

А.В. КОВЕХОВА, Л.А. ЗЕМНУХОВА, О.Д. АРЕФЬЕВА

## Сорбционные свойства продуктов переработки отходов производства подсолнечника

*Приведены результаты исследования адсорбционной активности сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника по отношению к веществам различной природы – метиленовому синему, метиловому оранжевому и йоду. Изучены физико-химические характеристики сорбентов: насыпная плотность, значение pH водной вытяжки, массовая доля золы, влаги и водорастворимых веществ. Представлены результаты исследований элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии зольных остатков полученных сорбентов.*

*Ключевые слова:* плодовые оболочки подсолнечника, сорбционные свойства, элементный состав.

**Sorption properties of wastes from the production of sunflower.** A.V. KOVEKHOVA (Far Eastern Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), L.A. ZEMNUKHOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), O.D. AREFIEVA (Far Eastern Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The results of the study of adsorption activity of sorbents from sunflower shells in relation to substances of different nature – methylene blue, methyl orange and iodine are given. Physical and chemical characteristics of sorbents are studied: bulk density, pH value of aqueous solution, mass fraction of ash, moisture and water-soluble substances. The data of elemental, X-ray phase analysis and IR spectroscopy of ash residues of the obtained sorbents are also presented.*

*Key words:* sunflower shells, sorption properties, elemental composition.

### Введение

Подсолнечник – одна из основных масличных культур в России. На его долю приходится около 75 % площадей, занимаемых масличными культурами, и до 80 % производимого в стране растительного масла [4]. Благодаря расширению посевных площадей и высокой урожайности валовой сбор семян подсолнечника в России постоянно растет [14]. Вместе с ростом объемов производства подсолнечного масла увеличиваются и объемы отходов его производства – лузги, которая скапливается в огромных количествах на маслоэкстракционных заводах. Предприятия масложировой промышленности несут большие затраты на складирование отходов на своей территории и их вывоз на полигоны, что со временем приводит к образованию легковоспламеняющегося биогаза, который ухудшает состояние окружающей среды [5, 9].

Вопросу переработки и утилизации лузги подсолнечника уделяется большое внимание. Например, предложено использовать лузгу для очистки загрязненных нефтью земель,

---

\*КОВЕХОВА Анна Васильевна – кандидат химических наук, доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), АРЕФЬЕВА Ольга Дмитриевна – кандидат педагогических наук, доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

обеспечения аэрации и отвода избыточной влаги [12]. Эффективным способом утилизации плодовых оболочек подсолнечника является производство твердого биотоплива гранулированием. Гранулированное биотопливо из лузги подсолнечника имеет преимущество по сравнению с древесным сырьем, поскольку обладает меньшей зольностью [13, 23]. Экстракт из шелухи подсолнечника может быть использован как экологически чистый ингибитор для предотвращения коррозии низкоуглеродистой стали в кислой среде [11, 20]. Зола лузги подсолнечника содержит такие элементы, как калий, кальций, магний и фосфор, поэтому считается хорошим калийно-фосфорным и щелочным удобрением [11].

Важным направлением использования плодовых оболочек подсолнечника может стать производство сорбентов на их основе. Такие сорбенты могут быть использованы для очистки природных и техногенных вод, загрязненных ионами железа, марганца, меди, свинца, кадмия, кобальта, хрома, цинка [7, 17, 19, 24], аммония [21], а также для удаления фенолов [10, 22] и нефтепродуктов [16].

Цель настоящей работы – изучить физико-химические и сорбционные свойства материалов из плодовых оболочек подсолнечника.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служила шелуха подсолнечника (ПШ). Ее промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе, измельчали в мельнице-ступке Pulverisette 2 (Fritsch, Германия). Измельченную шелуху фракционировали с помощью набора сит; использовали фракцию с частицами размером 0,315–0,500 мм (образец 1). Сорбенты из подготовленного сырья получали по разным схемам (табл. 1).

