

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ Pb^{2+} КОСТРИЦЕВИМ БІОВУГІЛЛЯМ ІЗ ТЕХНІЧНОЇ КОНОПЛІ (*CANNABIS SATIVA*)

О. О. Пасенко¹ <https://orcid.org/0000-0003-3486-1864>

Є. С. Осокін² * <https://orcid.org/0000-0001-8894-0723>

А. В. Іванченко¹ <https://orcid.org/0000-0002-1404-7278>

¹Дніпровський державний технічний університет,
вул. Дніпробудівська, 2, Кам'янське 51900, Дніпропетровська область, Україна;

²Інститут теоретичної фізики імені Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14-Б, Київ 03143, Україна

*e-mail: osokin@bitp.kyiv.ua

Досліджено адсорбційні властивості трьох форм сорбентів на основі костриці технічної коноплі (*Cannabis sativa* L.) сорту «Гляниця» українського походження: необробленої (КН), частково обвугленої за 350 °С (КЧ) та повністю обвугленої за 550 °С (КБ, біовугілля) – щодо іонів Pb^{2+} із модельних розчинів. Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха та моделі псевдо-другого порядку визначено нелінійним методом найменших квадратів. Модель Ленгмюра забезпечує фізично обґрунтований опис рівноважних даних завдяки наявності плато насичення; максимальна сорбційна ємність q_{max} зростає в ряду КН (103.1 мг/г) < КЧ (177.3 мг/г) < КБ (247.1 мг/г), наближаючись до показників комерційного активованого вугілля. Початкова швидкість сорбції h_0 збільшується у 5.7 разів від КН до КБ. Модель Вебера – Морріса виявила спільний вклад зовнішньої масопередачі та внутрішньочастинкової дифузії. Оптимальний pH 5.0–6.0; КБ найбільш стійке до конкуренції іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Регенерація 0.1 М HNO_3 зберігає 90 % ємності КБ після п'яти циклів. Собівартість біовугілля у 8–17 разів нижча за комерційне активоване вугілля.

Ключові слова: адсорбція Pb^{2+} ; біовугілля з *Cannabis sativa*; костриця технічної коноплі; ізотерма Ленгмюра; кінетика сорбції; очищення стічних вод.

ВСТУП. Забруднення водного середовища іонами важких металів є однією з найгостріших екологічних проблем в промислових регіонах України, зокрема для підприємств металообробної, акумуляторної та лакофарбової галузей. Свинець нале-

жить до пріоритетних токсикантів І класу небезпеки: гранично допустима концентрація Pb^{2+} у водоймах господарсько-питного призначення становить лише 0.03 мг/л, тоді як у виробничих стічних водах вона нерідко перевищує цей рівень у сотні разів.

Вплив іонів свинцю на живі організми проявляється у пригніченні ферментативних систем, порушенні кровотворення та накопиченні в кісткових тканинах, що зумовлює необхідність максимально повного вилучення Pb^{2+} із промислових скидів перед їхнім відведенням до природних водойм [1].

Традиційні методи очищення стічних вод від важких металів – хімічне осадження, іонообмінне розділення, мембранні процеси – забезпечують високий ступінь вилучення, однак потребують значних капітальних і експлуатаційних витрат. Це суттєво обмежує їхнє застосування на малих і середніх підприємствах, для яких актуальним є пошук ефективних і дешевих сорбційних матеріалів, здатних замінити комерційне активоване вугілля [2].

Перспективним джерелом сировини для виготовлення таких сорбентів є лігноцелюлозні агропромислові відходи. Целюлоза, геміцелюлози та лігнін за контрольованого термічного оброблення утворюють вуглецеві каркаси з розвиненою питомою поверхнею і високим вмістом кисневмісних функціональних груп [3]. Костриця конопель (*Cannabis sativa* L.) є побічним продуктом первинного перероблення стебел технічної коноплі, вихід якого становить 55–70 % маси сухого стебла. У зв'язку зі стрімким відновленням посівів технічної коноплі в Україні утворюються значні обсяги костричної маси, переважна частина якої наразі залишається невикористаною [10].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Сучасні дослідження у сфері сорбційного очищення води від важких металів фокусуються на переході від комерційного активованого вугілля до дешевих біо-

сорбентів рослинного походження [2, 11]. Термічне оброблення лігноцелюлозної сировини в інтервалі 400–600 °C є оптимальною для формування мікропористої структури з розвиненою питомою поверхнею (300–700 м²/г) і збереженням достатньої кількості поверхневих кисневмісних функціональних груп [3]. За температур понад 700 °C відбувається подальша графітизація вуглецевого каркаса, що супроводжується втратою активних центрів.

Систематичний огляд механізмів адсорбції важких металів на біосорбентах [4] виокремлює п'ять основних типів взаємодій: комплексоутворення з кисневмісними функціональними групами, іонний обмін, фізичну адсорбцію в порах, π -катионні взаємодії з ароматичними фрагментами та поверхневе осадження. Кінетику сорбційних процесів у переважній більшості випадків описують моделлю псевдо-другого порядку Хо – Маккея [5], рівноважні дані – ізотермою Ленгмюра [6] або Фрейндліха [12], для опису дифузії – модель Вебера – Морріса [7].

Серед недавніх досліджень у праці [1] показано, що піроліз костриці за 500 °C забезпечує отримання біовугілля з максимальною сорбційною ємністю по Pb^{2+} на рівні 110–130 мг/г. У праці [9] застосовано гідротермальний синтез біочару зі стрижневої частини конопляного стебла, що дозволило досягти ємності близько 150 мг/г. У новіших дослідженнях ультразвук-асистована КОН-активація гідротермального біовугілля з конопляного стебла забезпечила ємність по Pb^{2+} до 345.8 мг/г [14], а порівняння температур піролізу та способів модифікації лігноцелюлозного біовугілля показало визначальну роль кисневмісних

груп і питомої поверхні у сорбції Pb^{2+} і Cd^{2+} [13]. Огляд [8] підкреслює, що ефективність біосорбентів суттєво залежить від географічного походження рослинної маси, що робить актуальним дослідження саме сорбентів із костриці конопель українського походження, систематичне порівняння необробленої та термічно модифікованої форм яких у літературі досі не представлено.

