

DOI: 10.15593/2224-9400/2020.2.07

УДК 663.482:628.316

Ю.А. Смятская¹, В.С. Попов²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

²Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт
генетических ресурсов растений имени Н.И. Вавилова,
Санкт-Петербург, Россия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОСОРБЕНТОВ

Целью исследования явилось изготовление биосорбентов из растительных отходов пивоваренного предприятия – пивной дробины с целью извлечения ионов железа общего (суммы Fe^{2+} и Fe^{3+}) из сточных вод. В настоящее время существует две большие экологические проблемы, связанные с утилизацией отходов и очисткой сточных вод от поллютантов. Изготовление сорбентов из отходов пивной промышленности является решением сразу двух упомянутых задач.

В литературном обзоре рассмотрены примеры использования пивной дробины в качестве сорбционного материала для извлечения углеводов и ионов тяжелых металлов. Для увеличения сорбционной емкости сорбционного материала предлагается проводить химическую модификацию с помощью соляной кислоты [1, 2]. Однако для промывки образца до нейтрального значения pH требуется большое количество воды. Для снижения потребления энергоресурсов в работе предлагается проводить термическую модификацию.

Термическая модификация пивной дробины позволяет улучшить сорбционные свойства в 1,5 раза по сравнению с исходной и повысить эффективность очистки до 92,1 %. При создании гранулированных материалов, где в качестве связующего используется хитозан, удастся получить новый биосорбент, который удобен в использовании с сорбционной емкостью 13 мг/г по отношению к ионам железа общего (суммы Fe^{2+} и Fe^{3+}).

Предложены пути утилизации отработанных сорбентов в качестве добавок в почву при выращивании технических культур. Данная добавка позволит обогатить почву микроэлементами и выступить в роли разрыхляющей добавки, улучшить ее структуру, влаго- и воздухообмен.

Ключевые слова: пивная дробина, биосорбент, хитозан, сорбция.

Yu.A. Smyatskaya¹, V.S. Popov²

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
Saint-Petersburg, Russian Federation

²N.I. Vavilov Research Institute of Plant Industry,
Saint-Petersburg, Russian Federation

USE OF PLANT WASTE FOR THE PRODUCTION OF BIOSORBENTS

The aim of the study was the use of spent grain for the manufacture of sorption material for the extraction of total iron ions (the sum of Fe^{2+} and Fe^{3+}) from wastewater. Currently, there are two major environmental problems associated with waste disposal and wastewater treatment from pollutants. The manufacture of sorbents from the waste of the beer industry is the solution of two of these problems.

The literature review examines examples of the use of beer grains as a sorption material for the extraction of hydrocarbons and heavy metal ions. To increase the sorption capacity, the authors of [1-2] propose a chemical modification with hydrochloric acid; however, a large amount of water is required to flush the sample to a neutral pH. To reduce energy consumption in work, it is proposed to carry out thermal modification

Thermal modification of spent grain allows to improve the sorption properties by 1.5 times compared to the original and increase the cleaning efficiency up to 92.1%. When creating granular materials where chitosan is used as a binder, it is possible to obtain a new sorbent that is convenient to use with sorption capacity of 13 mg/g with respect to total iron ions (the sum of Fe^{2+} and Fe^{3+}).

Ways of utilizing spent sorbents as additives to the soil in the cultivation of industrial crops are proposed. This additive will enrich the soil with microelements and act as a loosening additive, improve its structure, moisture and air exchange.

Keywords: *spent grain, biosorbent, chitosan, sorption.*

В настоящее время пищевая промышленность образует много отходов, которые в дальнейшем находят свое применение в качестве сорбционных материалов для очистки воды [3, 4].

Не исключением является и пивоваренная промышленность, производящая большое количество жидких и твердых отходов, которые должны быть переработаны для предотвращения загрязнения окружающей среды. Основную часть твердых отходов, образующихся при производстве пива, составляет пивная дробина (до 98 % общего количества) [5].

