



Применение углеродсодержащего сорбента из плодовых оболочек риса для удаления фенола из водных растворов

О. Д. Арефьева^{1,2}, А. В. Ковехова^{1,2}✉, Л. А. Земнухова¹, Н. П. Моргун²

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия,
e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

Поступила в редакцию: 08.06.2022 г.; после доработки: 30.08.2022 г.; принята в печать: 06.09.2022 г.

Аннотация – В работе исследован углеродсодержащий материал как сорбент для удаления фенола из водных растворов, который получали гидролизом рисовой шелухи гидроксидом натрия с последующей карбонизацией твердого остатка при 400°C в условиях недостатка кислорода. Образец имеет сложную слоисто-волокнистую структуру с порами разной формы и находится в рентгеноаморфном состоянии. Кинетические кривые показали, что сорбционное равновесие на ~ 85% достигается через 60 мин после начала сорбции, и подчиняется в большей степени модели псевдвторого порядка ($R^2 > 0,9$), что указывает на взаимодействие между сорбатом (фенолом) и функциональными группами сорбента. Изотерма адсорбции лучше всего описывается уравнением Дубинина-Астахова и относится к физической адсорбции, которая определяется его пористой структурой.

Ключевые слова: фенол; сорбция; углеродсодержащий сорбент; шелуха риса.

Technologies for elimination of chemical hazards

Application of carbon-containing sorbent from rice husk to remove phenol from aqueous solutions

Olga D. Arefieva^{1,2}, Anna V. Kovekhova^{1,2}✉, Liudmila A. Zemnukhova¹, and Natalia P. Morgun²

¹Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

²Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

Received: June 8, 2022; Revised: August 30, 2022; Accepted: September 6, 2022

Abstract – In this work, a carbon-containing material was studied as a sorbent for removing phenol from aqueous solutions, which was obtained by hydrolysis of rice husks with sodium hydroxide

followed by carbonation of the solid residue at 400°C under conditions of oxygen lack. The sample has a complex layered-fibrous structure with pores of different shapes and is in an X-ray amorphous state. Kinetic curves have shown that the sorption equilibrium is reached by ~ 85% 60 minutes after the start of sorption, and obeys to a greater extent the pseudo-second order model ($R^2 > 0.9$), which indicates the interaction between the sorbate (phenol) and the functional groups of the sorbent. The adsorption isotherm is best described by the Dubinin-Astakhov equation and refers to physical adsorption, which is determined by its porous structure.

Keywords: phenol; sorption; carbon-containing sorbent; rice husk.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее приоритетных загрязнителей компонентов окружающей среды являются фенол и его производные. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных соединений и растворенных газов. Основными источниками загрязнения водной среды фенолами являются стоки красильного, лакокрасочного производств и нефтехимической промышленности [1].

Загрязнение природных вод фенолами встречается повсеместно на территории России, например, поверхностные водные источники Кемеровской области как одного из крупнейших промышленных регионов России [2], воды водохранилища города Пензы [3], система озер Кабан г. Казани [4], р. Тимптон в Южной Якутии [5], реки Волга и Ахтуба в пределах Астраханской области [6]. Высокое содержание фенолов отмечалось в поверхностных водах Приморского края (0,52 – 5,91 мг/дм³) [7].

Наиболее эффективным методом очистки сточных вод от фенолов является сорбция, которую можно применять при низких концентрациях загрязнений. В качестве сорбентов используют активированный уголь, золу, шлаки, генераторную пыль, природные и обработанные бентонитовые глины [8, 9, 10], макропористые смолы [11] и другие материалы. В [12] приведено около 100 работ, предлагающих различные материалы для удаления фенола и его производных. Следует отметить, что адсорбционная активность представленных материалов существенно изменяется в зависимости от их химического состава, физико-химических свойств, способов модификации поверхности, а также от исходной концентрации фенолов.

Во многих исследованиях в качестве сорбентов для очистки фенолсодержащих вод предлагается использовать отходы различных производств. Например, авторами работы [13] изучены характеристики сорбента, основой которого являются отходы буровых работ, в [14] предложен минеральный железосодержащий осадок, получаемый в результате обезжелезивания артезианской воды.

В литературе широко рассматривается удаление фенола из сточных вод с помощью углеродных сорбентов, получаемых из разнообразного сырья.

Перспективным материалом для удаления фенола из водных растворов является графен [15]. В [16] для очистки сточных вод коксохимического завода использовали образец кокса, приготовленный путем карбонизации различных смесей твердых и мягких коксующихся углей. Активированные углеродные волокна обладают целым рядом преимуществ, которые делают их применение более предпочтительными по сравнению с традиционными гранулированными активированными углями: большей геометрической поверхностью; развитой однородной микропористой структурой; реакционноспособными группами на поверхности [17].

Снизить стоимость углеродных материалов можно за счет использования в качестве сырья для их получения разнообразных отходов. В работе [18] в качестве сырья был предложен древесный уголь-сырец из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины, и гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода. Углеродный материал можно получать из тростника [19], скорлупы фисташкового и грецкого орехов [20], листьев дерева Ним, опилок аравийской акации [21], коры пальмового дерева [22], соломы тмина [23], остатков табака [24], плодовых оболочек риса [25–27].