Постановка завдання. Мета дослідження – підвищення ефективності сорбційного вилучення іонів Pb^{2+} зі стічних вод шляхом застосування кострицевих сорбентів із технічної коноплі українського походження різного ступеня термічного оброблення, встановлення параметрів рівноважних ізотерм і кінетики сорбції, визначення механізму адсорбції та оцінювання практичного потенціалу матеріалів для очищення промислових стоків.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Роботу проводили з кострицею технічної коноплі (*Cannabis sativa* L.) сорту «Гляниця», отриманою від переробного підприємства Полтавської області як

побічний продукт первинного перероблення стебел. Вологість вихідної сировини становила 12.4 %, зольність – 2.8 %. Із вихідної сировини отримано три форми сорбентів: КН – необроблена костриця (вихідний матеріал); КЧ – частково обвуглена костриця (піроліз за 350 °С, 45 хв, закриті тиглі); КБ – повністю обвуглена костриця – біовугілля (піроліз за 550 °С, 75 хв, закриті тиглі). Всі три форми подрібнено до фракції 0.5–1.0 мм та висушено за 105 °С до постійної маси (табл. 1). Вибір температур 350 і 550 °С зумовлений потребою порівняти частково карбонізовану форму зі збереженими кисневмісними групами (350 °С) із повністю карбонізованим біовугіллям, отриманим у межах оптимального для лігноцелюлозної сировини інтервалу 400–600 °С [3, 13]; за температур понад 700 °С прогресуюча графітизація вуглецевого каркаса супроводжується втратою поверхневих активних центрів [3]. Жодних хімічних реагентів-активаторів на стадії піролізу не застосовували – усі три форми одержано винятково термічним обробленням без додаткової хімічної активації.

Табл. 1

Фізико-хімічні характеристики отриманих сорбентів

Table 1.

Physico-chemical characteristics of the obtained sorbents.

Характеристика	КН (необроблена)	КЧ (350 °С)	КБ (550 °С)
Вихід продукту, %	100	52.3 ± 1.4	29.7 ± 0.9
Вміст С, % (CHN)	47.2	62.8	81.4
Вміст Н, %	6.1	4.3	2.8
Вміст О, % (різниця)	44.1	30.6	13.9
<i>pH</i> водної суспензії	6.2 ± 0.1	6.0 ± 0.1	8.4 ± 0.2
<i>pH</i> _{ТНЗ}	5.8	6.1	7.9

Звертає на себе увагу різне співвідношення між точкою нульового заряду і pH водної суспензії для слабо модифікованих форм: для КН $pH_{ТНЗ}$ (5.8) нижчий за pH суспензії (6.2), тоді як для КЧ $pH_{ТНЗ}$ (6.1) дещо перевищує pH суспензії (6.0). Це свідчить про перерозподіл кислотно-основних поверхневих груп уже на стадії часткової карбонізації; для повністю карбонізованого біовугілля КБ обидва показники помітно зростають ($pH_{ТНЗ}$ 7.9; pH суспензії 8.4) внаслідок видалення кислих кисневмісних груп і збагачення поверхні основними центрами.

Сорбційні досліді проводили при pH 5.5 (ацетатний буфер), $T = 25 \pm 1$ °C, маса сор-

бенту 0.100 г, об'єм розчину 50.0 мл. Аналіз Pb^{2+} – ААС ($\lambda = 217.0$ нм), кожний дослід проводили у трьох паралельних зразках (табл. 2). Результати наведено як середнє арифметичне трьох паралельних визначень. Стандартне відхилення сорбційної ємності (табл. 3) розраховували за вибіркою з $n = 3$; для параметрів ізотерм q_{max} , K_L , K_F і $1/n$ (табл. 4) наведено 95 % довірчі інтервали, обчислені за розподілом Стьюдента ($n = 3$) за трьома незалежними паралельними апроксимаціями (SigmaPlot 15.0).

Результати рівноважних сорбційних дослідів для трьох форм сорбенту наведено в табл. 3.

Табл. 2

Умови проведення сорбційних дослідів

Table 2.

Conditions for conducting sorption experiments.

Параметр	Значення
Метал-модель	Pb^{2+} ($Pb(NO_3)_2$ «ч.д.а.»)
pH досліді	5.5 (ацетатний буфер)
Температура	25 ± 1 °C
Маса сорбенту	0.100 ± 0.001 г
Об'єм розчину	50.0 мл
Концентрації C_0 (ізотерма)	10; 25; 50; 100; 200; 400; 600 мг/л
Час контакту (ізотерма)	180 хв
C_0 для кінетики	100 мг/л
Метод аналізу	ААС полум'яна ($\lambda = 217.0$ нм)
Кількість паралелей	3

Табл. 3

Рівноважні дані сорбції Pb^{2+} на трьох формах кострицевих сорбентів ($pH = 5.5$; $T = 25\text{ }^{\circ}C$; $m = 0.100\text{ г}$; $V = 50\text{ мл}$; $n = 3$; значення q наведено як середнє $\pm$ стандартне відхилення)

Table 3.

Equilibrium data of Pb^{2+} sorption on three forms of hemp hurd sorbents. ($pH = 5.5$; $T = 25\text{ }^{\circ}C$; $m = 0.100\text{ g}$; $V = 50\text{ ml}$; $n = 3$; q values are given as mean $\pm$ standard deviation).

C_0 , мг/л	$C_e(KH)$, мг/л	$q(KH)$, мг/г	$R(KH)$, %	$C_e(KЧ)$, мг/л	$q(KЧ)$, мг/г	$R(KЧ)$, %	$C_e(КБ)$, мг/л	$q(КБ)$, мг/г	$R(КБ)$, %
10	2.1	3.94 ± 0.04	79.0	0.8	4.62 ± 0.02	92.0	0.2	4.91 ± 0.03	98.0
25	7.3	8.84 ± 0.03	70.8	2.6	11.17 ± 0.04	89.6	0.9	12.07 ± 0.08	96.4
50	18.6	15.71 ± 0.02	62.8	8.1	20.95 ± 0.05	83.8	2.8	23.60 ± 0.03	94.4
100	47.2	26.41 ± 0.03	52.8	22.4	38.80 ± 0.02	77.6	9.3	45.35 ± 0.02	90.7
200	113.5	43.25 ± 0.02	43.3	67.3	66.35 ± 0.02	66.3	31.4	84.32 ± 0.02	84.3
400	268.4	65.82 ± 0.02	32.9	180.2	109.91 ± 0.02	54.9	98.6	150.70 ± 0.02	75.3
600	439.1	80.45 ± 0.01	26.8	320.5	139.75 ± 0.02	46.6	201.2	199.40 ± 0.01	66.5

Апроксимація ізотермами Ленгмюра і Фрейндліха. Для кількісного опису рівноважних даних та встановлення механізму взаємодії іонів Pb^{2+} із поверхнею кострицевих сорбентів експериментальні ізотерми апроксимовано класичними моделями Ленгмюра [6] і Фрейндліха [12]. Модель Ленгмюра передбачає моношарову адсорбцію на енергетично однорідних активних центрах з обмеженою ємністю насичення q_{max} , тоді як модель Фрейндліха описує ад-

сорбцію на енергетично неоднорідній поверхні без чіткого плато. Параметри обох моделей визначено нелінійним методом найменших квадратів (SigmaPlot 15.0) і зведено у табл. 4. Рівняння нелінійних форм моделей Ленгмюра (1) і Фрейндліха (2) мають вигляд:

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Табл. 4

Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха для сорбції Pb^{2+} (q_{max} , K_L , K_F , $1/n$ – середнє $\pm 95\%$ довірчий інтервал, $n = 3$)

Table 4.