Пивная дробина образуется в процессе фильтрации осахаренного затора. Она содержит оболочки и нерастворимые части солода и несоложенных материалов, жиры и белки, безазотистые экстрактивные вещества. Отработанный кизельгур содержит органические вещества и диатомит, осевшие на нем в процессе фильтрации пива.

Пивная дробина и отработанный кизельгур находят применение во многих отраслях хозяйственной деятельности человека, при этом постоянно ведутся поиски новых, более экономически выгодных и рациональных способов их утилизации [6].

В работах [5, 7] отмечены варианты практического использования пивной дробины. Чаще всего пивная дробина реализуется животноводческим хозяйствам в качестве корма. В то же время использование отходов пивоваренной промышленности в животноводстве в сыром виде серьезно тормозится незначительным сроком их годности (при температуре от +15 °С он составляет не более 2–3 суток), что связано с высокой влажностью пивной дробины (86–88 %), кроме того, это усложняет транспортировку дробины на большие расстояния [8].

Главное условие эффективной переработки пивной дробины – удаление из нее влаги. Этого можно добиться ее отжимом на шнековой отстойной центрифуге и последующей сушкой на шнековой вальцовой сушилке до остаточной влажности около 5–10 % [9].

Проведенные модельные лабораторные исследования показали возможность использования пивной дробины и отработанного кизельгура в качестве высокоэффективного сорбента различных загрязнителей, в том числе для удаления углеводов и проведения биологической рекультивации черноземной почвы, имеющей различную степень загрязнения нефтью, основного загрязнителя окружающей среды [10]. Показано, что пивная дробина и отработанный кизельгур стимулируют процесс удаления углеводов [11].

Рассмотрение поверхности пивной дробины с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что на ее поверхности существуют микропоры, что может говорить об адсорбционных свойствах данного материала.

Отработанное зерно ячменя может использоваться и в качестве биосорбента для удаления тяжелых металлов из сточных вод. В работах [1, 2] исследовалась эффективность использования отработанной пивной дробины в качестве адсорбента для удаления ионов Fe (III) из водного раствора.

Максимальное время адсорбции фиксировали на 120 мин при скорости перемешивания 100 об/мин. Максимальная эффективность адсорбции 66 и 77 % была получена как для сырой, так и для отработанной пивной дробины при оптимальном времени адсорбции 120 мин, рН 8,0 и дозе адсорбента 1,0 г / 50 мл раствора. Модель изотермы по

Ленгмюру лучше согласуется с экспериментальными данными по сравнению с моделью изотермы Фрейндлиха.

Результаты исследования [12, 13] показали, что отработанные продукты пивоваренной промышленности можно экономически и эффективно применять в качестве биосорбента для удаления ионов Cu (II) из сточных вод.

Было продемонстрировано, что по сравнению с необработанной пивной дробинкой кондиционирование пивной дробины в растворе соляной кислоты улучшает эффективность сорбции приблизительно на 40 %. Насыщение противоионами функциональных групп, присутствующих на поверхности зерна, проводили в соляной кислоте, растворах гидроксида натрия и хлорида кальция. Благодаря сходным химическим характеристикам функциональных групп, оптимизация процессов сорбции может применяться и в других биосорбентах. Подтверждено, что ионный обмен является основным механизмом сорбции тяжелых металлов в природных сорбентах.

В работе [14] рассмотрен потенциал использования отработанной пивной дробины при удалении кадмия и цинка из водной системы. Оценка процесса сорбционных процессов воздействия переменных процесса показала, что рН, начальная концентрация ионов металла и количество дозировки влияют на сорбцию и поглощение ионов Cd и Zn пивной дробинкой. Кинетическая модель псевдвторого порядка дала лучшее описание процесса сорбции. Модель изотермы Ленгмюра лучше приспособлена для описания сорбции ионов Cd , в то время как модели Ленгмюра и Фрейндлиха хорошо описывают сорбцию ионов Zn . Результаты исследований показывают, что ионы металлов были успешно адсорбированы с эффективностью удаления 94,46 % для Zn и 77,81 % для Cd .

