

УДК 63.502: 504.57

DOI <https://doi.org/10.32851/2226-0099.2022.125.33>

ДЕТОКСИКАЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТІ ЗАСТОСУВАННЯМ МОДИФІКОВАНОГО БІОВУГІЛЛЯ З РИСОВОГО ЛУШПИННЯ

Хохлов А.В. – к.т.н.,

с.н.с.,

Інститут сорбції та проблем ендоекології

Національної академії наук України

Гомеля М.Д. – д.т.н., професор,

завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів,

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Хохлова Л.Й. – к.т.н.,

с.н.с.,

Інститут сорбції та проблем ендоекології

Національної академії наук України

У статті висвітлено результати дослідження фізико-хімічних, сорбційних та детоксикувальних властивостей екосорбенту на основі хімічно модифікованого біовугілля з рисового лушпиння. Залучення нових видів відтворюваної сировини, зокрема сільськогосподарських відходів, з метою отримання сорбентів для детоксикації важких металів у ґрунтах актуальне як у науковому, так і практичному відношенні.

Встановлено особливості отримання сірковмісного вуглецевого екосорбенту для міцного зв'язування важких металів (Cd (II), Cu(II) іони) та їх детоксикацію в ґрунтах. Запропоновані спосіб одержання сірковмісного біовуглецевого екосорбенту з рисового лушпиння одностадійним піролізом сировини разом із сірковмісними реагентами при температурі 350–400°C. В результаті утворюється модифіковане сіркою біовугілля. В якості модифікатора використовували тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Отриманий екосорбент має термостійкість і механічну міцність. Сірковмісний біовуглецевий сорбент (біовуглець) має здатність міцно зв'язувати іони Cd (II) і Cu (II) з поверхнею сорбенту у нерозчинній сульфідній формі, що знешкоджує їх у водних і ґрунтових середовищах. На поверхні сірковмісного вуглецевого сорбенту присутні сульфідні, гідрosuльфідні групи та утворення C-S-C-груп на ненасичених центрах решітки. Утворення в сорбційному матеріалі груп такого типу визначає його специфічність по відношенню до цілого ряду елементів, схильних до утворення на поверхні та в порах отриманого сірковмісного сорбенту малорозчинних сульфідів токсичних важких металів.

Встановлено, що хімічна модифікація біовуглецю підвищує його сорбційну здатність завдяки поліпшенню структурно-пористих та іонообмінних властивостей матеріалу. Отримані результати показують, що модифікований сірковмісний екосорбент з рисового лушпиння має досить високу обмінну здатність до іонів Cu (II) та Cd (II). Сорбційне зв'язування вуглецевого екосорбенту досягає значень 80-90%. Внесення такого екосорбенту в ґрунт призводить до міцного зв'язування токсичних важких металів у нерозчинній сульфідній формі, запобігає міграції та їх накопиченню в рослинах. Сірковмісні екосорбенти з піролізованої рослинної сировини є екологічно чистими та мають потенціал для детоксикації важких металів у прикореневій зоні ґрунту.

Ключові слова: вуглецевий екосорбент, піролізат, сорбція, метали, рослини, ґрунт, біоаккумуляція.

Khokhlov A.V., Gomelya M.D., Khokhlova L.I. Detoxification of heavy metals in the soil using modified biochar from rice husks

The article reflects the results of a study of the physicochemical, sorption and detoxifying properties of an ecosorbent based on chemically modified biochar from rice husks. The attraction of new types of renewable raw materials, in particular, agricultural waste, in order to obtain sorbents for the detoxification of heavy metals in soils is relevant both in scientific and practical

terms. The features of obtaining a sulfur-containing carbon ecosorbent for strong binding of heavy metals (Cd(II), Cu(II) ions) and their detoxification in soils have been established. A method is proposed for obtaining a sulfur-containing biocarbon ecosorbent from rice husks by one-stage pyrolysis of raw materials together with sulfur-containing reagents at a temperature of 350–400°C. As a result, sulfur-modified biochar is formed. Sodium thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ was used as a modifier. The resulting ecosorbent has thermal stability and mechanical strength. Sulfur-containing biocarbon sorbent (biocarbon) has the ability to firmly bind Cd(II) and Cu(II) ions to the surface of the sorbent in an insoluble sulfide form, which neutralizes them in water and soil environments. On the surface of the sulfur-containing carbon sorbent there are sulfide, hydro-sulfide groups and the formation of C-S-C groups on unsaturated lattice centers. The formation of groups of this type in the sorption material determines its specificity with respect to a number of elements prone to the formation of poorly soluble toxic heavy metal sulfides on the surface and in the pores of the resulting sulfur-containing sorbent.

