його дифузію всередину матеріалів.

Для створення економічно доцільної технології сорбції оцінювали вплив відпрацьованих біосорбентів (шкаралупи горіхів, оброблених NaOH протягом 180 хв) як добавок до складу цементу. Результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості цементу

Вміст біосорбенту, %	Властивості					
	Нормальна густина, %	Час тверднення, хв		Міцність на стиск, %		Коефіцієнт водовідділення, %
		Початок	Кінець	У віці 2 діб	У віці 28 діб	
-	25	74	148	100	100	4
3	26	20	210	78	95	2
5	26,5	18	220	75	90	1.9

У кількості 5 % шкаралупа горіхів не чинить помітного впливу на нормальну щільність цементу. Водночас така добавка значно прискорює початок затвердіння і уповільнює кінець затвердіння. Також додавання рослинного матеріалу має більший вплив на ранню міцність (міцність зразків у віці 2 днів зменшується на 22 %), ніж на пізню міцність (міцність зразків у віці 28 днів зменшується на 9 %). Швидке затвердіння на початку процесу свідчить про хорошу зв'язуючу здатність лігноцелюлозного матеріалу. Разом з тим, досліджена добавка зменшує відділення води майже на 48 % завдяки своїм хорошим гідрофільним властивостям.

Отримані дані дають підставу стверджувати, що відпрацьовані сорбенти можуть бути ефективно утилізовані у складі цементу.

Висновки. Модифіковані шкаралупи горіхів мають високу сорбційну здатність та простоту утилізації. Встановлено, що обробка лугом призводить до підвищення сорбційних властивостей шкаралуп горіхів при сорбції метиленового синього до 2 разів. Поглинання метиленового синього з водного розчину матеріалами рослинного походження в значній мірі залежить від рН. Максимальне видалення барвника було досягнуто при рН 6. Кінетика сорбції описується моделлю псевдо-другого порядку. Дослідження також показали, що додавання до цементу відпрацьованого сорбенту активізує затвердіння мінералів, що призводить до прискорення початку затвердіння; міцність цементу зменшується незначно. Добавки мало впливають на властивості цементу, що дозволяє рекомендувати його для використання в будівельній галузі.

Перспективи подальших досліджень. В подальших дослідженнях планується дослідити різні варіанти модифікування рослинних матеріалів для одержання високоефективних біосорбентів багатofункціонального призначення для вирішення проблем навколишнього середовища.

Список використаної літератури

1. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patloll A.K., Sutton D.J. Heavy metals toxicity and the environment // Exp. Suppl, 2012. № 101. P. 133-164.
2. Khulbe K.C., Matsuura T. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques // Appl. Water. Sci, 2018. № 8. P. 19.
3. Halys V., Trembus I., Deykun I., Ostapenko A., Nikolaichuk A., Ilnitska G. Development of effective technique for the disposal of the Prunus Armeniaca seed shells // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2018. №1(10). P. 4–9.
4. Bsoul A.A., Zeatoun L., Abdelhay A., Chiha M. Adsorption of copper ions from water by different types of natural seed materials // Desalination and Water Treatment, 2014. № 52. P. 5876–5882.
5. Mahmood Z., Zahra S., Iqbal M., Raza M.A., Nasir S. Comparative study of natural and modified biomass of Sargassum sp. for removal of Cd²⁺ and Zn²⁺ from wastewater, Applied Water Science, 2017. № 7. P. 3469–3481.
6. Jain S.N., Gogate P.R. NaOH-treated dead leaves of Ficus racemosa as an efficient biosorbent for Acid Blue 25 removal // Int. J. Environ. Sci. Technol, 2017. № 14. P. 531–542.
7. Halys V., Trus I., Nikolaichuk A., Skiba M., Radovenchuk I., Deykun I., Vorobyova V., Vasylenko I., Sirenko L. Spent Biosorbents as Additives in Cement Production // J. Ecol. Eng, 2020. № 21(2). P. 131–138.
8. Trus I.M., Fleisher H.Y., Tokarchuk V.V., Gomelya M.D., Vorobyova V.I. Utilization of the residues obtained during the process of purification of mineral mine water as a component of binding materials // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2017 № 6. P. 104-109.
9. Olivella M.A., Fiol N., de la Torre F., Poch J., Villaescusa I. A mechanistic approach to methylene blue sorption on two vegetable wastes: cork bark and grape stalks // Bioresources, 2012. № 7(3). P. 3340–3354.

Надійшла до редакції 30.04.2021

Halys V. V., Trus I. M., Radovenchuk V. M., Gomelya M. D.

BIOSORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT

Biosorption is a promising technology for removing various pollutants from industrial wastewater, which consists in the use of secondary plant raw materials (e.g., agro-industrial waste) to solve environmental pollution problems. The purpose of this study is to evaluate the potential of nut shells as a biosorbent, to study the effect of alkaline modification of shells on their properties and to study the use of spent biosorbents as additives in cement. The influence of the fractional composition of the initial material on its sorption capacity and the influence of the modification of shells with alkaline solution on the properties of the obtained biosorbents are investigated. The yield of the final products was determined gravimetrically as the ratio of the mass of the product to the mass of the raw material. The sorption capacity was studied using model solutions. The concentration of sodium hydroxide solutions was determined by titration, and the cationic dye by spectrophotometric method. Methylene blue was used as a test dye. The studies have shown that the fractional composition of the material largely determines its sorption properties. Reducing the particle size of the nut shells leads to an increase in the sorption efficiency of methylene blue from 17.2% for the fraction with a size of 1.5-2.0 mm to 39.2% for the fraction with a size of 0.5-1.0 mm. The static exchange capacity increases by an average of 30 % for each subsequent fraction. To improve the sorption properties of the initial material, along with grinding, it is advisable to use chemical modification. The method of alkaline modification was used, which is accompanied by partial destruction of the aromatic component of raw materials and low molecular weight polysaccharides and by removal of extractives of different nature, which leads to the formation of a more porous structure. The maximum sorption efficiency of methylene blue (80 %) corresponds to the biosorbent obtained from nut shells (fractional composition 0.5-1.0 mm) by modifying with 5 % NaOH solution for 180 min at a temperature of 100 °C. Alkaline treatment significantly improves the adsorption capacity of the biosorbent to the cationic dye compared to the initial material. The sorption capacity of nut shells and biosorbent based on shells was

studied as a function of pH of aqueous dye solution and duration of contact. It was found that pH of the aqueous solution had a significant effect on the sorption of the dye and the maximum value was reached at pH 6. This is due to the electrokinetic properties of the surface of lignocellulosic materials - the ability to change charge depending on pH (positive in acidic, negative in neutral and alkaline), due to the presence of different functional groups. The study of kinetics showed that the maximum rate of absorption of methylene blue corresponded to the first 30 minutes of contact. Sorption equilibrium is achieved within 240 minutes of contact. Sorption kinetics was also studied using pseudo-first and pseudo-second order models, as well as a diffusion model. The pseudo-second order kinetic model ($R^2 = 0.99$) best describes the absorption kinetics of the cationic dye and suggests that the fixation of methylene blue on the surface of the biosorbent occurs due to various mechanisms. The problem of further use of spent sorption materials is no less important than the efficiency of sorbents in creating an effective integrated water treatment technology. Spent biosorbent was used as an additive to the composition of cement type I/500. The use of plant material in the amount of 5% will not lead to a significant deterioration of the physical and mechanical properties of cement. This indicates the prospects of such an approach in the utilization of spent sorbents. In further research, it is planned to investigate various modification options for plant materials for obtaining highly effective biosorbents of multipurpose function for the solution of environmental problems.

Keywords: biosorbent, nut shells, removal, efficiency, utilization.

References

1. Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patloll, A.K., Sutton, D.J. (2012), "Heavy metals toxicity and the environment", *Exp. Suppl.*, no 101, pp.133-164.
2. Khulbe, K.C., Matsuura, T. (2018), "Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques", *Appl. Water. Sci.*, no 8, pp. 19.
3. Halysh, V., Trembus, I., Deykun, I., Ostapenko, A., Nikolaichuk, A., Ilnitska, G. (2018), Development of effective technique for the disposal of the Prunus Armeniaca seed shells, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. no 1(10), pp. 4-9.
4. Bsoul, A.A., Zeatoun, L., Abdelhay, A., Chiha, M. (2014), "Adsorption of copper ions from water by different types of natural seed materials", *Desalination and Water Treatment*, no 52, pp.5876-5882.
5. Mahmood, Z., Zahra, S., Iqbal, M., Raza, M.A., Nasir, S. (2017), "Comparative study of natural and modified biomass of Sargassum sp. for removal of Cd²⁺ and Zn²⁺ from wastewater", *Applied Water Science*, no 7, pp.3469-3481.
6. Jain, S.N., Gogate, P.R. (2017), "NaOH-treated dead leaves of Ficus racemosa as an efficient biosorbent for Acid Blue 25 removal", *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, no 14, pp.531-542.
7. Halysh, V., Trus, I., Nikolaichuk, A., Skiba, M., Radovenchuk, I., Deykun, I., Vorobyova, V., Vasylenko, I., Sirenko, L. (2017), "Spent Biosorbents as Additives in Cement Production", *J. Ecol. Eng.* no 21 (2), pp.131-138.
8. Trus, I.M., Fleisher, H.Y., Tokarchuk, V.V., Gomelya, M.D., Vorobyova, V.I. Utilization of the residues obtained during the process of purification of mineral mine water as a component of binding materials", *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, no 6, pp.104-109.
9. Olivella, M.A., Fiol, N., de la Torre, F., Poch, J., Villaescusa, I. (2012), "A mechanistic approach to methylene blue sorption on two vegetable wastes: cork bark and grape stalks", *Bioresources*, no 7 (3), pp.3340-3354.