Таким образом, результаты исследования продемонстрировали потенциал пивной дробины как альтернативного сорбента, экономически эффективного и экологичного, способного полноценно очищать сточные воды от ионов тяжелых металлов и железа общего.

Проблема очистки вод от ионов железа общего также является актуальной в настоящее время. Производственные сточные воды содержат в своем составе ионы железа. Так, например, в обмывочных водах котлов ТЭС содержится 7–8 г/л, в сточных водах металлургических предприятий обнаруживается до 8,0 мг/дм³. Источником железа в сточных водах могут быть травильные и гальванические цеха, участ-

ки подготовки металлических поверхностей, цеха крашения тканей и других производств. Предложенный в данной статье гранулированный сорбент на основе пивной дробины и хитозана может использоваться на этапе предварительной очистки сточных вод, поступающих на комплексные очистные сооружения либо на локальные очистные сооружения небольших промышленных предприятий.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовалась пивная дробина с ООО «Пивоваренная компания «Балтика». Схема исследования приведена на рис. 1.

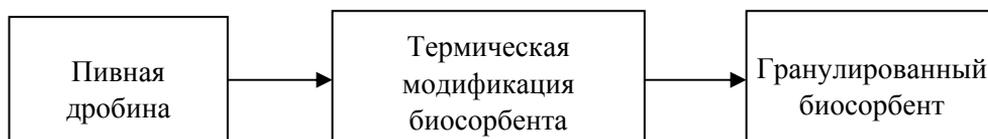


Рис. 1. Схема проведения исследования

Для увеличения сорбционных свойств предлагается проводить термическую модификацию образцов. Термогравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1500.

Термообработку проводили в условиях ограниченного доступа кислорода с использованием программируемой муфельной печи ПМК 80П. При этом были получены следующие образцы:

№ 1 – исходная пивная дробина;

№ 2 – пивная дробина, обработанная при температуре 200 °С в течение 20 мин;

№ 3 – пивная дробина, обработанная при 300 °С в течение 20 мин;

№ 4 – пивная дробина, обработанная при 400 °С в течение 20 мин;

№ 5 – пивная дробина, обработанная при 500 °С в течение 20 мин.

Для изучения сорбционных свойств полученные материалы в количестве 20 г/л добавляли в модельные растворы, содержащие ионы железа общего, с начальной концентрацией 50 мг/л и проводили процесс сорбции в течение 20 мин в динамических условиях на лабораторном встряхивателе. Затем модельные растворы отфильтровывали и анализировали остаточное содержание ионов железа спектрофотометрическим методом по методике (ПНД Ф 14.1:2.4.50–96) с использованием многоцелевого спектрофотометра UV-1280 фирмы SHIMADZU.

Для расчета эффективности очистки использовали формулу

$$\Xi = \frac{C_n - C_p}{C_n} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где C_n и C_p – начальная и равновесная концентрации раствора, мг/л.

Адсорбционную емкость A , мг/г, адсорбента в момент времени определяли по уравнению

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где C_n – начальная концентрация раствора, мг/л; C_p – равновесная концентрация раствора, мг/л; m – масса сорбента, г; V – объем раствора, мл.

Определение адсорбционной активности по метиленовому голубому проводили согласно ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный», адсорбционную активность по йоду – согласно ГОСТ 6217–74 «Уголь активный древесный дробленый», насыпную плотность – по ГОСТ Р 55959–2014 «Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности».

Для получения гранул готовили смесь хитозана в уксусной кислоте, к 96 мл 3%-ной уксусной кислоты добавляли 4 г хитозана, затем смесь перемешивали в течение 45 ч до полного растворения хитозана. В полученную гелеобразную смесь вносили 5 г термообработанной пивной дробины, перемешивали до однородной суспензии и вливали по капельно ($V = 0,5 \dots 1$ мл) через шприц в 5%-ный раствор едкого натрия (NaOH). Затем гранулы выдерживали в щелочном растворе в течение суток и затем промывали до нейтрального значения pH.