Таблица 1

Образцы сорбентов и схемы их получения

Номер образца	Схема получения	Выход сорбента, % от массы сырья
1	ПШ измельченная	–
2	ПШ измельченная, обработка 1%-м раствором NaOH	85
3	ПШ измельченная, обработка 2%-м раствором NaOH	70
4	ПШ измельченная, обработка 2%-м раствором NaHCO <sub>3</sub>	82
5	ПШ измельченная, воздействие отрицательных температур	95
6	Гидролизный лигнин из ПШ	37
7	Гидролизный лигнин из ПШ, обработка 1%-м раствором NaOH	35
8	Полифепан (коммерческий продукт)	–
9	Активфбра-1 (коммерческий продукт)	–
10	Активфбра-2 (коммерческий продукт)	–

Образец 2 изготовлен обработкой ПШ 1%-м раствором NaOH в течение 60 мин без перемешивания, с дальнейшей промывкой дистиллированной водой, нейтрализацией 1%-м раствором соляной кислоты и промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Образцы 3 и 4 получили путем обработки ПШ 2%-м раствором гидроксида или гидрокарбоната натрия при 80 °С в течение 60 мин без перемешивания с использованием контроллера температуры ЕКТ Hei-Con (Heidolph, Германия). Затем их промывали дистиллированной водой до pH 8,5–9,5, нейтрализовали раствором соляной кислоты с pH 2,5 и однократно промывали дистиллированной водой. Для приготовления образца 9 ПШ выдерживали в дистиллированной воде в течение 2 ч при температуре 25 °С, далее 24 ч при температуре около минус 18 °С, после чего шелуху размораживали, отфильтровывали

и высушивали на воздухе. Гидролизный лигнин получали в закрытых сосудах XP-1500 Plus в микроволновой печи SEM MARS X следующим образом: 20 мин – нагрев, 40 мин – варка ( $t = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 20 мин – охлаждение с использованием 1%-го раствора серной кислоты. Массовое соотношение Т : Ж = 1 : 13. После охлаждения гидролизный лигнин отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на воздухе (образец 6). Обработку гидролизного лигнина раствором NaOH проводили аналогично образцу 2, в результате чего получали образец 7.

Была исследована также Актифибра (образцы 9 и 10) – коммерческий продукт компании ООО «БиоТехнологии» (РФ, Республика Алтай), выпускаемый на основе подсолнечного шрота. Актифибру получают в процессе производства концентрата подсолнечного белка в виде твердого остатка после отделения белоксодержащего раствора двумя способами: путем обработки шрота гидроксидом натрия при значениях pH до 9,5 (Актифибра-1) или купажирования с ферментным препаратом – протосубтилином (Актифибра-2). Образцы Актифибры фракционировали с помощью набора сит, для исследования использовали фракцию с частицами размером 0,315–0,500 мм. Далее образцы промывали в дистиллированной воде, подвергали кипячению в течение 10 мин и высушивали на воздухе.

Образцом для сравнения служил промышленный сорбент Полифепан (Р N001047/02, ЗАО «Сайнтекс», Санкт-Петербург), производимый из древесного гидролизного лигнина (образец 8).

Массовую долю водорастворимой золы и pH водной вытяжки определяли по ГОСТ 4453-74<sup>1</sup>, массовую долю влаги – по ГОСТ 12597-67<sup>2</sup>, массовую долю золы – по ГОСТ 12596-67<sup>3</sup>. Насыпную плотность измеряли гравиметрическим методом, руководствуясь ГОСТ 8269.0-97<sup>4</sup>. Сорбционную активность оценивали по метиленовому синему (или голубому) и метиловому оранжевому согласно ГОСТ 4453-74, а также по йоду – в соответствии с ГОСТ 6217-74<sup>5</sup>.

Адсорбционную активность сорбентов изучали по метиленовому синему в условиях среды желудка и двенадцатиперстной кишки для трех концентраций маркерного вещества: 0,1, 0,01 и 0,002 % в соответствии с работами [6].

Химический состав образцов устанавливали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S 5500 (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным спектрометром Ultra Dry (Thermo Scientific, США). С целью определения строения образцов были записаны ИК-спектры поглощения в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия).

## Обсуждение результатов

По данным элементного анализа, зола образцов 1, 3–5, 9 и 10 состоит в основном из K, Ca и Mg. Наибольшее количество K наблюдается в образцах 1, 5 и 10, не обработанных гидроксидом натрия. Воздействие щелочными растворами способствует экстракции соединений калия в раствор. Наибольшее содержание Na имеет образец 9, что

<sup>1</sup> ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Введен 01.01.1976 г. 23 с.

<sup>2</sup> ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. Введен 30.06.1967 г. 5 с.

<sup>3</sup> ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. Введен 03.02.1967 г. 4 с.