The parameters of Langmuir and Freundlich isotherms for Pb^{2+} sorption (q_{max} , K_L , K_F , $1/n$ – mean $\pm 95\%$ confidence interval, $n = 3$).

Сорбент	q_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R_L (при $C_0 = 100$)	R^2 (Ленгмюр)	K_F	$1/n$	R^2 (Фрейндліх)
КН	103.1 ± 3.5	0.00704 ± 0.00010	0.353	0.990	3.76 ± 0.01	0.507 ± 0.001	0.997
КЧ	177.3 ± 1.9	0.01021 ± 0.00008	0.240	0.987	8.06 ± 0.02	0.497 ± 0.001	0.998
КБ	247.1 ± 0.5	0.01793 ± 0.00029	0.146	0.987	15.88 ± 0.16	0.481 ± 0.002	0.998

Графічне зображення апроксимації рівноважних даних моделлю Ленгмюра наведено на рис. 1. Усі три криві мають класичну форму ізотерм I типу: круте зростання сорбційної ємності в області низьких рівноважних концентрацій з поступовим виходом на насичення при $C_e > 200$ мг/дм³. Послідовне зростання нахилу початкової ділянки в ряду КН $\rightarrow$ КЧ $\rightarrow$ КБ свідчить про підвищення спорідненості поверхні сорбенту до іонів Pb^{2+} зі збільшенням ступеня термічного оброблення, що корелює з підвищенням константи Ленгмюра K_L від 0.00704 до 0.0179 л/мг (табл. 4). Максимальна сорбційна ємність q_{max} зростає в ряду КН (103.1 мг/г) < КЧ (177.3 мг/г) < КБ (247.1 мг/г), що відображає послідовне збільшення кількості активних центрів та розвиненості пористої структури. Значення безрозмірного фактора Ленгмюра R_L для всіх трьох форм перебуває в інтервалі $0 < R_L < 1$, що підтверджує сприятливий характер процесу адсорбції [6]. Зниження R_L

у ряду КН (0.353) $\rightarrow$ КЧ (0.240) $\rightarrow$ КБ (0.146) додатково підтверджує підвищення спорідненості поверхні до Pb^{2+} зі збільшенням ступеня обвуглення сировини.

Апроксимацію тих самих експериментальних даних моделлю Фрейндліха наведено на рис. 2. На відміну від Ленгмюра, криві Фрейндліха не виходять на плато і продовжують монотонно зростати у всьому діапазоні концентрацій, що є наслідком ступеневі природи рівняння $q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$. За низьких та середніх рівноважних концентрацій ($C_e < 100$ мг/дм³) обидві моделі описують експериментальні дані з порівнянною точністю. Однак за високих концентрацій модель Фрейндліха систематично завищує розрахункові значення q_e – особливо для форми КБ, де прогнозоване значення при $C_e = 500$ мг/дм³ сягає ~ 315 мг/г, тоді як модель Ленгмюра дає фізично обґрунтоване значення ~ 223 мг/г, близьке до експериментального плато.

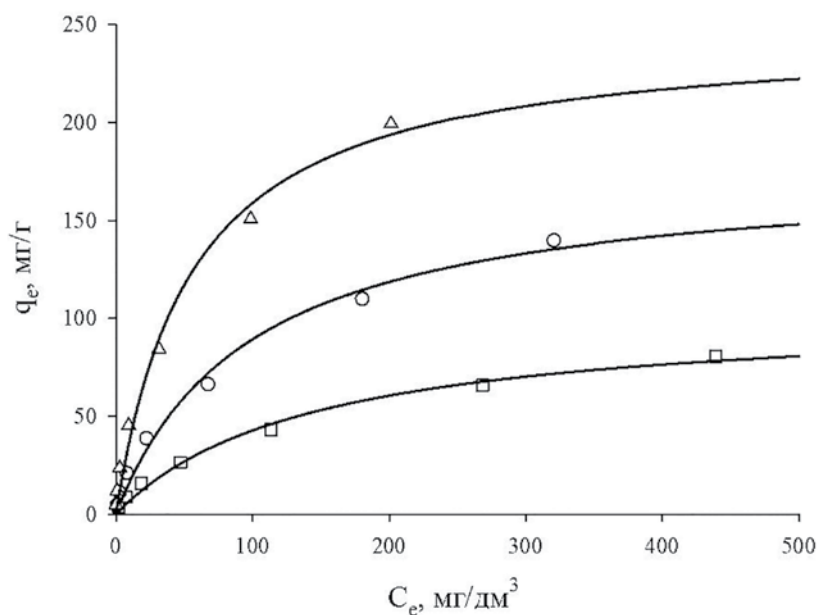


Рис. 1. Ізотерми адсорбції Pb^{2+} на кострицевих сорбентах: апроксимація моделлю Ленгмюра ($pH\ 5.5$; $T = 25\ ^\circ C$). $\square$ КН; $\circ$ КЧ; $\triangle$ КБ

Fig. 1. Adsorption isotherms of Pb^{2+} on hemp hurd sorbents: Langmuir model fit ($pH\ 5.5$; $T = 25\ ^\circ C$). $\square$ US; $\circ$ PC; $\triangle$ BC.