Результаты и их обсуждение. Было выдвинуто предположение, что поскольку пивная дробина содержит в себе целлюлозу и гемицеллюлозу, она должна проявлять сорбционные свойства. Исследования по определению эффективности очистки модельных растворов от ионов железа общего (суммы Fe^{2+} и Fe^{3+}) проводили с термообработанной (ТПД) и исходной пивной дробинкой (ПД). Внешний вид исходной и термообработанной пивной дробины приведен на рис. 2.

Для определения оптимальных условий термической обработки пивной дробины был проведен термогравиметрический анализ, который показал температурный диапазон от 200 до 400 °C (рис. 3) [15].

Была исследована эффективность очистки образцов по отношению к ионам железа общего, которые представлены в табл. 1.



Рис. 2. Пивная дробина исходная (а) и термообработанная (б)

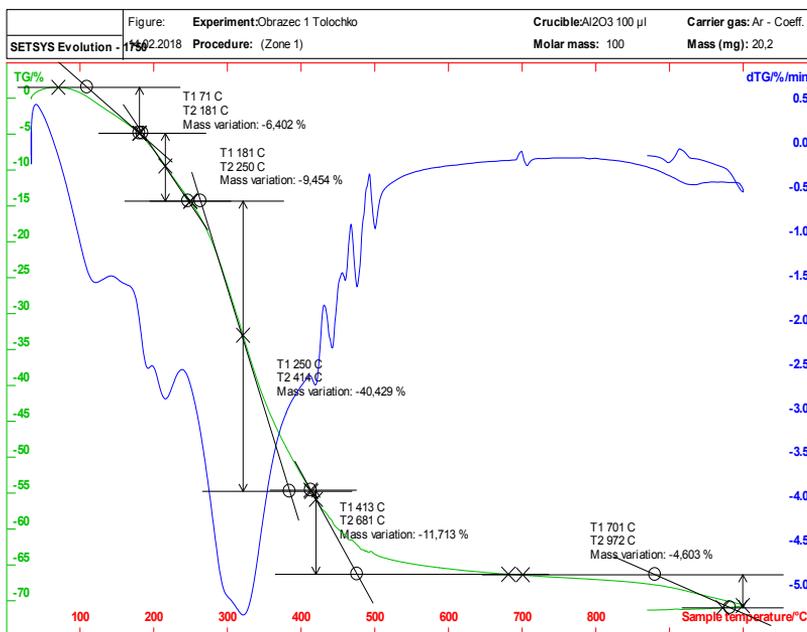


Рис. 3. Термогравиметрический анализ пивной дробины

Таблица 1

Эффективность очистки (Э) модельного раствора от ионов железа общего (суммы Fe^{2+} и Fe^{3+}) в зависимости от степени термической обработки

Номер образца	C_n , мг/л	C_k , мг/л	Э, %	A, мг/г
1	50	20,0	60,0	1,5
2	50	8,1	83,9	2,1
3	50	6,5	87,0	2,2
4	50	4,0	92,1	2,3
5	50	3,9	93,0	2,3

Из табл. 1 видно, что с повышением температуры обработки у сорбционного материала эффективность очистки вод от ионов (суммы Fe^{2+} и Fe^{3+}) из модельного раствора увеличивается. Наилучшие результаты эффективности очистки 92,1 и 93 % были получены для образцов, термообработанных при температуре 400 и 500 °С соответственно в течение 20 мин. Повышение температуры термообработки свыше 400 °С является не целесообразным по причине незначительного увеличения эффективности очистки и сорбционной емкости и увеличением энергозатрат. Дальнейшие исследования были проведены с образцом № 4.

При использовании сорбционных материалов важным параметром является кислотность среды, поэтому были проведены дополнительные исследования, демонстрирующие зависимость эффективности очистки от pH среды (рис. 4).