Таким образом, обзор литературы показал, что предложено достаточно много материалов для сорбционной очистки фенолсодержащих сточных вод. Наиболее перспективными являются дешевые материалы как природного происхождения, так и отходы различных производств, в частности, отходы производства риса. Из рисовой шелухи можно получать волокнистые углеродсодержащие продукты, которые обладают микропористой структурой. Но в результате переработки шелухи образуются щелочные гидролизаты, которые состоят на 30 – 40% из минеральных и на 60 – 70% из органических веществ. Органическая часть включает лигнин (30 – 35%) и продукты разрушения углеводов (30 – 35%) [28]. Основным неорганическим элементом в щелочном гидролизате является кремний, извлекаемый из шелухи в виде силиката натрия, из которого можно получать кремнийсодержащие вещества [29]. Суммарный выход полисахаридов из шелухи риса колеблется в зависимости от сорта растения и способа обработки в диапазоне от 0,9 % до 14,5%. Полисахариды щелочной экстракции содержат остатки арабинозы, ксилозы, глюкозы и галактозы [30]. Лигнины натронных варок являются реальным источником бессернистых лигнинов [31]. В работах [32, 33] разработан щелочной процесс одновременного получения диоксида кремния, щелочного лигнина и твердого остатка, содержащего целлюлозу из рисовой шелухи.

Цель данной работы – исследовать сорбцию фенола из водных растворов углеродсодержащим сорбентом, полученным из плодовых оболочек риса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования был волокнистый остаток рисовой шелухи (ВО РШ). Образец получали путем гидролиза рисовой шелухи (РШ) раствором гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л при нагревании до 90°C в течение

часа. Объемное соотношение Т : Ж составляло 1 : 13. Образовавшийся гидролизат отфильтровывали и получали волокнистый остаток. Далее волокнистый остаток промывали дистиллированной водой до нейтральных промывных вод ($\text{pH} \approx 7$), высушивали до воздушно-сухого состояния при $t = 25^\circ\text{C}$. Карбонизацию подготовленного сырья проводили в алюминиевых конвертах при $t = 400^\circ\text{C}$ в муфельной печи со скоростью нагрева 10°C в минуту до требуемой температуры и выдержкой при этой температуре в течении двух часов, согласно [34]. Далее образец промывали дистиллированной водой для удаления красящих веществ и высушивали до постоянной массы при $t = 105^\circ\text{C}$. Выход образца, который обозначен как ВО-РШ, составил $\sim 30\%$.

Приготовление основного и рабочего растворов фенола

В качестве основного раствора использовали раствор фенола с концентрацией 1 мг/мл, который готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Растворы фенола необходимых концентраций получали разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Содержание фенола определяли фотометрически, используя реакцию Фолина с фенольным реагентом Фолина [35]. В качестве стандартного раствора при анализе использовали раствор фенола в воде.

Извлечение фенола из водных растворов

Эксперименты по сорбции фенола из водных растворов проводили в статических условиях. Навеску сорбента массой 0,2 г заливали 50 мл искусственно загрязненной водой, затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1 ч для установления равновесия. Остаточное содержание фенола определяли фотометрически, используя реакцию Фолина.

По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола (Γ , мг/г) по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_e) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где m – масса сорбента, г;

$C_{\text{исх.}}$ и C_e – исходная и равновесная концентрации, мг/л;

V – объем пробы, мл.

Эффективность извлечения фенола из водных растворов (η , %) вычисляли по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{исх.}} - C_e}{C_{\text{исх.}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $C_{\text{исх.}}$ и C_e – исходная и равновесная концентрации, мг/мл.

Методы исследования образца

Определение массовой доли влаги проводили по ГОСТ 12597-67, зольности – по ГОСТ 12596-67, массовой доли водорастворимых веществ и pH водной вытяжки образцов – по ГОСТ 4453-74, насыпной плотности – по ГОСТ 8269.0-97, истинной плотности – по ГОСТ 8269.0-97.

Сорбционную активность образцов по метиленовому синему и метиловому оранжевому устанавливали в соответствии с ГОСТ 4453-74, по йоду – с ГОСТ 6217-74.

Инструментальные методы исследования

Для исследования строения углеродных сорбентов были записаны ИК-спектры поглощения в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ в бромиде калия на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 (Германия). Рентгенофазовый анализ тех же образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия).

Элементный анализ углеродсодержащего сорбента из волокнистого остатка рисовой шелухи и зольного остатка, полученного при 850°C , выполнен с помощью метода энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на портативном спектрометре S2 PUMA (Bruker, Германия).

Морфологию образцов и анализ поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Phenom XL (Нидерланды).

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, США).

Исследование кинетики и термодинамики сорбции фенолов из водных растворов

Эксперимент проводили в статических условиях. В конические колбы на 100 мл отбирали по 50 мл искусственно загрязненной воды ($0,04 \text{ ммоль/л}$ фенола) и добавляли по 0,2 г сорбента. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 0,5; 1; 3; и 6 ч. Далее определяли остаточное содержание фенола в растворе. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола по формуле (1) и строили кинетическую кривую зависимости величины сорбции от времени. Кинетические исследования проводили при температурах 298, 308 и 338 К.