It has been established that the chemical modification of biocarbon increases its sorption capacity due to the improvement of the structural-porous and ion-exchange properties of the material. The obtained results show that the modified sulfur-containing rice husk ecosorbent has a high exchange capacity for Cu (II) and Cd (II) ions. Sorption binding of carbon ecosorbent reaches 80-90%. The introduction of such an ecosorbent into the soil leads to a strong binding of toxic heavy metals into insoluble sulfide forms, prevents migration and their accumulation in plants. Sulfur-containing ecosorbents from pyrolyzed plant materials are environmentally friendly and have the potential to detoxify heavy metals in the root zone of the soil.

Key words: carbon ecosorbent, pyrolyzate, sorption, metals, plants, soil, bioaccumulation.

Постановка проблеми. Актуальність розробки методів екологічної ремедіації забруднених ґрунтів пов'язана із здатністю різних ремедіантів виконувати функцію оптимізації та відновлення природного стану ґрунтової системи, впливаючи на весь комплекс властивостей ґрунтів (біологічних, фізичних, фізико-хімічних). Тому ефективне використання новітніх методів очищення та ремедіації техногенно забруднених ґрунтів різного типу застосуванням хімічно та біологічно модифікованих сорбентів мінерального та рослинного походження має забезпечити цільове виконання задачі детоксикації забруднення у ґрунтовій системі. Небезпечними забруднювачами є важкі метали, які токсичні для живих організмів навіть у низьких концентраціях, та та здатні до біоаккумуляції [1-2]. Важкі метали не руйнуються, а лише переходять з однієї форми існування в іншу, входять до складу солей, оксидів, металоорганічних сполук. Підвищення їх концентрації в ґрунті призводить до порушення агроценозів. Здатність рослин накопичувати важкі метали обумовлює непридатність забруднених територій для вирощування сільськогосподарських культур [3]. Залежно від джерел забруднення (природних чи техногенних) існують відмінності в профільному розподілі важких металів у ґрунті. При природному високому рівні забруднення спостерігається збільшення вмісту важких металів в глибину вздовж профілю ґрунту. При техногенному забрудненні важкі метали концентруються ближче до поверхневих шарів ґрунту. Для очищення забрудненого важкими металами ґрунту доцільно використання екологічно безпечних технологій.

Аналіз основних досліджень і публікацій. Для очищення екосистем від важких металів існують різні методи. Фізичне видалення ґрунту є найдавнішим методом рекультивзації забрудненого ґрунту. Спосіб передбачає повне видалення забруднень і відносно швидке очищення забрудненої ділянки ґрунту [4; 5]. До недоліків можна віднести те, що забруднення просто переміщуються в інше місце, де необхідно контролювати стан забрудненого ґрунту. Також під час видалення та транспортування забрудненого ґрунту є ризик поширення забрудненого ґрунту та частинок пилу.

Інші методи очищення ґрунту від важких металів, включаючи хімічне осадження, окислення або відновлення, фільтрацію, іонний обмін, зворотний осмос,

мембранну технологію, випаровування та електрохімічну обробку, практично є неефективними якщо концентрація важких металів становить менше 100 мг/л. Більшість солей важких металів знаходяться розчиненими у воді та стічних водах, де їх фізичними методами неможливо розділити. Біологічні методи, такі як біосорбція або біоаккумуляція для видалення важких металів, є альтернативою фізико-хімічним методам. Одним із можливих методів є електромеліорація [6]. Вилуговування важких металів за межами ґрунтового профілю водою є неефективним через їх низьку розчинність та значну міцність зв'язку в ґрунтовому поглинаючому комплексі [7]. Можливе очищення ґрунту від важких металів промиванням розчинами поверхнево-активних речовин або розчинами, що містять сильні окислювачі. При вилуговуванні вміст важких металів (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu, As) зменшується на 85–95%.