<sup>4</sup> ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-химических испытаний. Введен 01.07.1998 г. 109 с.

<sup>5</sup> ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Введен 01.01.1976 г. 8 с.

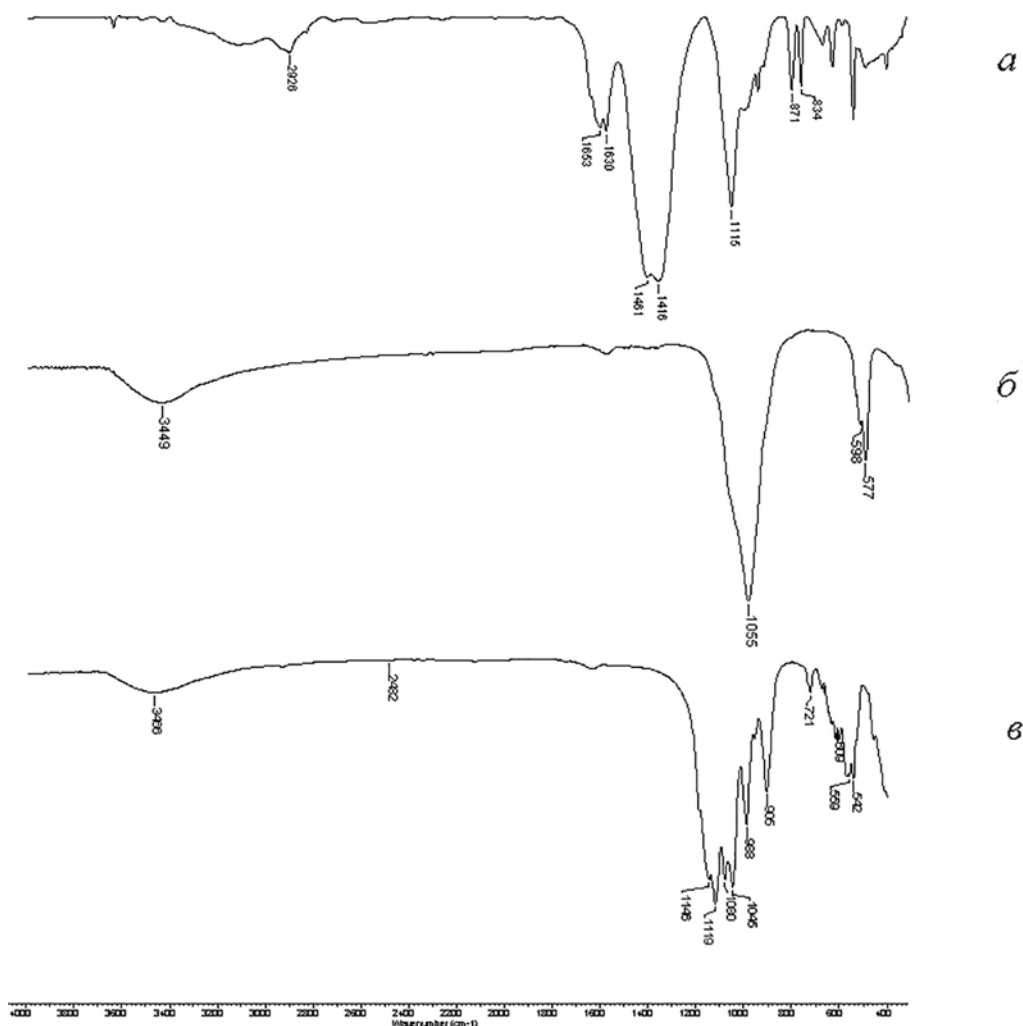
связано со способом его получения – обработкой гидроксидом натрия при значениях pH до 9,5. Необходимо отметить, что оба образца Актифибры характеризуются повышенным содержанием фосфора (21 и 30 %), в отличие от плодовых оболочек подсолнечника, где содержание этого элемента всего 2 % (табл. 2). Такое содержание фосфора в образцах Актифибры объясняется его высоким содержанием в подсолнечном шроте [15, 18], в состав которого входит фитиновая кислота и ее соли (фитаты).

Таблица 2

Содержание химических элементов в зольных остатках образцов из плодовых оболочек подсолнечника и Актифибры

Элемент	Образец 1	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 9	Образец 10
Mg	9	51	42	40	18	22
K	24	9	9	32	14	26
Ca	10	30	34	17	9	15
Na	1	1	1	1	27	4
P	2	–	–	1	21	30

Примечание. Прочерк – не определено.