Для анализа полученной кинетической кривой сорбции фенола были применены две кинетические модели [36]: псевдопервого (модель Лагергрена) и псевдовторого порядка. Обработкой изотерм адсорбции фенола при трех температурах 298, 308 и 338 К рассчитывались термодинамические константы процесса адсорбции, согласно [37].

Построение изотермы сорбции фенолов

Изотерма сорбции фенола была построена методом отдельных навесок. Сорбцию проводили при температуре 298 К. В конические колбы на 100 мл помещали 50 мл искусственно загрязненной воды и 0,2 г высушенного до постоянного веса сорбента. В качестве искусственно загрязненных растворов использовали водные растворы с концентрацией фенола от 0,003 до 0,17 ммоль/л. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1 ч. Далее определяли остаточное

содержание фенола. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали величину сорбции фенола по формуле (1).

Изотерма сорбции была аппроксимирована уравнениями Ленгмюра (7) и Дубинина-Астахова (8) [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и свойства углеродсодержащего сорбента из волокнистого остатка рисовой шелухи

В табл. 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа углеродсодержащего образца из ВО-РШ. Для сравнения приведены данные для образца БАУ по ГОСТ [39]. Содержание углерода в образце ВО РШ, определенного, согласно [40], составляет ~ 70 %. Основным примесным элементом в образцах ВО РШ и БАУ является кальций. Кремний остается в волокнистом остатке рисовой шелухи, так как при щелочном гидролизе не все кремнийсодержащие соединения экстрагируются в гидролизат.

Таблица 1. Химический состав углеродсодержащих образцов, %

Table 1. Chemical composition of carbon-containing samples, %

Образцы	Si	Na	Ca	K
ВО-РШ	0,70	н/о*	1,32	н/о
БАУ[39]	н/о	н/о	2,50	1,50

*н/о – не обнаружено

Морфология образца сложная. Общий вид поверхности имеет морфологические признаки (выпуклости на внешней стенке, канальная структура макропор), характерные для карбонизированных растительных материалов. Образец имеет слоисто-волокнистую структуру с порами разной формы – щелевидными и круглыми (рис. 1). Полученный образец ВО-РШ находится в рентгеноаморфном состоянии, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

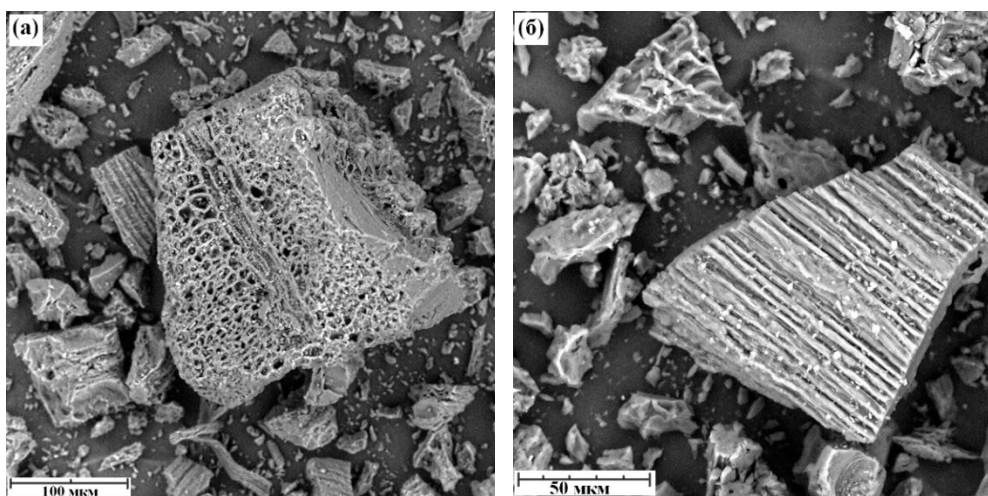


Рис. 1. Микрофотографии углеродсодержащего образца ВО-РШ

Fig. 1. SEM images of a carbon-containing sample FR-RH

Исследуемый сорбент имеет смешенную пористую структуру со средним радиусом пор 5,6 нм. В образце также присутствует небольшой объем микропор ($0,009 \text{ см}^3/\text{г}$) со средним диаметром микропор 1,74 нм (табл. 2).

Таблица 2. Структурные характеристики сорбента ВО-РШ по низкотемпературной адсорбции азота

Table 2. Structural characteristics of the FR-RH sorbent for low-temperature nitrogen adsorption

Структурные характеристики	Значения
Объем микропор (по Дубинину-Радускевичу), $\text{см}^3/\text{г}$	0,007
Объем микропор (по Дубинину-Астахову), $\text{см}^3/\text{г}$	0,009
Средний диаметр микропор (по Дубинину-Астахову), нм	1,74
Удельная поверхность (по БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	4,94
Средний радиус пор, нм	5,6

Физико-химические свойства образца

Насыпная плотность образца ВО-РШ в 2 раза меньше, чем у угля БАУ, что связано со структурой лигноцеллюлозы, входящей в состав растительного сырья. Влажность образца, массовая доля водорастворимых веществ соответствует нормам ГОСТ для древесных активированных углей марки БАУ. Полученный образец имеет невысокую сорбционную активность по метиловому оранжевому, метиленовому синему и йоду (табл. 3).