Задовільні результати при очищенні ґрунту від важких металів має фітоекстракція. Деякі види рослин (індійська гірчиця, люцерна та інш.) можуть поглинати важкі метали і концентрувати їх у своїй біомасі. Рекультивация ґрунтів або їх очищення від забруднення рослинами є екологічно безпечним та прогресивним методом [8, 9]. Але, очищення ґрунтів від важких металів вирощуванням рослин – фітомеліорантів вимагає їх повного видалення з ґрунту до закінчення цвітіння та відмирання нижнього листя з подальшою утилізацією. Крім того, для ефективного видалення важких металів із ґрунту необхідно передбачити кілька циклів вирощування культур фітомеліорантів. Зола, отримана після спалювання, вважається небезпечним відходом і потребує утилізації. Показано, що при вирощуванні на забруднених ґрунтах, навіть фітомеліорантів-гіперакумулятивів, вміст таких металів, як свинець, кадмій та мідь у зразках рослин на надземній частині не перевищує 1,2; 0,5-1 і 10-12 мг/г сухої маси відповідно [10].

Важливе місце в комплексі заходів, спрямованих на ліквідацію техногенного забруднення, займають сорбційні методи очищення ґрунтів. Сорбенти на основі активованого вугілля, цеолітів, природних матеріалів і мінералів з високою ємністю катіонного обміну можуть бути використані для очищення екосистем від важких металів. Зв'язування їх рухомих форм у важкорозчинні сполуки (сульфіди, карбонати, фосфати, гідроксиди тощо) на поверхні сорбентів при внесенні в ґрунт сприяє зниженню токсичності важких металів. Залежно від рівня забруднення та призначення ґрунту існують різні способи здійснення сорбційної обробки. У разі незначного забруднення сільськогосподарських ґрунтів сорбенти вносяться на глибину родючого шару і, як правило, не підлягають видаленню з обробленого ґрунту [11].

Залучення нових видів відтвореної сировини, зокрема сільськогосподарських відходів, з метою отримання сорбентів для детоксикації важких металів у ґрунтах актуальне як у науковому, так і практичному відношенні.

Постановка завдання. Використання вторинної рослинної сировини є перспективним напрямком для отримання на її основі екосорбентів із заданими властивостями. Перетворення рослинних залишків у біовугілля шляхом піролізу є вигідним для навколишнього середовища порівняно з їх прямим спалюванням. Біовуглець – стабільний, багатий вуглецем продукт, який синтезується в результаті піролізу (карбонізації) біомаси рослин. Потенційні види використання біовугілля включають підвищення родючості ґрунту, відновлення забруднених ґрунтів та переробку побічних продуктів, таких як сільськогосподарські відходи. Основні параметри, які контролюють його властивості, включають температуру піролізу, час, швидкість теплопередачі та тип сировини. Ефективність біовугілля при утилізації забруднень залежить від площі його поверхні, розподілу пор за розмірами

та іонообмінної здатності. Висока адсорбційна здатність біовугілля пояснюється високою ароматичністю та низькою полярністю. Температура піролізу впливає на властивості біовугілля і є критичним фактором для оцінки ефективності видалення токсичних речовин з навколишнього середовища. Відносно високі температури піролізу зазвичай призводять до утворення біовугілля, який ефективний при сорбції органічних забруднювачів за рахунок збільшення площі поверхні, мікропористості та гідрофобності. Біовуглець, отриманий при низьких температурах, більше підходить для видалення неорганічних забруднень. Біовуглець можна використовувати для видалення забруднюючих речовин у навколишньому середовищі та як добриво для ґрунту, забезпечуючи тривалу сорбцію. Однак через складність системи ґрунт-вода в природі ефективність біовугілля у відновленні різних забруднюючих речовин досі залишається невизначеною.