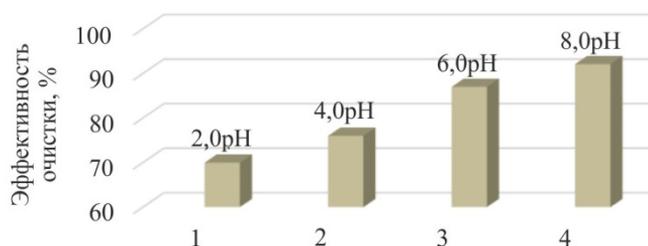


Рис. 4. Эффективность очистки раствора от ионов железа общего с помощью термообработанной пивной дробины в зависимости от pH раствора

Увеличение показателя кислотности среды благотворно влияет на эффективность очистки и повышает ее до 92,1 %. При значении pH более 3,5 железо (III) может находиться в водной фазе в виде комплексного соединения, а при pH более 8,0 в виде комплекса существует и железо (II).

Применение порошкообразного материала затруднительно из-за его сыпучести и способности к пылеобразованию. Предложено к ТПД добавлять связующее – хитозан, для формирования гранул методом покапельного гранулирования (рис. 5).

Хитозан, полученный из пищевых отходов (панциря краба), обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к тяжелым металлам и радиоактивным элементам [16–22]. Поэтому предлагается использовать данный материал в качестве связующего и как дополнительный модификатор для повышения сорбционных свойств. На рис. 5 представлен внешний вид гранул на основе ТПД и хитозана [23].



Рис. 5. Вид гранул на основе ТПД и хитозана (а) и процесс их получения (б)

Для гранулированных сорбентов (ГС) была определена сорбционная емкость A (суммы Fe^{2+} и Fe^{3+}), которая составила 13 мг/г, что превышает термообработанную ПД в 5 раз.

Были изучены сорбционные свойства материалов ПД, ТПД и ГС по метиленовому голубому и по йодопоглощению, а также определена насыпная плотность. Сорбционные характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики полученных сорбционных материалов

Вид сорбента	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Адсорбционная активность по йоду, %	Насыпная плотность, г/см ³
ПД	27,8	26,6	0,215
ТПД	34,8	28,4	0,300
ГС	33,8	27,1	—

Адсорбционная активность по йоду и метиленовому голубому может быть использована для приблизительной оценки удельной поверхности некоторых типов адсорбентов. С помощью метиленового голубого можно определить количество пор с размером 1,5 нм, а с помощью раствора йода – 1,0 нм.

Из табл. 2 видно, что значения адсорбционной активности по метиленовому голубому и йоду увеличивается в ряду: ПД, ТПД. Термическая обработка позволяет увеличить количество пор разного размера, в том числе с размером 1,0 и 1,5 нм. Введение связующего хитозана

несколько уменьшает количество пор, «замазывает» их, но рост эффективности очистки до 93 % связан с хемосорбционными свойствами хитозана. Структурная формула хитозана содержит амино- ($-\text{NH}_2$) и гидроксильные группы ($-\text{OH}$), которые участвуют в процессе сорбции.

Сорбционные материалы после использования требуют утилизации, поэтому предлагается использовать их в качестве добавки при выращивании растений. Отработанные сорбенты не ухудшают рост и развитие растений, поэтому можно рекомендовать отработанные сорбенты использовать при выращивании технических культур. Железо является необходимым элементом для роста растений, а хитозан обладает обеззараживающим действием, что благотворно влияет на рост технических культур.

Таким образом, изучены сорбционные свойства биосорбентов на основе пивной дробины. Термическая обработка пивной дробины позволяет увеличить эффективность очистки модельных растворов от ионов железа общего до 92,1 % и сорбционной емкости 2,1 мг/г. Создание гранулированных сорбентов на основе хитозана в качестве связующего, позволило увеличить сорбционную емкость до 13 мг/г. Предложены пути утилизации отработанных гранулированных сорбентов в качестве добавок для выращивания технических культур.