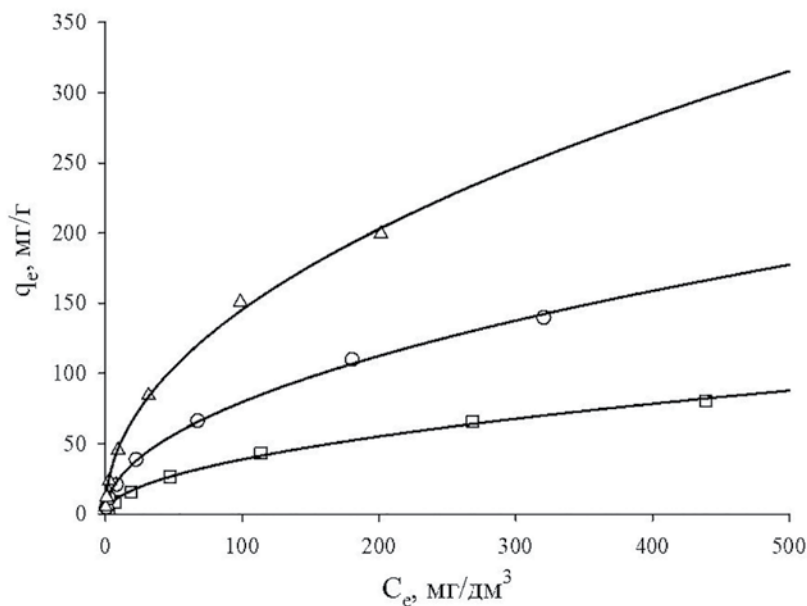


Рис. 2. Ізотерми адсорбції Pb^{2+} на кострицевих сорбентах: апроксимація моделлю Фрейндліха ($pH\ 5.5$; $T = 25\ ^\circ C$). $\square$ КН; $\circ$ КЧ; $\triangle$ КБ

Fig. 2 Adsorption isotherms of Pb^{2+} on hemp hurd sorbents: Freundlich model fit ($pH\ 5.5$; $T = 25\ ^\circ C$). $\square$ US; $\circ$ PC; $\triangle$ BC.

Формальне порівняння коефіцієнтів детермінації (табл. 4) показує, що обидві моделі забезпечують високу якість апроксимації ($R^2 > 0.987$ для обох). Проте вибір оптимальної моделі не може ґрунтуватися виключно на числових критеріях. Ключовим аргументом на користь моделі Ленгмюра є її фізична обґрунтованість: наявність плато насичення відповідає реальній поведінці сорбентів з обмеженою кількістю активних центрів, тоді як необмежене зростання ємності за Фрейндліхом при $C_e \rightarrow \infty$ не має фізичного сенсу для реальних сорбційних систем. Отримане для біовугілля КБ значення $q_{max} = 247.1$ мг/г перевищує більшість літературних аналогів біоcharу з агровідходів (88–150 мг/г) [11] і узгоджу-

ється з рівнем сучасних конопляних біовуглеців [14], наближаючись до показників комерційного активованого вугілля (200–350 мг/г), що підтверджує конкурентоспроможність розробленого матеріалу.

Кінетика сорбції Pb^{2+} на кострицевих сорбентах. Для встановлення швидкісних характеристик процесу проведено кінетичні дослідження ($C_0 = 100$ мг/дм³; pH 5,5; $T = 25$ °C). Кінетичні дані апроксимовано моделлю псевдо-другого порядку (ПДП) Хо – Маккея [5]. Лінеаризовану форму рівняння ПДП (3) та початкову швидкість сорбції h_0 (4) надано рівняннями:

$$t/q_t = 1 / (k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

$$h_0 = k_2 \cdot q_e^2 \quad (4)$$

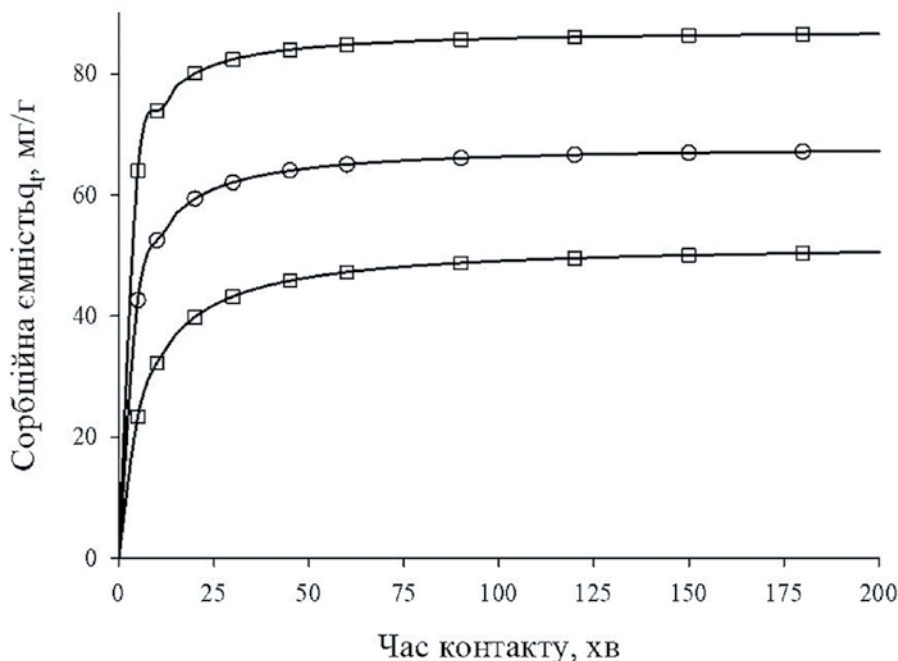


Рис. 3. Кінетика адсорбції Pb^{2+} на кострицевих сорбентах: апроксимація моделлю ПДП ($C_0 = 100$ мг/дм³; pH 5,5; $T = 25$ °C). □ КН; ○ КЧ; △ КБ
 Fig. 3. Kinetics of Pb^{2+} adsorption on hemp hurd sorbents: pseudo-second-order model fit ($C_0 = 100$ mg/L; pH 5.5; $T = 25$ °C). □ US; ○ PC; △ BC.

Кінетичні криві сорбції Pb^{2+} для трьох форм сорбенту наведено на рис. 3. Усі три залежності демонструють характерну двофазну поведінку: інтенсивне поглинання іонів свинцю в перші 30 хв контакту, протягом яких реалізується від 55 до 60 % загальної сорбційної ємності з подальшим уповільненням процесу та виходом на рівноважне плато в інтервалі 120–150 хв. Така динаміка пояснюється послідовною зміною лімітуючої стадії: на початковому етапі процес контролюється масопередачею до високодоступних поверхневих центрів, тоді як на завершальному – внутрішньочастинковою дифузією іонів Pb^{2+} у мікропористій структурі вуглецевого каркаса. Нахил початкової ділянки кривих суттєво зростає в ряду КН $\rightarrow$ КЧ $\rightarrow$ КБ, що відображає збільшення початкової швидкості

сорбції. Теоретичні криві моделі ПДП, розраховані нелінійним методом найменших квадратів (SigmaPlot 15.0), адекватно описують експериментальні дані у всьому часовому інтервалі.