Таблица 3. Физико-химическая характеристика углеродсодержащих образцов

Table 3. Physico-chemical characteristics of carbon-containing samples

Показатели	ВО-РШ	БАУ [39]
Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	120	240
Истинная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,3	н/у*
рН водной вытяжки	7,0	н/у
Массовая доля влаги, %	4	10
Массовая доля золы, %	4	н/у
Массовая доля водорастворимых веществ, %	1	10
Сорбционная активность по метиловому оранжевому, $\text{мг}/\text{г}$	17	н/у
Сорбционная активность по метиленовому синему, $\text{мг}/\text{г}$	7	н/у
Сорбционная активность по йоду, %	18	60

*н/у – не установлено

Кинетика и термодинамика адсорбции

Кинетические кривые показывают, что сорбционное равновесие на $\sim 85 \%$ достигается через 60 мин после начала сорбции, т.е. этого времени достаточно для поглощения фенола из водного раствора (рис. 2). Анализ полученной

временной зависимости по известным моделям [41–43] показал, что сорбция фенола подчиняется в большей степени модели псевдовторого порядка ($R^2 > 0,9$) (табл. 4). Это указывает на то, что процесс сорбции определяется взаимодействием между сорбатом (фенолом) и функциональными группами сорбента.

Таблица 4. Параметры кинетических моделей

Table 4. Parameters of kinetic models

Порядок кинетики сорбции			
n=1		n=2	
k_1, c^{-1}	R^2	$k_2, г \cdot (ммоль \cdot c)^{-1}$	R^2
1,3278	0,78	0,2055	1

Проведены кинетические исследования при температурах 298, 308 и 338 К. Из рис. 2 видно, что при повышении температуры сорбция снижается. Это можно объяснить тем, что повышение температуры способствует десорбции фенола, вследствие чего количество адсорбированного вещества уменьшается.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{298} имеет отрицательное значение ($-7,62$ кДж/моль), что указывает на самопроизвольность процесса. Отрицательная величина ΔH ($-15,11$ кДж/моль) показывает, что процесс является экзотермическим. Отрицательное изменение энтропии ΔS ($-25,12$ Дж/(моль·К)) свидетельствует о достаточно низкой подвижности молекул в слое при адсорбции из раствора.

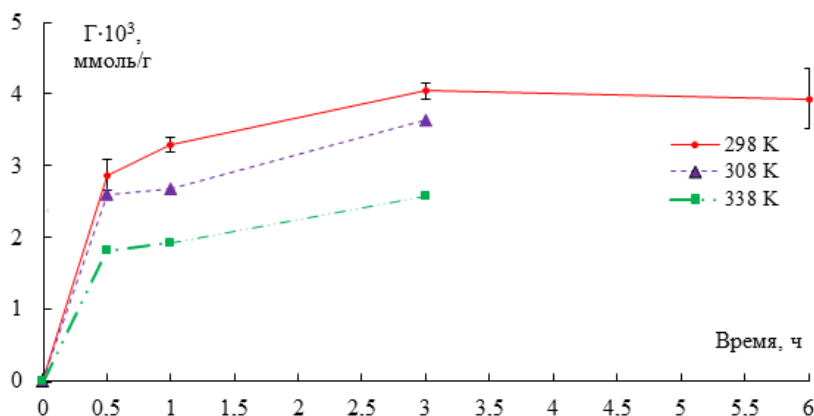


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции фенола сорбентом ВО-РІІІ

Fig. 2. Kinetic curves of phenol sorption by the sorbent FR-RH

Изотерма адсорбции

Изотерма сорбции была построена в диапазоне концентраций фенола от 0,003 до 0,17 ммоль/л, которые встречаются в природных и сточных водах. На рисунке 3 представлена изотерма сорбции фенола. Экспериментальная изотерма адсорбции фенола углеродсодержащим сорбентом из волокнистого остатка рисовой шелухи относится к IV типу изотерм адсорбции по классификации БДДТ (Брунауэра, Деминга Л., Деминга У., Теллера) [44]. Данный тип изотермы характерен для адсорбции в мезопорах. Но, как видно из рис. 3, экспериментальная изотерма отклоняется вверх при высоких

концентрациях фенола и, возможно, это связано с присутствием тонких пор (табл. 2).

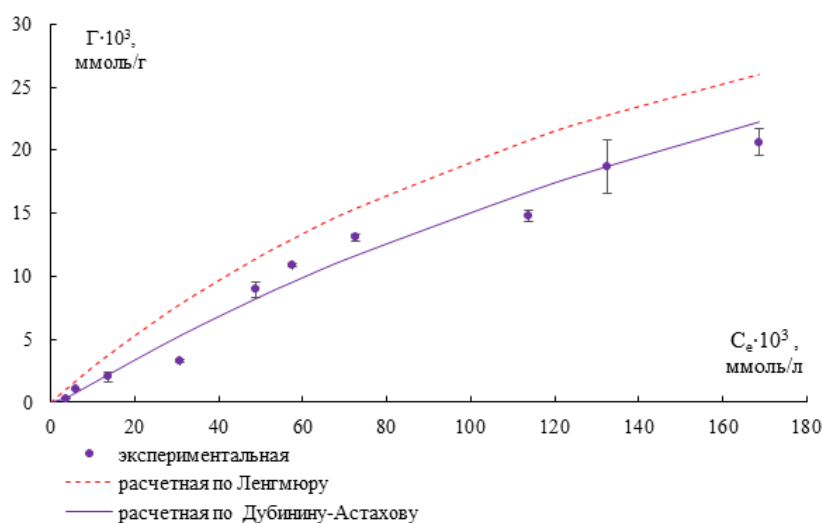


Рис. 3. Изотермы сорбции фенола углеродсодержащим сорбентом ВО-РШ.