Список литературы

1. Shuguang Lu, Stuart W. Gibb. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99, iss. 6. – P. 1509–1517. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.024
2. Assessment of the influence of counter ions on biosorption of copper cations in brewer's spent grain – Waste product generated during beer brewing process / S. Wierzba, M. Rajfur, M. Nabrdalik, A. Kłos // *Microchemical Journal*. – 2019. – Vol. 145. – P. 196–203.
3. Influence of wheat husk modification on sorption properties of heavy metal ions / N. Politaeva, Y. Smyatskaya, E. Safonova, N. Barsukova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 288(1), 012023. DOI: 10.1088/1755-1315/288/1/012023
4. Studying the sorption of heavy metal ions by materials based on food industry waste / Y. Smyatskaya, N. Politaeva, L. Olshanskaya, E. Tatarinceva, S. Efremova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 288(1), 012027. DOI: 10.1088/1755-1315/288/1/012027
5. Экологические аспекты использования отходов пивоварения / С.В. Долгушина, А.В. Белов, Н.М. Мусаева, Э.Ю. Булычев // *Пиво и напитки*. – 2003. – № 2. – С. 28–29.

6. Руденко Е.Ю. Утилизация отходов пивоварения. – Самара: Изд-во СамГТУ, 2012. – 113 с.
7. Панченко С.Л. Экологические проблемы предприятий, перерабатывающих растительное сырье // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы: материалы конф. – Воронеж, 2018. – Т. 1, № 9. – С. 702–704.
8. Лисова О.М., Елфимова Ю.М., Радишаускас Т.А. Управление устойчивым развитием предприятий: эколого-экономический аспект // Научный журнал КубГАУ. – 2017. – № 133(09). DOI: 10.21515/1990-4665-133-004
9. К вопросу о способах утилизации пивной дробины / С.М. Петров, С.Л. Филатов, Е.П. Пивнова, В.М. Шибанов // Пиво и напитки. – 2014. – № 6. – С. 32–37.
10. Руденко Е.Ю., Бахарев В.В. Биологическая рекультивация нефтезагрязненной почвы отходами пивоварения // Вестник ВГУИТ. – 2012. – № 4. – С. 133–136. DOI: 10.20914/2310-1202-2012-4-133-136
11. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 70 с.
12. Performance evaluation of Fe (III) adsorption onto brewers' spent grain / O.C. Izinyon, O.E. Nwosu, L.O. Akhigbe, I.R. Ilaboya // Nigerian Journal of Technology. – 2016. – Vol. 35, no.4. – P. 970–978. DOI: 10.4314/njt.v35i4.36
13. Wastewater treatment of Iron (III) ions with residual biomass of microalgae *Chlorella sorokiniana* / Yu.A. Smyatskaya, A.A. Fazullina, N.A. Politaeva, A.N. Chusov, A.A. Bezborodov // Ecology and Industry of Russia. – 2019. – No. 23(6). – P. 22–27.
14. Adsorptive Removal of Cd^{2+} and Zn^{2+} From Aqueous System by BSG / R.O.A. Adelagun, A.U. Itodo, E.P. Berezi, O.J. Oko, E.A. Kamba, C. Andrew, H.A. Bello // Chemistry and Materials Research. – 2014. – Vol. 6, no. 2. – P. 104–112.
15. Smyatskaya Y., Kosheleva A., Taranovskaya E. Sorption properties of materials based on residual biomass // MATEC Web of Conferences 245, 2018. DOI: 10.1051/mateconf/201824518005
16. Скрябина Г.К., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
17. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Сорбционные свойства хитина и его производных: хитин, его строение и свойства // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. – М.: Наука, 2002. – С. 217–246.
18. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 51–56.
19. Бифункциональные компоненты для очистки воды на основе хитозана / П.В. Татаринов [и др.] // Будущее технической науки: тез. докл. VII Междунар. молодеж. науч.-техн. конф. – Нижний Новгород, 2009. – С. 291–292.
20. Sorption of Rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan / L.A. Zemskova [et al.] // Intern. Symp. on Technetium. – Science and Utilisation. IST – 2005. – Oarai, Japan, 2005. – P. 73–75.