Виклад основного матеріалу дослідження. Об'єктами дослідження були обрані вуглецеві сорбенти, отримані піролізом целюлозовмісної сировини (рисового лушпиння) у строго функціональному режимі. Рисова лушпиння містить: лігнін – 0,5%; целюлоза – 48,2%; геміцелюлоза – 35,1%; речовини, нерозчинні у воді – 2,6%. Результати досліджень показують, що термічна обробка рисового лушпиння супроводжується руйнуванням целюлози та лігніну, що призводить до втрати ваги (до 70%). Для швидкого перебігу процесу піролізу вихідний матеріал необхідно подрібнити на фракції не більше 3 мм. За різних умов піролізу може змінюватися склад піролізату. Метою термічної обробки в безкисневій атмосфері є отримання аморфізованого біовугілля з рисового лушпиння. При середніх температурах піролізу в межах 300–450°C біомаса рослинної сировини проходить екзотермічні процеси і виділяє максимальну кількість вуглецевого матеріалу.

Властивості поверхні вуглецевого матеріалу оцінювали за показниками: питома поверхня; вміст кислотних і карбонільних груп. Концентрацію поглиненої речовини визначали ваговим методом та методом фотометрії та УФ-спектрометрії. На основі отриманих результатів розраховано фізико-хімічні параметри процесу піролізу вихідної сировини та визначено оптимальні умови отримання вуглецевого матеріалу. Піролізоване рисове лушпиння та додатково хімічно модифіковане може використовуватися в екотехнологіях для детоксикації іонів важких металів. Зниження токсичності рухомих форм важких металів у забруднених ґрунтах сприяє відновленню та поліпшенню агрохімічних показників ґрунтів. Сірковмісні сорбційні матеріали подібно до низькомолекулярних сіркоорганічних сполук здатні до комплексоутворення з іонами важких металів, тому такі сорбенти можуть бути використані для очищення та знешкодження стічних вод і ґрунтів, забруднених важкими металами. Вуглецеві сірковмісні матеріали сорбційно селективні по відношенню до ряду важких металів (кадмій, мідь, ртуть) шляхом утворення та міцного зв'язування малорозчинних сульфідів металів на їх поверхні [12].

Запропонований нами спосіб одержання сірковмісного біовуглецевого екосорбенту з рисової лушпиння являє собою одностадійний піроліз сировини разом із сірковмісними реагентами при температурі 350-400 °C. В результаті утворюється модифіковане сіркою біовугілля. В якості модифікатора використовували тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Отриманий екосорбент має термостійкість і механічну міцність. Екосорбент не містить компонентів, які можуть потрапляти у воду під час використання.

Температурний режим обробки та склад суміші вихідних речовин (рисової лушпиння та тіосульфату натрію) обґрунтовано експериментально (табл. 1) після визначення оптимальної сорбційної здатності отриманих екосорбентів щодо іонів

Cd(II), Cu(II). Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків сорбенту показав наявність на його поверхні 23-35% зв'язаної сірки. Сірковмісний біовуглецевий сорбент (біовуглець) має здатність міцно зв'язувати іони Cd (II) і Cu (II) з поверхнею сорбенту у нерозчинній сульфідній формі, що знешкоджує їх у водних і ґрунтових середовищах. На поверхні сірковмісного вуглецевого сорбенту присутні сульфідні та гідросульфідні групи, можливе також утворення C-S-C-груп на ненасичених центрах решітки. Утворення в сорбційному матеріалі груп такого типу визначає його специфічність по відношенню до цілого ряду елементів, схильних до утворення на поверхні та в порах отриманого сірковмісного сорбенту малорозчинних сульфідів токсичних важких металів.

В лабораторних умовах проведено відпрацювання та адаптацію параметрів процесу піролізу рисового лушпиння з подальшою модифікацією та технологічних режимів отримання ексорбенту з високою сорбційною ємністю щодо іонів Cd(II) та Cu(II). Визначено оптимальні технологічні параметри та режимні умови отримання біовугілля з рисового лушпиння.