Модель забезпечує відмінну апроксимацію для всіх трьох форм сорбенту з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0.993\text{--}0.999$ і збігом розрахованого та дослідного q_e в межах $\Delta < 3.5\%$, що однозначно вказує на хемосорбцію як лімітуючу стадію процесу [5] (рис. 3). Початкова швидкість сорбції $h_o = k_2 \cdot q_e^2$ зростає у 5.7 разів від необробленої костриці ($8.47 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$) до біовугілля КБ ($47.98 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$), що має важливе практичне значення для проектування швидкодіючих систем очищення стічних вод з обмеженим часом контакту, де ключовим параметром є саме початкова продуктивність сорбенту.

Табл. 5

Параметри моделі псевдо-другого порядку для сорбції Pb^{2+}

Table 5.

Parameters of the pseudo-second-order model for Pb^{2+} sorption.

Сорбент	k_2 , $\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$	q_e (розрах.), мг/г	q_e (експерт.), мг/г	Δq_e , %	R^2	Початкова швидкість h_o , $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$
КН	0.00312	52.1	50.4	3.4	0.998	8.47
КЧ	0.00487	68.3	66.0	3.5	0.999	22.72
КБ	0.00628	87.4	85.2	2.6	0.999	47.97

Для додаткової верифікації результатів нелінійної регресії кінетичні дані подано у лінеаризованих координатах $t/q_t - t$ (рис. 4). Лінеаризована форма моделі ПДП $t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 \cdot q_e^2)$ дозволяє незалежно визначити параметри з нахилу і відрізка прямої. Експериментальні точки для всіх трьох сорбентів формують чіткі лінійні залеж-

ності з $R^2 = 0.997\text{--}1.000$, що підтверджує коректність обраної моделі. Значення q_e , визначені з лінеаризації (64.1; 81.3; 103.3 мг/г), дещо перевищують результати нелінійного фіту (52.1; 68.3; 87.4 мг/г), що є відомою особливістю лінеаризованого методу, який надає більшої ваги точкам за великих значень t [5].

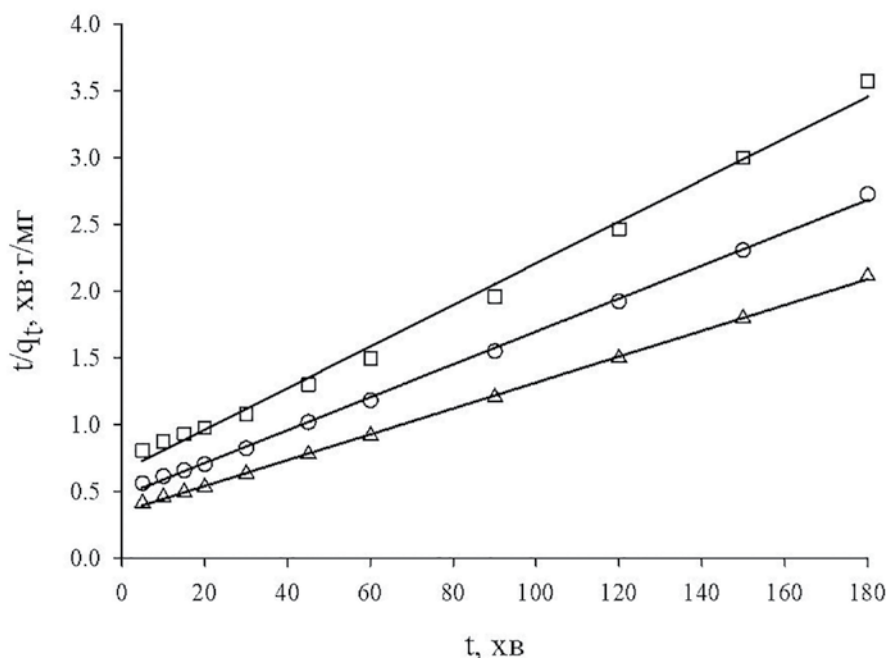


Рис. 4. Лінеаризація моделі псевдо-другого порядку: $t/q_t - t$. □ КН; ○ КЧ; △ КБ
Fig. 4. Linearization of pseudo-second-order model: t/q_t vs t . □ US; ○ PC; △ BC.

Модель внутрішньочастинкової дифузії Вебера – Морріса. Для виявлення дифузійного вкладу в загальну швидкість процесу кінетичні дані оброблено за моделлю Вебера – Морріса у координатах $q_t - t^{1/2}$ за рівнянням (5):

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C. \quad (5)$$

Залежності на рис. 5 для всіх трьох форм сорбенту чітко розділяються на два лінійні сегменти. Перший сегмент із більшим нахилом k_{id1} відповідає стадії швидкої сорбції на легкодоступних поверхневих активних центрах, контрольованій переважно зовнішньою масопередачею з об'єму розчину до поверхні частинок. Другий сегмент із меншим нахилом k_{id2} відображає повільнішу внутрішньочастинкову дифузію іонів Pb^{2+} у мікропористій структурі вуглецевого карка-

са аж до встановлення сорбційної рівноваги.

Принципово важливо, що жодна з прямих не проходить через початок координат – наявність ненульового відрізка C на осі q_t свідчить про те, що внутрішньочастинкова дифузія не є єдиною лімітуючою стадією процесу, а зовнішня масопередача також робить помітний вклад у загальну кінетику [7]. Зростання відрізка C від 7.4 (КН) до 17.6 (КБ) корелює зі зростанням розвиненості мікропористої структури біовугілля, що підтверджується незалежними даними CHN-аналізу.

Оптимальний інтервал рН для всіх форм становить 5.0–6.0: поверхня несе від'ємний заряд ($pH > pH_{ТНЗ}$), що сприяє електростатичному притяганням Pb^{2+} . При $pH < 4$ зростає конкуренція протонів; при $pH > 7$ починається гідроліз $Pb(OH)_2$.