Fig. 3. Isotherms of phenol sorption by a carbon-containing sorbent FR-RH.

Изотерма сорбции была линеаризована в координатах уравнений Ленгмюра и Дубинина-Астахова [38]. Уравнение Дубинина-Астахова было прологарифмировано при $n = 1-6$. Максимальный коэффициент аппроксимации получен при $n = 3$ (табл. 5). Известно, что для подавляющего большинства активных углей $n = 2$, для исследуемого углеродного материала ВО-РШ отклонение параметра n , возможно, связано с его волокнистой структурой.

Таблица 5. Результаты обработки изотерм адсорбции фенола углеродсодержащим сорбентом ВО-РШ в рамках моделей Ленгмюра и Дубинина-Астахова

Table 5. Results of processing of phenol adsorption isotherms with a carbon-containing sorbent FR-RH in the framework of Langmuir and Dubinin-Astakhov models

Уравнение	Уравнение линеаризации	Параметры моделей
Ленгмюр	$y = 3,3909x + 18,384$ $R^2 = 0,9884$	$K = 5,42 \text{ г/ммоль}$ $\Gamma_{\infty} = 0,054 \text{ ммоль/г}$ $S_{\text{уд}} = 13,09 \text{ м}^2/\text{г}$
Дубинин–Астахов	$y = -1,0591x + 5,3697$ $R^2 = 0,967 (n=1)$	-
	$y = -0,0511x - 0,0375$ $R^2 = 0,974 (n=2)$	-
	$y = -0,0032x - 1,8303$ $R^2 = 0,977 (n=3)$	$K = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^3/\text{кДж}^3$ $\Gamma_{\infty} = 0,160 \text{ ммоль/г}$ $E = 16,85 \text{ кДж/моль}$ $W = 0,014 \text{ см}^3/\text{г}$
	$y = -0,0002x - 2,7178$ $R^2 = 0,975 (n=4)$	-
	$y = -2\text{E}-05x - 3,2424$ $R^2 = 0,969 (n=5)$	-
	$y = -1\text{E}-06x - 3,5852$ $R^2 = 0,961 (n=6)$	-

По уравнению Дубинина-Астахова была определена величина энергии, которая имеет невысокое значение (16,85 кДж/моль), свидетельствующее о физическом характере процесса адсорбции фенола.

Экспериментальная изотерма наиболее близка к изотерме, рассчитанной по уравнению Дубинина-Астахова. Полученный результат указывает на то, что адсорбция фенола исследуемым сорбентом ВО-РШ, в основном, определяется объемом микропор. Уравнение Ленгмюра также применимо для описания процесса адсорбции, что свидетельствует о взаимодействии фенола с активными центрами на поверхности образца ВО-РШ.

Влияние поверхностных функциональных групп на адсорбцию фенола

Химическая структура адсорбента имеет важное значение для понимания процесса адсорбции. Метод ИК-спектроскопии позволяет выявить характерные функциональные группы, которые играют роль в адсорбции ароматических соединений.

ИК-спектр поглощения образца ВО-РШ (рис. 4) содержит полосы поглощения валентных (3443 см^{-1}) и деформационных (1615 см^{-1}) колебаний ОН-групп, валентных колебаний карбоксильных групп (1699 см^{-1}), конденсированных ароматических структур (1615 см^{-1} , где также проявляются деформационные колебания ОН-групп), валентных и деформационных колебаний алифатических групп (2922 см^{-1} и 1438 см^{-1}), валентных колебаний групп С–О (1206 см^{-1}), плоскостных деформационных колебаний С–Н ароматических углеводородов (588 см^{-1}) [46, 47]. После сорбции фенола наблюдается смещение полосы валентных колебаний групп С–О при 1206 см^{-1} в низкочастотную область (1171 см^{-1}). Исходя из этих наблюдений можно констатировать, что данные функциональные группы принимают участие в адсорбции фенола, возможно, за счет образования водородных связей.