ИК-спектры зольных остатков Актифибры-1 (а), Актифибры-2 (б) и плодовых оболочек подсолнечника (в)

В ИК-спектре образца 1 присутствуют полосы поглощения в областях 1450–1410 и 880–860 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям карбонатных групп, входящих в состав золы [1] (см. рисунок, а). Анализ ИК-спектра золы Активфібры-1 (образец 9) показывает, что полосы поглощения соответствуют деформационным (576, 599 см<sup>-1</sup>) и валентным (1055 см<sup>-1</sup>) колебаниям PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> групп (см. рисунок, б). ИК-спектр золы Активфібры-2 (образец 10) имеет более сложный характер (см. рисунок, в): выделяется несколько групп полос поглощения в области 1146–455 см<sup>-1</sup>. Характерное колебание PO<sub>4</sub> в P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> проявляется в виде полос при 1146–1118 и 722 см<sup>-1</sup> [8], что позволяет отнести соединения в золе к полифосфатному типу. Наличие полос поглощения валентных (3466 и 3450 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1650 см<sup>-1</sup>) колебаний групп ОН в спектрах всех образцов свидетельствует о присутствии воды.

Идентификация линий по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2 показала, что основными соединениями, входящими в состав золы ПШ (образец 1), являются карбонаты. В состав золы Активфібры-1 (образец 9) входит фосфат натрия, а также смешанный фосфат натрия и магния, золы Активфібры-2 – полифосфаты различного состава (табл. 3). Полученные результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Таблица 3

Соединения, входящие в состав золы плодовых оболочек подсолнечника и Активфібры (по данным РФА)

Образец	Способ получения	Состояние	Идентифицированные соединения
1	Без обработки	Аморфно-кристаллическое	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaO, MgO, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
9	Обработка шрота NaOH	Кристаллическое	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KCl, Na <sub>4</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NaCaPO <sub>4</sub>
10	Купажирование шрота с протосубтилином	Кристаллическое	K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , KCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , Na <sub>2</sub> MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Одной из важных технологических характеристик сыпучих материалов является насыпная плотность. Результаты определения значений насыпной плотности представлены в табл. 4, из которой следует, что данный показатель для всех исследованных образцов находится в пределах 167–393 кг/м<sup>3</sup>. Наибольшей насыпной плотностью обладают образцы необработанной лузги и гидролизного лигнина, наименьшей – образцы лузги, обработанные 2%-м раствором гидроксида или гидрокарбоната натрия.

Таблица 4

Характеристика сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника

Номер образца	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Массовая доля золы, %	Массовая доля влаги, %	Массовая доля водорастворимых веществ, %	pH водной вытяжки	Адсорбционная активность по I <sub>2</sub> , %	Адсорбционная активность по МС, мг/г	Адсорбционная активность по МО, мг/г
1	393,0	2,3	5,1	8,3	6,3	39,2	163,0	93,0
2	285,0	1,5	4,4	7,6	3,2	39,3	123,0	72,0
3	167,0	2,0	3,8	1,7	5,9	28,3	158,0	51,0
4	170,0	1,1	3,5	2,1	6,6	29,2	138,0	59,0
5	191,0	1,0	3,7	4,0	6,1	21,3	145,0	68,0
6	370,0	0,2	2,8	0,9	3,9	29,2	98,0	61,0
7	306,0	0,1	2,9	2,1	5,0	62,1	125,0	57,0
8	–	–	–	–	–	38,0–43,0*	125,0	58,0
9	310,0	9,8	11,0	16,7	6,5	48,0	237,0	64,0
10	309,0	6,6	10,5	15,8	6,6	52,0	273,0	35,0

\*Данные из работ [2, 3].

Примечание. Прочерк – нет данных.

Значения pH водной вытяжки образцов находятся в пределах 3,2–6,6. Наиболее кислую среду раствора имеют образцы 2 и 6 (ПШ и гидролизный лигнин), обработанные 1%-м раствором HCl. Полученные данные можно объяснить присутствием соляной кислоты в порах исследуемых образцов после нейтрализации гидроксида натрия.