Таблиця 1

Умови отримання сірковмісного ексорбенту (сировина: лушпиння рису) та його сорбційна ємність (% вилучення з розчинів)

Найменування та співвідношення реагентів (в.ч.)	Рисове лушпиння (10 в.ч.)			
	Температура та час піролізу			
	350°C		400°C	
	Вилучення важких металів, %		Вилучення важких металів, %	
	Cd(II)	Cu(II)	Cd(II)	Cu(II)
Тіосульфат натрію Na ₂ S ₂ O ₃ 1,0 H ₂ O 10,0	60-80	60-70	55-80	70-86
Тіосульфат натрію Na ₂ S ₂ O ₃ 2,0 H ₂ O 10,0	50-65	65-70	60-70	60-70
Сірка елементна 1,0 H ₂ O 10,0	45-50	60-75	50-75	45-75

* Вихідні концентрації забруднення у водних і ґрунтових середовищах становили Cd(II) 2-6 мг/л і Cu(II) 132-396 мг/л

Досліджено сорбцію іонів міді Cu(II) кадмію Cd(II) отриманими ексорбентами на модельних сольових розчинах різних концентрацій кожного металу та суміші. На підставі результатів сорбції були проведені вегетаційні дослідження здатності зв'язування іонів Cu(II) та Cd(II) ексорбентами у ґрунтових системах. Сорбційне вилучення із розчинів іонів міді Cu(II) кадмію Cd(II) модифікованими ексорбентами вивчали на модельних розчинах. Модельні розчини готували із солей CuSO₄ × 5 H₂O та Cd(NO₃)₂ × 4H₂O. Вивчення кінетики сорбції іонів Cd(II) та Cu(II) на біовуглецевих ексорбентах показало (рис. 1), що сорбція досліджених іонів металів досягає максимального значення за 1-2 години від початку фазового змішування. Встановлено, що модифіковане сіркою біовугілля має значно вищі показники сорбційних властивостей щодо іонів Cd(II) та Cu(II) порівняно з немодифікованим піролізатом рисового лушпиння.

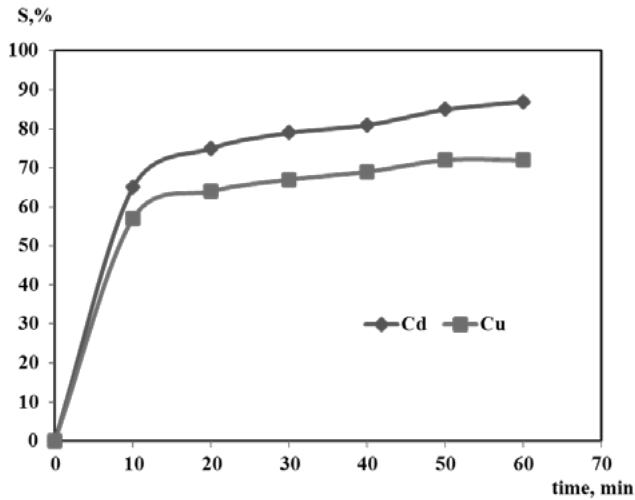


Рис. 1. Залежність ступеня сорбції Cu(II) та Cd(II) екосорбентом від часу контакту розчину з сорбентом ($C_{\text{Cu}} = 390 \text{ мг/л}$; $C_{\text{Cd}} = 6 \text{ мг/л}$; $V_{\text{розчину}} = 50 \text{ мл}$)

Ефективність сорбції залежить від рН розчину. Вивчено вплив кислотності середовища на повноту вилучення іонів металів. Експериментальні дані щодо впливу рН розчинів на сорбційну ефективність сорбентів представлені на рис. 2. Було встановлено, що іони Cd(II) практично повністю (70-80%) вилучаються з розчинів із рН 6-8 на всіх типах екосорбентів, іонів Cu(II) при рН 4-6 (58-65%) (екосорбент = 1 г, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

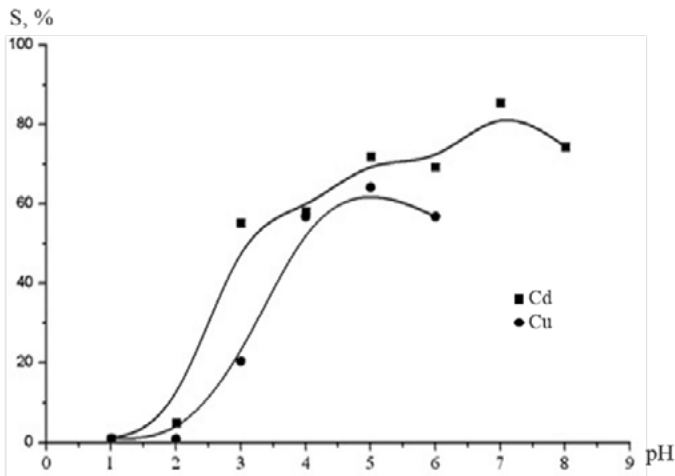


Рис. 2. Залежність ступеня зв'язування Cu(II) та Cd(II) екосорбентом від рН розчину ($C_{\text{Cu}} = 390 \text{ мг/л}$, $C_{\text{Cd}} = 6 \text{ мг/л}$, $V = 50 \text{ мл}$; $m_{\text{екосорбенту}} = 1 \text{ г}$, $\tau = 1 \text{ день}$, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$)