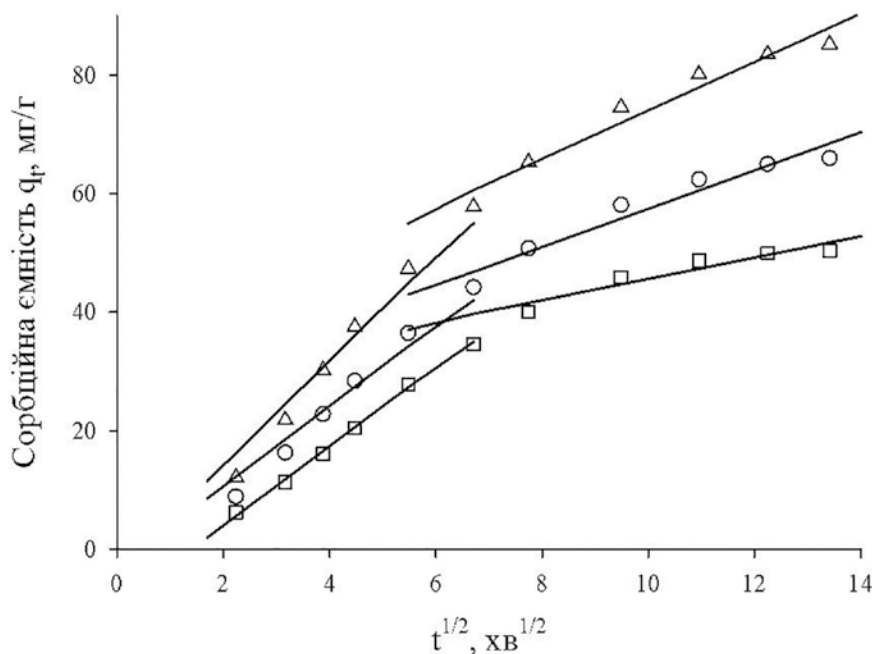


Рис. 5. Модель Вебера – Морріса: $q_t - t^{1/2}$ ($C_0 = 100$ мг/дм³; pH 5,5; $T = 25$ °C). □ КН; ○ КЧ; △ КБ
 Fig. 5. Weber-Morris model: q_t vs $t^{1/2}$ ($C_0 = 100$ mg/L; pH 5.5; $T = 25$ °C). □ US; ○ PC; △ BC.

Було показано конкуруючий вплив іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . За присутності цих іонів (50 мг/дм³) зниження ємності для КН – 18–22 %, для КЧ – 12–15 %, для КБ – лише 8–10 %. Більша стійкість КБ може бути зумовлена ймовірним переважанням π -катіонних взаємодій з ароматичними фрагментами карбонізованого каркаса, які менш чутливі до конкуренції двовалентних катіонів; це припущення потребує підтвердження прямими спектральними методами.

Регенерація відпрацьованих сорбентів. Можливість багаторазового використання сорбенту є одним із ключових критеріїв його практичної придатності. Регенерацію відпрацьованих кострицевих сорбентів проводили шляхом оброблення 0.1 М розчином нітратної кислоти за кімнатної температури упродовж 60 хв із подальшим відмиванням

дистильованою водою до нейтральної реакції. Вибір саме нітратної кислоти зумовлений тим, що протонування поверхневих кисневмісних груп у кислому середовищі витісняє іони Pb^{2+} з активних центрів, а нітрат-іон утримує свинець у розчині завдяки високій розчинності $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і не утворює малорозчинних осадів (на відміну від сульфатної чи хлоридної кислот, що здатні давати PbSO_4 або малорозчинні хлоридні форми); крім цього, нітрат-аніон збігається з протиіоном вихідного модельного розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, що виключає внесення стороннього аніона. Подібний регенераційний підхід із застосуванням розведеної HNO_3 описано для лігноцелюлозного біовугілля [13]. Динаміку зміни сорбційної ємності протягом п'яти послідовних циклів сорбції – десорбції наведено на рис. 6.

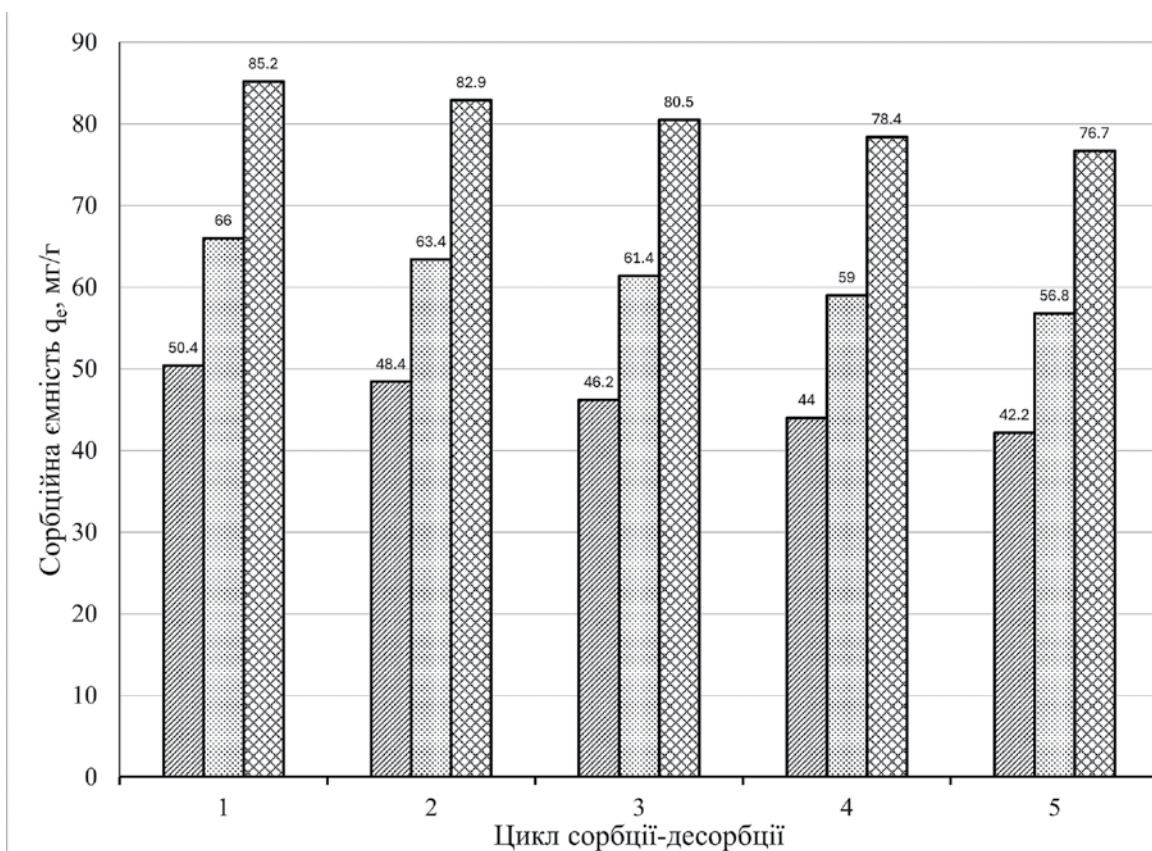


Рис. 6. Зміна сорбційної ємності протягом 5 циклів сорбції – десорбції (0.1 M HNO_3)
 Fig. 6. Sorption capacity over 5 sorption-desorption cycles (0.1 M HNO_3).