При обработке образцов 2%-ми растворами NaOH и NaHCO<sub>3</sub> (образцы 3, 4), а также в гидролизном лигнине (образцы 6, 7) содержание водорастворимых веществ снижается. Образцы Активифибры имеют высокую зольность, что связано с повышенным содержанием фосфатов. В этих образцах больше водорастворимых веществ и влаги, что, возможно, объясняется наличием остатков зерен.

Адсорбционную активность исследуемых образцов определяли по традиционно используемым маркерам – йоду, MC и MO. Данные сорбаты обладают разной химической природой и применяются для моделирования сорбционной активности по отношению к низкомолекулярным загрязнителям. Адсорбционная активность изучаемых сорбентов по йоду, как показано в табл. 2, составляла 21–62 %. Высокие значения адсорбционной активности характерны для образца гидролизного лигнина, обработанного гидроксидом натрия (образец 7), низкие – для образцов ПШ, обработанных 2%-ми растворами NaOH и NaHCO<sub>3</sub>, образца, подвергавшегося заморозке, а также для необработанного гидролизного лигнина (образцы 3–6). Анализ показал, что значения сорбционной емкости полученных сорбентов по йоду (образцы 1, 2, 7, 9 и 10) сопоставимы или превышают сорбционную емкость Полифепана (38–43 %) [2, 3] – энтеросорбента, производимого из гидролизного лигнина. По-видимому, обработка низкоконцентрированными щелочными растворами способствует формированию микропористой структуры вещества.

Исследованные образцы по MC имеют высокие значения адсорбционной активности, сопоставимые (образцы 1–5, 7) или превышающие (образцы 9, 10) значения, характерные для коммерческого энтеросорбента Полифепана. Высокая поглощательная способность образцов Активифибры, возможно, связана с присутствием в них отрицательно заряженных фосфатов и полифосфатов. Все сорбенты, за исключением образца 10, обладают адсорбционной активностью по MO на уровне Полифепана. Высокая сорбционная способность, возможно, обусловлена присутствием на их поверхности кислотных центров Бренстеда, образующихся в результате гидратации карбонатов и фосфатов по кислотному типу. В состав Активифибры-2 (образец 10) входят полифосфаты, скорость гидратации которых меньше.

Моделирование адсорбционной активности сорбентов в условиях среды желудка и двенадцатиперстной кишки показало, что при больших концентрациях маркерного вещества (MC) образец ПШ, обработанный 2%-м NaOH (образец 3), имеет лучшие показатели, за исключением Активифибры (образцы 9 и 10) в нейтральной среде (табл. 5). При высокой и средней концентрации маркерного вещества поглощательная способность образцов в нейтральной среде выше, чем в кислой. При низких концентрациях MC показатели сорбционной активности образцов практически не отличаются друг от друга.

Таблица 5

**Сорбционная активность (мг/г) образцов по отношению к метиленовому синему в условиях среды желудка и двенадцатиперстной кишки**

Номер образца	pH = 2,0			pH = 7,5		
	C = 0,1 %	C = 0,01 %	C = 0,002 %	C = 0,1 %	C = 0,01 %	C = 0,002 %
3	53,1	8,7	2,1	94,1	11,3	2,3
4	45,0	6,5	1,9	84,8	10,8	2,2
5	41,7	6,9	2,1	83,8	10,6	2,2
6	41,7	9,8	2,4	58,8	11,5	2,5
8	–	11,9	2,4	28,9	12,6	2,4
9	–	9,1	3,8	164,8	12,8	2,1
10	–	7,6	3,7	159,3	11,9	2,1

Примечание. Прочерк – не определялось.