Дослідження ефективності отриманих екосорбентів для знешкодження іонів важких металів у ґрунтах проводили у спеціальних рослинних контейнерах на модельних ґрунтових системах. У ході експериментальних досліджень об'єктами

були обрані середньосуглинисті та чорноземні ґрунти. Для забруднення ґрунту використовували розчини солей $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Розчин змішували з ґрунтом для досягнення заданої концентрації важких металів ($\text{Cd}(\text{II})$ від 2 до 6 мг/кг ґрунту, $\text{Cu}(\text{II})$ від 132 до 396 мг/кг ґрунту). Забруднену ґрунтову суміш перемішували, герметизували і підтримували при постійній вологості. Потім до забрудненого ґрунту вносили сірковмісний екосорбент у кількості, що відповідає сорбційній здатності екосорбенту щодо досліджуваних іонів на модельних водних середовищах. У забруднений ґрунт вносили екосорбенти з розрахунку 150 гр. сорбенту на 1,5 кг. ґрунт. Зразки витримували в статичних умовах при температурі 20 ± 5 °C протягом 60 діб. Вміст вологи в ґрунтово-екосорбентній суміші під час досліду підтримували на рівні 40%.

У таблиці 2 наведено результати детоксикаційної дії екосорбенту відносно іонів $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Cu}(\text{II})$ по показникам концентрації іонів водному екстракті з ґрунту. Встановлено значне зниження концентрації іонів при обробці ґрунту сірковмісним екосорбентом.

Таблиця 2

Вміст іонів $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Cu}(\text{II})$ у водному екстракті забрудненого ґрунту

Зразок ґрунту	$\text{Cd}(\text{II})$, мг/кг ґрунту	Зниження концентрації $\text{Cd}(\text{II})$, %	$\text{Cu}(\text{II})$, мг/кг ґрунту	Зниження концентрації $\text{Cu}(\text{II})$, %
Контроль (незабруднений ґрунт)	0,03 (ФЗ)	0	0,09 (ФЗ)	0
ґрунт + $\text{Cd}(\text{II})$	6,32	0	0,09 (ФЗ)	0
ґрунт + $\text{Cd}(\text{II})$ + біовугілля	0,9	85	0,09 (ФЗ)	0
ґрунт + $\text{Cd}(\text{II})$ + біовугілля + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10 в.ч.	0,14	98	0,09(ФЗ)	0
ґрунт + $\text{Cd}(\text{II})$ + біовугілля + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 20в.ч.	0,21	97	0,09 (ФЗ)	0
ґрунт + $\text{Cu}(\text{II})$	0,03 (ФЗ)	0	397	0
ґрунт + $\text{Cu}(\text{II})$ + біовугілля	0,03 (ФЗ)	0	100	74
ґрунт + $\text{Cu}(\text{II})$ + біовугілля + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10 в.ч.	0,03 (ФЗ)	0	54	86
ґрунт + $\text{Cu}(\text{II})$ + біовугілля + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 20 в.ч.	0,03 (ФЗ)	0	26	93

* ФЗ – фонове забруднення

При оцінці екоотоксикологічних показників ґрунтів відносно рухомих форм важких металів недостатньо перевірити лише водну ґрунтову витяжку. Метали в різних формах у ґрунті мають різну рухливість, міграційну здатність та доступність для рослин. Тому в дослідженнях ефективності екосорбентів використані рослинні фітотестери. Перевагою цих металотестерів є швидкість реакції в дослідженнях. У рослин-індикаторів вміст металу в клітинах коренює з вмістом у ґрунті. В якості фітоіндикаторів металів використовували овес (*Avena sativa* L.) і крес-салат (*Lepidium sativum*). Токсикологічні показники під час вегетаційного досліду свідчать про те, що внесення сірковмісного вуглецевого екосорбенту в ґрунт, забруднений іонами кадмію та міді, запобігає переходу цих металів у рослини. Вміст іонів $\text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Cu}(\text{II})$ у зеленій наземній біомасі фітотестера (вівса

та крес-салата) та біомаси коренів при обробці забрудненого ґрунту екосорбентом в окремії присутності. важких металів і в їх спільній присутності показали високу ефективність отриманих екосорбентів для детоксикації важких металів у прикореневому шарі ґрунту.