21. Sorption of Rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan / L.A. Zemskova [et al.] // *J. of Nuclear and Radiochem. Sciences.* – 2005. – Vol. 6, no. 3. – P. 221–222.

22. Степанова С.В. Очистка модельных вод от ионов трехвалентного железа сточными водами производства целлюлозы из отходов злаковых культур // *Вестник технологического университета.* – 2017. – Т. 20, № 16. – С. 137–141.

23. Собгайда Н.А., Макарова Ю.А. Влияние природы связующего материала на сорбционные свойства сорбентов, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса // *Вестник Самарского государственного технического университета. Физико-математические науки.* – 2011. – № 1. – С. 116–122.

References

1. Shuguang Lu, Stuart W. Gibb. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorben. *Bioresource Technology.* April 2008, Vol. 99, Issue 6, pp. 1509-1517. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.024

2. Sławomir Wierzba, Małgorzata Rajfur, Małgorzata Nabrdalik, Andrzej Kłos. Assessment of the influence of counter ions on biosorption of copper cations in brewer's spent grain – Waste product generated during beer brewing process. *Microchemical Journal.* March 2019, vol. 145, pp. 196-203.

3. Politaeva, N., Smyatskaya, Y., Safonova, E., Barsukova, N. Influence of wheat husk modification on sorption properties of heavy metal ions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 288(1), 012023. DOI: 10.1088/1755-1315/288/1/012023

4. Smyatskaya, Y., Politaeva, N., Olshanskaya, L., Tatarinceva, E., Efremova, S. Studying the sorption of heavy metal ions by materials based on food industry waste. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 288(1), 012027. DOI: 10.1088/1755-1315/288/1/012027

5. Dolgushina S.V., Belov A.V., Musaeva N.M., Bulichev E.Ju. Ekologicheskie aspekty ispolzovaniya othodov pivovareniya [Environmental aspects of the use of brewing waste] *Pivo i napitki*, 2003, no. 2, pp. 28-29.

6. Rudenko E.Yu. Utilizaciya othodov pivovareniya [Brewing waste disposal]. Samara, SamGTU, 2012.

7. Panchenko S.L. Ekologicheskie problemy predpriyatij, pererabatyvayushchih rastitel'noe syr'yo [Ecological problems of plants processing plant raw materials] *Materialy konferencii*, 2018, Vol. 1, No 9, Voronezh, pp. 702-204.

8. Lisova O.M., Elfimova YU.M., Radishauskas T.A. Upravlenie ustojchivym razvitiem predpriyatij: ekologo-ekonomicheskij aspekt [Management of sustainable development of enterprises: environmental and economic aspects]. *Nauchnyj zhurnal KubGAU*, 2017, No133(09). DOI: 10.21515/1990-4665-133-004

9. Petrov S.M., Filatov S.L., Pivnova E.P., SHibanov V.M. K voprosu o sposobah utilizacii pivnoj drobinny [To the question of how to utilize beer grains] *Pivo i napitki*, 2014, no. 6, pp. 32-37.

10. Rudenko E.Yu., Baharev V.V. Biologicheskaya rekul'tivaciya neftezagryaznennoj pochvy othodami pivovareniya [Biological reclamation of oil-contaminated soil with brewing waste]. *Vestnik VGUIT*, 2012, No 4, pp. 133-136. DOI: 10.20914/2310-1202-2012-4-133-136

11. Drugov Yu.S. Ekologicheskie analizy pri razlivah nefiti i nefteproduktov [Environmental analyzes during oil and oil product spills]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanij, 2007.

12. Izinyon O.C., Nwosu O.E., Akhigbe L.O., and Ilaboya I.R. Performance evaluation of Fe (III) adsorption onto brewers' spent grain. *Nigerian Journal of Technology*. October 2016, vol. 35, no. 4, pp. 970-978. DOI: 10.4314/njt.v35i4.36

13. Smyatskaya Yu.A., Fazullina A.A., Politaeva N.A., Chusov A.N., Bezborodov A.A. Wastewater treatment of Iron (III) ions with residual biomass of microalgae *Chlorella sorokiniana*. *Ecology and Industry of Russia*. 2019, 23(6), pp. 22-27.