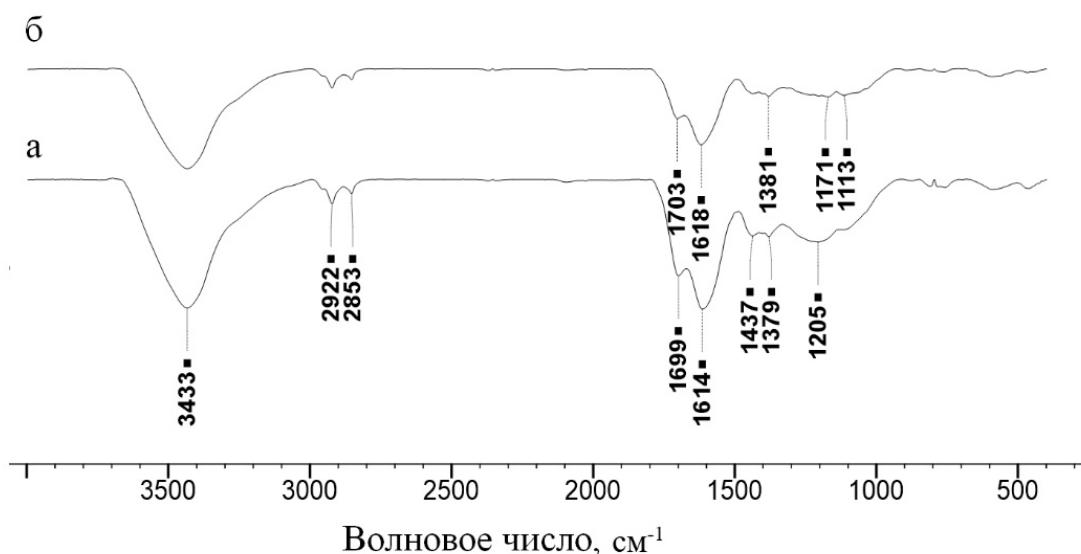


Рис. 4. ИК-спектры образца ВО-РШ до (а) и после (б) сорбции фенола

Fig. 4. FT-IR spectra of the sample FR-RH before (a) and after (b) phenol sorption

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образец углеродсодержащего сорбента из волокнистого остатка рисовой шелухи (ВО-РШ) находится в аморфном состоянии и имеет слоисто-волокнистую структуру с порами разной формы. Образец содержит, в основном, углерод и кислород, примесными элементами являются кальций и кремний. Обработка кинетических данных показала, что процесс сорбции фенола на углеродсодержащем сорбенте из волокнистого остатка рисовой шелухи протекает благодаря диффузии и химическому взаимодействию с поверхностными функциональными группами сорбента. Полученные значения термодинамических параметров ($\Delta G = -7,62$ кДж/моль, $\Delta H = -15,11$ кДж/моль, $\Delta S = -25,12$ Дж/(моль·К)) указывают на то, что процесс адсорбции фенола является самопроизвольным и энергетически выгодным. Показано, что в изученном диапазоне концентраций фенола (0,004 – 0,170 ммоль/л) процесс адсорбции лучше всего описывается уравнением Дубинина-Астахова и относится к физической адсорбции, которая определяется его пористой структурой.

Отработанный сорбент ВО-РШ регенерировать экономически нецелесообразно, так как он получен из отходов. Данный материал можно сжигать при температуре 500°C, при этом образующаяся зола имеет 4 класс опасности согласно [45], которую допускается использовать в качестве инертного материала на полигонах для твердых коммунальных отходов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1 Чачина С.Б. (2011). Использование высших водных растений: эйхорнии, ряски малой и валлиснерии спиралевидной для доочистки сточных вод ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ». *Омский научный вестник*, 1(104), 196–200.
- 2 Беляева О.В., Голубева Н.С., Великанова Е.С., Гора Н.В. (2012). Использование новых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенола. *Техника и технология пищевых производств*, 1(24), 143–146.
- 3 Коростелева А.В. (2011). Способ очистки сточных вод от фенолов. *Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В. Г. Белинского*, 25, 585–589.
- 4 Маслов Н.В., Мовчан Н.И., Трутнева В.А. (2015). Применение статистических методов при мониторинге содержания фенола в составе поверхностных вод озер экосистемы Кабан. *Вестник технологического университета*, 18(6), 179–184.
- 5 Николаева Н.А., Ноговицын Д.Д., Салова Т.А., Пинигин Д.Д. (2014). Исследования качественного состояния воды бассейна р. Тимптон в связи с проектированием Канкунской ГЭС. *Фундаментальные исследования*, 9(10), 2241–2245.
- 6 Боронина Л.В., Абуова Г.Б. (2011). Водные ресурсы Астраханской области – источники водоснабжения. *Естественные науки*, 3(36), 32–39.
- 7 Потенко Е.И., Жукова Н.И., Арефьева О.Д. (2018). Фенольные соединения в поверхностных и питьевых водах Приморского края. *Вестник ДВО РАН*, 5, 120–123.