Ступінь десорбції Pb^{2+} для біовугілля KB знижується від ~92 % у першому циклі до ~86 % у п'ятому, залишаючись у межах 86–92 %. Збереження сорбційної ємності після п'яти циклів становить ~90 % для KB, ~86 % для КЧ і ~84 % для КН відносно початкових значень. Вища стійкість біовугілля KB до циклічної регенерації, ймовірно, пов'язана з переважанням π -катионних взаємодій та фізичної адсорбції в мікропорах, які є більш оборотними порівняно з комплексоутворенням через функціональні групи $-COOH$ і $-OH$, характерним для необробленої костриці КН. Поступове зниження ємності з кожним циклом зу-

мовлено частковим руйнуванням активних центрів під дією кислотного середовища та незворотним зв'язуванням частини іонів свинцю у важкодоступних мікропорах.

Порівняльна оцінка. Орієнтовну економічну привабливість матеріалу оцінювали за відносною собівартістю, нормованою на вартість вихідної сировини (умовна одиниця – питома вартість 1 кг костриці). За такого нормування відносна собівартість кострицевого біовугілля становить ~1.8 (з урахуванням виходу 29.7 % і енерговитрат піролізу при 550 °C), тоді як для комерційного активованого вугілля аналогічний показник, за літературними даними, пе-

ребуває в межах 15–30 [2, 15], тобто собівартість біовугілля приблизно у 8–17 разів нижча. Наведена оцінка є попередньою і ґрунтується на порівнянні сировинної та енергетичної складових; вона не враховує повний життєвий цикл та ресурс роботи комерційного сорбенту, тому потребує уточнення за результатами техніко-економічного розрахунку. При $q_{max} = 247.1$ мг/г (діапазон АВ: 200–350 мг/г) та збереженні ~90 % ємності після п'яти циклів регенерації біовугілля КБ є потенційно привабливою низьковартісною альтернативою, остаточно конкурентоспроможність якої потребує підтвердження порівняльними кінетичними та ресурсними випробуваннями з комерційним АВ.

Обмеження дослідження. Текстурні характеристики сорбентів (питома поверхня за БЕТ, розподіл пор) і поверхневі функціональні групи (ІЧ-/Раман-спектроскопія) у межах цієї роботи інструментально не визначали; їх оцінювали опосередковано – за даними елементного СНН-аналізу, виходу продукту та параметрів кінетичних моделей. Тому твердження про розвинену мікропористу структуру та запропоновані механізми адсорбції (π -катіонні взаємодії, комплексоутворення з групами $-\text{COOH}$ і $-\text{OH}$) слід розглядати як узгоджені з літературою [3, 4, 13] гіпотези, що потребують підтвердження прямими структурними та спектральними методами. Термогравіметричний аналіз вихідної сировини також не виконували. Пряме інструментальне визначення текстурних і спектральних характеристик, а також порівняльні кінетичні й ресурсні випробування з комерційним активованим вугіллям становлять основні напрями подальших досліджень.

ВИСНОВКИ. Уперше системно досліджено адсорбційні властивості трьох форм кострицевих сорбентів з *Cannabis sativa* L. сорту «Гляниця». Контрольоване термічне оброблення (350–550 °С) забезпечує конкурентоспроможний сорбент без дорогих активуючих реагентів.

Рівноважні дані найкраще описують ізотермою Ленгмюра: q_{max} зростає від 103.1 (КН) до 247.1 мг/г (КБ), що перевищує більшість літературних аналогів [11] і наближається до комерційного АВ.

Кінетика підпорядковується моделі ПДП Хо – Маккея ($R^2 = 0.993\text{--}0.999$). Початкова швидкість h_0 зростає у 5.7 разів від 8.47 до 47.98 мг·г⁻¹·хв⁻¹. Модель Вебера – Морріса виявила спільний вклад зовнішньої масо-передачі та дифузії в порах [7].

Оптимальний рН 5.0–6.0. Біовугілля КБ найбільш стійке до конкуренції $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (зниження ємності лише 8–10 %).

Регенерація 0.1 М HNO_3 забезпечує 86–92 % десорбції для КБ зі збереженням 90 % ємності після 5 циклів. Собівартість у 8–17 разів нижча за комерційне АВ.

ВКЛАД АВТОРІВ:

А. В. Іванченко – постановка завдання дослідження, аналіз отриманих даних;

О. О. Пасенко – проведення експериментальних робіт;

Є. С. Осокін – оброблення результатів експериментів.

Автори брали участь у підготовці, редагуванні та доопрацюванні статті. Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

ФІНАНСУВАННЯ. Роботу виконано в рамках науково-дослідної роботи кафедри хімічних та біологічних технологій Дніпровського державного технічного університету «Одержання хімічно модифікованих сорбентів із вторинної сировини» (01.09.2024–31.08.2026), № ДР 0124U004316.

ADSORPTION OF Pb^{2+} IONS BY HEMP HURD BIOCHAR FROM INDUSTRIAL HEMP (CANNABIS SATIVA).