Висновки. Досліджено можливість отримання екосорбенту на основі модифікованого сіркою біовугілля з рисового лушпиння для міцного зв'язування іонів Cd(II) і Cu(II) та їх детоксикації в ґрунтах. Рух іонів важких металів у ґрунті зменшується і, як наслідок, зменшується їх накопичення в біомасі наземних рослин. Перевага сірковмісного біовуглецевого сорбенту є його екологічність, оскільки в ньому використовується лігнін-целюлозовмісна сировина – рослинні відходи та нешкідливі сірковмісні компоненти в невеликих кількостях.

Дослідження показують, що екосорбенти на основі біовугілля рисового лушпиння, модифікованого сіркою, можна використовувати як ефективний, доступний, екологічно чистий і недорогий сорбційний матеріал для детоксикації іонів міді та кадмію в ґрунтах, відновлення та покращення агрохімічних властивостей ґрунту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Мандрик В. О. Управління відтворенням порушених земель: вибір інструментів екологічної політики. *Вісник аграрної науки*. 2000. № 11. С.117-121.
2. Ahmed, M. J. K., and Ahmaruzzaman, M. 2016. A review on potential usage of industrial waste materials for binding Heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Water Process. Eng.* 10. P. 39–47. doi: 10.1016/j.jwpe.2016.01.014
3. Burges, A., Epelde, L., and Garbisu, C. 2015. Impact of repeated single-metal and multi-metal pollution events on soil quality. *Chemosphere*. 120. P. 8–15. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.05.037
4. González, J. F., Román, S., Encinar, J. M., Martínez G.. 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85/ P.134-141.
5. Гриднева Т.В., Сорока П.И., Смирнова Е.С., Белая А.А., Рябик П.В. Исследование влияния способов подготовки рисовой шелухи на химический состав сырьевого материала при получении диоксида кремния. *Вопросы химии и химической технологии*. 2012. № 3. С. 50-53.
6. Parth V.. 2011. Assessment of heavy metal contamination in soil around hazardous waste disposal sites in Hyderabad city (India): natural and anthropogenic implications. *Journal of Environmental Research and Management*. Vol. 2. P. 27-34.
7. Cha ai, R., and Koyama, H..2011. Heavy metal tolerance in *Arabidopsis thaliana*. *Adv. Bot. Res.* 60, 1–49. doi: 10.1016/B978-0-12-385851-1.00001-9
8. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., and Pittman, C.U.. 2014. Organic and Inorganic Contaminants Removal from Water with Biochar, a Renewable, Low Cost and Sustainable Adsorbent-A Critical Review. *Bioresource Technology*. 160. P. 191-202, doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.12010.1186/s40064-016-2932.
9. Ahmed, M. J. K., Ahmaruzzaman M..2016. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Water Process. Eng.* 10. P. 39–47. doi: 10.1016/j.jwpe.2016.01.014
10. Hytiris, N., Fotis, P., Stavra, T. D., Bennabi, A., &Hamzaoui. R.. 2015. Leaching and mechanical behaviour of solidified/stabilized nickel contaminated soil with cement and geosta. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*. 3. P. 1–8. doi:10.11159/ijep.2015.001.
11. Ali, H., Khan, E., and Sajad, M.A. 2013. Phytoremediation off heavy metals concepts and applications. *Chemosphere*. 91. P. 869–881. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.075.
12. Edberg, F., Kalinowski, B. E., Holmström, S. J., and Holm, K.. 2010. Mobilization of metals from uranium mine waste: the role of pyoverdines produced by *Pseudomonas fluorescens*. *Geobiology*. 8. P. 278–292. doi:10.1111/j.1472-4669.2010.0024.