- 8 Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкина О.И. (2017). Очистка высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов. *Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура*, 8(2), 52–63.
- 9 Kaleta J., Papciak D., Puzskarewicz A. (2013). Assessment of usability of bentonite clays for removing phenol from water solutions. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 15(1), 2352–2368.
- 10 Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Asasian, N. (2012). An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater. *Applied Clay Science*, 59(60), 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.016>
- 11 Chao L., Hong Z., Li Z., Gang Z. (2010). Study on adsorption characteristic of macroporou resin to phenol in wastewater. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(3). 417–424. <https://doi.org/10.1002/cjce.20289>
- 12 Lin S., Juang R. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 90(3), 1336–1349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
- 13 Объедкова О.А., Алыкова Т.В. (2008). Сорбционные удаления фенола из воды. *Геология, география и глобальная энергия*, 2(29), 78–81.
- 14 Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И., Фуфаева М.С. (2010). Криогель-сорбент на основе поливинилового спирта и железосодержащего осадка для удаления нефти и фенола из воды. *Известия Томского политехнического университета*, 317(3), 49–53.
- 15 Gaber D.A., Haija A.H., Eskhan A., Banat F. (2017). Graphene as an efficient and reusable adsorbent compared to activated carbons for the removal of phenol from aqueous solutions. *Water Air and Soil Pollution*, 228(9), 320. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3499-x>
- 16 Sahoo P., Das R., Das N. (2017). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions and coking wastewater by coke produced from hard and soft coking coals. *Desalination and Water Treatment*, 86. 139–149. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21309>
- 17 Сивакова Л.Г. (2007). Кинетика сорбции фенола на углеродном материале. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2(60), 94–96.
- 18 Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. (2004). Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод. *Химия растительного сырья*, 2, 67–71.
- 19 Чухрина В.В., Золотарева Н.В. (2014). Изучение адсорбционной способности угольно-минерального сорбента по отношению к фенолу. *Успехи в химии и химической технологии*, 28(1(150)), 131–133.
- 20 Pajooheshfar S., Saeedi M. (2009). Adsorptive removal of phenol from contaminated water and wastewater by activated carbon, almond, and walnut shells charcoal. *Water Environmental Research*, 81(6), 641–648. <https://doi.org/10.2175/106143008X390780>
- 21 Ingole R., Lataye D. (2015). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution using activated carbon prepared from babul sawdust. *J. Hazard Toxic Radioact. Waste*. 19(4). 04015002. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000271](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000271)
- 22 Garba A., Nasri N.S., Basri H., Ismail R., Majid Z.A., Hamza U., Mohammed J. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution on a modified palm shell-based carbon: fixed-bed adsorption studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(60), 29488–29499. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1184187>
- 23 Rahdar S., Khaksefidi R., Alipour V., Saeidi M., Narooie R.M., Salimi A., Biglari H., Baneshi M.M., Ahamadabadi M. (2016). Phenol adsorptive by cumin straw ash from aqueous environments. *ИОАВ Journal*. 7(2), 536–541.
- 24 Kilic M., Apaydin-Varol E., Putun A. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Nazardous Materials*. 189(1-2), 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.051>
- 25 Mahvi A.H., Maleki A., Eslami A. (2004). Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous system. *American Journal of Applied Sciences*, 1(4), 321–326. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2004.321.326>

- 26 Ahmaruzzaman M., Sharam D. (2005). Adsorption of phenols from wastewaters. *J. Colloid Interface Sci.*, 287(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.075>
- 27 Mbui D.N., Shiundu P., Ndonye R., Kamau G.N (2002). Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 978–984. <https://doi.org/10.1039/B207257M>
- 28 Григорай О.Б., Иванов Ю.С., Комиссаренков А.А., Смолин А.С. (2011). *Газификация черного целлока сульфатного производства : учеб. Пособие*. Санкт-Петербург : Изд-во СПбГТУРП.
- 29 Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Ковшун А.А. (2011). Состав и очистка сточных вод, образующихся при щелочном гидролизе рисовой шелухи. *Химия в интересах устойчивого развития*. 19(5), 509–514.
- 30 Земнухова Л. А., Томшич С. В., Мамонтова В. А., Командрова Н.А., Федорищева Г.А., Сергиенко В.И. (2004). Исследование состава и свойств полисахаридов из рисовой шелухи. *Журнал прикладной химии*. 77(11), 1901–1904.
- 31 Lora J.H. & Glasser W.G. (2002). Resent industrial application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*. 10, 39–48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
- 32 Нгия Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. (2019). Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы. *Проблемы региональной экологии*. 2, 5–11. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-12005>
- 33 Арефьева О.Д., Сединкина Е.С., Земнухова Л.А., Смицких К.В. (2020). Эколого-экономическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи. *Вестник ДВО РАН*. 6, 91–98. <https://doi.org/10.37102/08697698.2020.214.6.011>
- 34 Arnal P.M. (2015). Baking sunflower hulls within an aluminum envelope in a common laboratory oven yields charcoal. *MethodsX*, 2, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.03.009>
- 35 Tannin and lignin : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). *American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation. 20th Edition. Washington*, 5550, 988–992.
- 36 Janos P., Buchtova H., Ryznarova M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*, 37, 4938–4944. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.011>
- 37 Фролов Ю.Г. (1988). *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. М.: Химия.
- 38 Кельцев Н.В. (1984). *Основы адсорбционной техники*. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия.
- 39 ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый.
- 40 Терентьев А.П., Лускина Б.М. (1959). Элементарно-органический анализ методом "мокрого сжигания". *Журнал аналитической химии*, 1, 112–117.
- 41 Солдаткина Л.М., Сагайдак Е.В. (2010). Кинетика адсорбции водорастворимых красителей на активных углях. *Химия и технология воды*. 32(4), 388–398.
- 42 Хохлова Т.Д., Власенко Е.В., Хрящикова Д.Н., Ланин С.Н., Смирнов В.В. (2011). Адсорбционные и газохроматографические свойства силохромов, модифицированных серебром. *Вестник Московского Университета, Серия 2: Химия*, 52(2), 102–107.
- 43 Романцова И.В., Бураков А.Е., Кучерова А.Е. (2014). Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах. *Известия Самарского научного центра РАН*, 16(4(3)), 611–614.
- 44 Грег С., Синг К. (1984). *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*: пер. с англ., 2-е издание. М.: Мир.
- 45 Приказ МПР РФ от 4 декабря 2014 года N 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I – V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду».
- 46 Тарковская И.А. (1981). *Окисленный уголь*. Киев: Наук. думка.
- 47 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. (2011). *Спектрометрическая идентификация органических соединений*: пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.