## Выводы

Установлена адсорбционная активность сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника по отношению к метиленовому синему (98–273 мг/г), метиловому оранжевому (35–93 мг/г) и йоду (21–62 %). Насыпная плотность изученных сорбентов составляет 167–393 кг/м<sup>3</sup>, значение рН водной вытяжки – 3,2–6,6, массовая доля золы – 0,1–9,8 %, влаги – 2,8–11 %, водорастворимых веществ – 0,9–16,7 %. Физико-химические и сорбционные свойства исследованных материалов зависят от условий их получения. Изученные образцы сорбентов из подсолнечной шелухи не уступают, а по некоторым показателям даже превосходят характеристики коммерческого энтеросорбента Полифелана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / под ред. Ю.А. Пентина. М.: Иностран. лит-ра, 1963. 591 с.
2. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 65–70.
3. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Щипко М.Л. Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы // Журн. Сиб. федер. ун-та. Серия: Химия. 2008. Т. 1, № 3. С. 286–292.
4. Восковых А.М., Зуева Е.Н., Стафеева И.А., Зуева Е.Е. Анализ динамики производства подсолнечника // Вестн. Алтайского гос. агр. ун-та. 2014. № 9 (119). С. 166–170.
5. Картушина Ю.Н., Кириченко М.А., Севрюкова Г.А. Получение меланина на основе отходов маслоэкстракционного производства // Вестн. технол. ун-та. 2016. № 16. С. 124–126.
6. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Хим.-фарм. журн. 2008. № 7. С. 30–33.
7. Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Валиев Р.Ш. Извлечение тяжелых металлов из загрязненных стоков с использованием адсорбентов и фитосорбентов // Экология и пром-сть России. 2015. Т. 19, № 11. С. 18–23.
8. Скогарева Л.С., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Минаева Н.А., Трипольская Т.А. Влияние глутаминовой кислоты и пероксида водорода на морфологию гидроксипатита, гидрофосфата и пирофосфата кальция // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 1. С. 3–10.
9. Смычагин Е.О., Мустафаев С.К. Анализ состава отходов очистки масличных семян и способов их утилизации и переработки // Науч. журн. КубГАУ. 2016. № 120. С. 651–663.
10. Сомин В.А., Бетг С.А., Комарова Л.Ф. Использование отходов растениеводства при очистке воды от фенола // Вода: химия и экология. 2016. № 4 (94). С. 48–53.
11. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П., Карабцов А.А., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Влияние отходов переработки растительного сырья на коррозию стали в агрессивных средах // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, вып. 9. С. 1484–1489.
12. Шагиев Б.З., Бурлака В.А., Ищенко Е.П., Бурлака Н.В. Эколого-экономическая эффективность применения лузги подсолнечника в процессе биодеструкции углеводородов нефти // Нива Поволжья. 2016. № 1 (38). С. 50–56.
13. Шаяхметова А.Х., Сафин Р.Р., Тимербаева А.Л., Зиятдинов Р.Р. Торрефицирование твердых видов биотоплива из древесины и лузги подсолнечника // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 8. С. 138–141.
14. Шеламова Н.А., Черкасова О.В. Состояние продовольственного рынка России // Агропродовольств. политика России. 2017. № 5 (65). С. 35–44.
15. Шурхно Р.А., Ахмадуллина Ф.Ю., Сироткин А.С., Галанцева Л.Ф., Ильинская О.Н. Анализ питательной ценности растительных кормов и вторичного сырья // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 21. С. 223–228.
16. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Зворыгина О.Б. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к нефтяным загрязнениям воды // Вестн. Башкир. ун-та. 2015. Т. 20, № 4. С. 1209–1212.
17. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Зворыгина О.Б. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к органическим и неорганическим примесям // Вестн. Башкир. ун-та. 2016. Т. 21, № 2. С. 314–318.
18. Японцев А.Э. Показатели питательности сырья для производства комбикормов // Птицеводство. 2016. № 6. С. 26–29.
19. Bozecka A., Bozecki P., Sanak-Rytlewska S. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions with selected organic wastes // Physicochem. Problems Miner. Proc. 2016. N 52 (1). P. 380–396. – <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp160132>
20. Hassannejad H., Nouri A. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution // J. Molecular Liquids. 2018. N 254. P. 377–382. – <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.142>

21. Ismail Z.Z., Hameed B.B. Sustainable application of agro-industrial biomass waste for water treatment: Recycling of sunflower seeds hulls for ammonium removal // *J. Solid Waste Technol. Management*. 2016. Vol. 42, N 4. P. 251–259. – <https://doi.org/10.5276/JSWTM.2016.251>
22. Kusmierek K., Swiątkowski A., Dąbek L. Removal of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions using agricultural waste as low-cost adsorbents // *Environ. Prot. Eng.* 2017. Vol. 43, N 4. P. 149–163. DOI: 10.5277/epe170412.
23. Martinka J., Rantuch P., Balog K. Fire hazard and heat of combustion of sunflower seed hull pellets // *J. Therm. Anal. and Calorimetry*. 2017. Vol. 130, iss. 3. P. 1531–1540. DOI: 10.1007/s10973-017-6414-1.
24. Oguz E., Ersoy M. Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modeling // *Ecotoxicol. and environment. safety*. 2014. Vol. 99. P. 54–60. – <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.004>