14. Adelagun R.O.A., Itodo A.U., Berezi E.P., Oko O.J., Kamba E.A., Andrew C. and Bello H.A. Adsorptive Removal of Cd^{2+} and Zn^{2+} From Aqueous System by BSG. *Chemistry and Materials Research*. 2014, Vol.6 No.2, pp. 104-112.

15. Smyatskaya, Y., Kosheleva, A., Taranovskaya, E. Sorption properties of materials based on residual biomass. *MATEC Web of Conferences*, 245, 2018. DOI: 10.1051/mateconf/201824518005

16. Skryabina, G.K. Hitin i hitozan: poluchenie, svojstva i primenenie [Chitin and chitosan: production, properties and application]. Moscow, Nauka, 2002, 368 p.

17. Gorovoj, L.F. Sorbcionnye svojstva hitina i ego proizvodnyh: hitin, ego stroenie i svojstva [Sorption properties of chitin and its derivatives: chitin, its structure and properties]. Hitin i hitozan. Poluchenie, svojstva i primenenie. Moscow.: Nauka, 2002, pp. 217-246.

18. Gal'brajh, L.S. Hitin i hitozan: stroenie, svojstva, primenenie [Chitin and chitosan: structure, properties, application] *Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, 2001, vol. 7, no. 1, pp. 51-56.

19. Tatarinov P.V. Bifunkcional'nye komponenty dlya ochistki vody na osnove hitozana [Bifunctional components for water treatment based on chitosan]. *Tez. dokl. VII Mezhdunar. molodezh. nauch.-tekhn. konf. Budushchee tekhnicheskoy nauki: Nizhnij Novgorod*, 2009, pp. 291-292.

20. Zemskova L.A. et al. Sorption of Rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan. *Intern. Symp. on Technetium. – Science and Utilisation*. IST, May 24-27, 2005, Oarai, Japan. pp. 73-75.

21. Zemskova L.A. et al. Sorption of Rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan. *J. of Nuclear and Radiochem. Sciences*, 2005, vol. 6, no. 3, pp. 221-222.

22. Stepanova S.V. Ochistka model'ny`x vod ot ionov trexvalentnogo zheleza stochny`mi vodami proizvodstva cellyulozy` iz otxodov zlakovy`x kul`tur [Purification of model waters from ferric ions by wastewater from the production

of cellulose from cereal waste]. Bulletin of the Technological University, 2017, 20, no. 16, pp. 137-141.

23. Sobgajda N.A., Makarova Yu.A. Vliyanie prirody svyazuyushchego materiala na sorbcionnye svoystva sorbentov, izgotovlennyh iz othodov agropromyshlennogo kompleksa [The influence of the nature of the binder material on the sorption properties of sorbents made from agricultural wastes]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Fiziko-matematicheskie nauki*, 2011, no. 1, pp. 116-122.

Получено 19.04.2020

Об авторах

Смятская Юлия Александровна (Санкт-Петербург, Россия) – кандидат технических наук, ведущий специалист НИЛ «Промышленная экология» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Инженерно-строительный институт (194064, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, e-mail: Makarovayulia169@mail.ru).

Попов Виталий Сергеевич (Санкт-Петербург, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Федерального исследовательского центра Всероссийского института генетических ресурсов растений имени Н.И. Вавилова (190000, г. Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, 42, 44, e-mail: popovitaly@yandex.ru).

About the authors

Yuliya A. Smyatskaya (St. Petersburg, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Institute of Civil Engineering (29, Politechnical str., St. Petersburg, 194064, e-mail: Makarovayulia169@mail.ru).

Vitaly S. Popov (St. Petersburg, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Senior Researcher, N.I. Vavilov Research Institute of Plant Industry (42, 44, Bolshaya Morskaya str., St. Petersburg, 190000, e-mail: popovitaly@yandex.ru).