O. Pasenko^a, Y. Osokin^b, A. Ivanchenko^a

^a*Dniprovsky State Technical University, Dniprobudivska str., 51900 Kamianske, Ukraine;*

^b*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, 4-B Metrohichna str., 03143 Kyiv, Ukraine, *e-mail: osokin@bitp.kyiv.ua*

The adsorption properties of three sorbent forms derived from industrial hemp hurd (*Cannabis sativa* L., 'Glianytsia' variety, Poltava region, Ukraine) untreated (US), partially carbonized at 350 °C for 45 min (PC) and fully carbonized biochar at 550 °C for 75 min (BC) were studied for Pb^{2+} removal from model aqueous solutions. Equilibrium data were described by the Langmuir and Freundlich models with parameters determined by nonlinear least-squares regression (SigmaPlot 15.0). The Langmuir model provided a physically sound description due to its saturation pla-

teau corresponding to the finite number of active sites; the maximum sorption capacity q_{max} increased as US (103.1 mg/g) < PC (177.3 mg/g) < BC (247.1 mg/g), approaching commercial activated carbon (200–350 mg/g). Although the Freundlich model yielded comparable R^2 values, it overestimated q_e at high equilibrium concentrations, confirming the Langmuir preference on the basis of physical adequacy. Sorption kinetics followed the Ho–McKay pseudo-second-order model ($R^2 = 0.993–0.999$), confirming chemisorption as the rate-limiting step. The initial sorption rate h_0 increased 5.7-fold from US (8.47 mg · g⁻¹ · min⁻¹) to BC (47.98 mg · g⁻¹ · min⁻¹). Weber-Morris analysis revealed two linear segments with non-zero intercepts, indicating combined contributions of external mass transfer and pore diffusion. Optimum pH was 5.0–6.0; BC showed the highest resistance to Ca^{2+}/Mg^{2+} competition (capacity loss only 8–10 %). Regeneration with 0.1 M HNO₃ retained 90 % of BC capacity after five sorption-desorption cycles. The estimated production cost is 8–17 times lower than commercial activated carbon, making hemp hurd biochar an economically attractive alternative for Pb^{2+} removal from industrial wastewater.

Keywords: Pb^{2+} adsorption; Cannabis sativa biochar; hemp hurd; Langmuir isotherm; sorption kinetics; wastewater treatment.

ЛІТЕРАТУРА

1. Puglia M. et al. Assessment of hemp hurd-derived biochar. *Heliyon*. 2023. **9**. P. e14698. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e14698
2. Wang J., Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2019. **227**. P. 1002–1022. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282

3. Tan X. et al. Application of biochar for removal of pollutants. *Chemosphere*. 2015. **125**. P. 70–85.
doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058
4. Raji Z. et al. Adsorption of heavy metals: mechanisms, kinetics. *Waste*. 2023. **1**(3). P. 775–805.
doi: 10.3390/waste1030046
5. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model. *Process Biochem*. 1999. **34**(5). P. 451–465.
doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
6. Langmuir I. Adsorption of gases on plane surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**(9). P. 1361–1403.
doi: 10.1021/ja02242a004
7. Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of adsorption on carbon. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*. 1963. **89**(2). P. 31–60.
8. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials. *J. Hazard. Mater.* 2008. **157**. P. 220–229.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024
9. Zhang Z. et al. Single-step hydrothermal synthesis of biochar from hemp stalk core. *Sustain. Chem. Pharm.* 2023. **36**. P.101316.
doi: 10.1016/j.scp.2023.101316
10. Amaducci S. et al. Key cultivation techniques for hemp. *Ind. Crops Prod.* 2015. **68**. P. 2–16.
doi: 10.1016/j.indcrop.2014.06.041
11. Patra, J. M., Panda, S. S., & Dhal, N. K. Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review. *Int. J. Res. Biosci.* 2017. **6**(1). P. 1–7.
12. Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 1907. **57**. P. 385–470.
doi: 10.1515/zpch-1907-5723
13. Huang Z., Wang Q., Zhang Y., Du B., Zhou J., Ji D. Effects of pyrolysis temperatures and modified methods on rice husk-derived biochar characteristics and heavy metal adsorption. *Molecules*. 2025. **30**(17). P. 3616.
<https://doi.org/10.3390/molecules30173616>
14. Liu L., Yu W., Zhang Z., Li Q., Peng C., Wu K., Liu D., He S., Liu N., Li X. Ultrasonic-assisted K⁺ modification of industrial hemp stalk hydrothermal biochar for highly effective adsorption of Pb²⁺. *Materials*. 2025. **18**(10). P. 2348.
<https://doi.org/10.3390/ma18102348>
15. Bassareh H., Karamzadeh M., Movahedirad S. Synthesis and characterization of cost-effective and high-efficiency biochar for the adsorption of Pb²⁺ from wastewater. *Sci. Rep.* 2023. **13**. P. 15608.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-42918-0>

REFERENCES

1. Puglia M. et al. Assessment of hemp hurd-derived biochar. *Heliyon*. 2023. **9**: e14698.
doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e14698
2. Wang J., Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2019. **227**: 1002–1022.
doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282
3. Tan X. et al. Application of biochar for removal of pollutants. *Chemosphere*. 2015. **125**: 70–85.
doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058
4. Raji Z. et al. Adsorption of heavy metals: mechanisms, kinetics. *Waste*. 2023. **1**(3): 775–805.
doi: 10.3390/waste1030046
5. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model. *Process Biochem*. 1999. **34**(5): 451–465.
doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
6. Langmuir I. Adsorption of gases on plane surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**(9): 1361–1403.
doi: 10.1021/ja02242a004
7. Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of adsorption on carbon. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*. 1963. **89**(2): 31–60.
8. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials. *J. Hazard. Mater.* 2008. **157**: 220–229.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024
9. Zhang Z. et al. Single-step hydrothermal

- synthesis of biochar from hemp stalk core. *Sustain. Chem. Pharm.* 2023. **36**: 101316. doi: 10.1016/j.scp.2023.101316
10. Amaducci S. et al. Key cultivation techniques for hemp. *Ind. Crops Prod.* 2015. **68**: 2–16. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.06.041
11. Patra, J. M., Panda, S. S., & Dhal, N. K. Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review. *Int. J. Res. Biosci.* 2017. **6**(1): 1–7.
12. Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 1907. **57**: 385–470. doi: 10.1515/zpch-1907-5723
13. Huang Z., Wang Q., Zhang Y., Du B., Zhou J., Ji D. Effects of pyrolysis temperatures and modified methods on rice husk-derived biochar characteristics and heavy metal adsorption. *Molecules.* 2025. **30**(17): 3616. <https://doi.org/10.3390/molecules30173616>
14. Liu L., Yu W., Zhang Z., Li Q., Peng C., Wu K., Liu D., He S., Liu N., Li X. Ultrasonic-assisted K^+ modification of industrial hemp stalk hydrothermal biochar for highly effective adsorption of Pb^{2+} . *Materials.* 2025. **18**(10): 2348. <https://doi.org/10.3390/ma18102348>
15. Bassareh H., Karamzadeh M., Movahedirad S. Synthesis and characterization of cost-effective and high-efficiency biochar for the adsorption of Pb^{2+} from wastewater. *Sci. Rep.* 2023. **13**: 15608. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42918-0>

Стаття надійшла: 28.04.2026.

Статтю прийнято до друку: 10.05.2026.

Статтю опубліковано: 25.06.2026.