References:

- 1 Chachina, S.B. (2011). The Use of the Higher Water Plants: *Vallisneria spirali*, *eichornia crassipes*, *lemna minor*, for additional cleaning of sewage at "Gaspromneft Refinery". *Omsk Scientific Bulletin*, 1(104), 196–200.
- 2 Belyaeva, O.V., Golubeva, N.S., Velikanova, E.S. & Gora N.V. (2012). Use of New Carbon Adsorbents for Water Cleaning From Phenol. *Food Processing: Techniques and Technology*, 1(24), 143–146.
- 3 Korosteleva, A.V. (2011). A method of wastewater treatment from phenols. *Izvestiya Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. V. G. Belinskogo = News of Penza State Pedagogical University named after V. G. Belinsky*, 25. 585–589 (in Russ).
- 4 Maslov, N.V., Movchan, N.I. & Trutneva, V.A. (2015). Application of statistical methods for monitoring the phenol content in the surface waters of lakes of the Kaban ecosystem. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Technological University*, 18(6). 179–184 (in Russ).
- 5 Nikolaeva, N.A., Nogovitsyn, D.D., Salova, T.A. & Pinigin D.D. (2014). Study of Qualitative State of Water of the Timpton River Basin in Connection With Engineering Of The Kankunskaya HPP. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 9(10). 2241–2245 (in Russ).
- 6 Boronina, L.V. & Abuova, G.B. (2011). Water resources of the Astrakhan region – sources of water supply. *Estestvennye nauki = Natural sciences*, 3(36). 32–39 (in Russ).
- 7 Potenko E.I., Zhukova N.I. & Arefieva O.D. (2018). Phenolic Compounds in Surface and Drinking Water Of Primorsky Krai. *Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences*, 5. 120–123.
- 8 Smirnova, V.S., Khudorozhkova ,S.A. & Ruchkinova, O.I. (2017). Dephenolization of highly concentrated wastewater from industrial enterprises. *Vestnik Permskogo Nacional'nogo Issledovatel'skogo Politekhnikeskogo Universiteta. Stroitel'stvo i arhitektura = Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Construction and architecture*, 8(2). 52–63 (in Russ).
- 9 Kaleta, J., Papciak, D. & Puskarewicz, A. (2013). Assessment of usability of bentonite clays for removing phenol from water solutions. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 15(1). 2352–2368.
- 10 Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M. & Asasian N. (2012). An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater. *Applied Clay Science*, 59(60). 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.016>
- 11 Chao, L., Hong, Z., Li, Z. & Gang Z. (2010). Study on adsorption characteristic of macroporou resin to phenol in wastewater. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(3). 417–424. <https://doi.org/10.1002/cjce.20289>
- 12 Lin, S., Juang, R. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 90(3). 1336–1349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
- 13 Obedkova, O.A. & Alykova, T.V. (2008). Sorption removal of phenol from water. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya = Geology, geography and global energy*, 2(29). 78–81 (in Russ).
- 14 Sirotkina, E.E., Pogadaeva, N.I. & Fufaeva M.S. (2010). Cryogel is a sorbent based on polyvinyl alcohol and iron-containing sediment for removing oil and phenol from water. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = News of Tomsk Polytechnic University*, 317(3). 49–53. (in Russ)
- 15 Gaber, D.A., Haija, A.H., Eskhan, A, Banat, F. (2017). Graphene as an efficient and reusable adsorbent compared to activated carbons for the removal of phenol from aqueous solutions. *Water Air and Soil Pollution*, 228(9). 320. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3499-x>
- 16 Sahoo, P., Das, R., & Das, N. (2017). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions and coking wastewater by coke produced from hard and soft coking coals. *Desalination and Water Treatment*, 86. 139–149. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21309>
- 17 Sivakova, L.G. (2007). Kinetics of phenol sorption on carbon material. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 2(60). 94–96. (in Russ)

- 18 Eremina, A.O., Golovina, V.V., Ugai, M.Yu. & Rudkovsky A.V. (2004). Carbon adsorbents from wood waste in the process of purification of phenol-containing waters. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, 2. 67–71. (in Russ)
- 19 Chukhrina, V.V., & Zolotareva, N.V. (2014). Studying of the Adsorptive Ability of a Carbon-Mineral Sorbent in Relation to Phenol. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 28(1(150)). 131–133. (in Russ)
- 20 Pajooeshfar, S., & Saeedi, M. (2009). Adsorptive removal of phenol from contaminated water and wastewater by activated carbon, almond, and walnut shells charcoal. *Water Environmental Research*, 81(6). 641–648. <https://doi.org/10.2175/106143008X390780>
- 21 Ingole, R., & Lataye, D. (2015). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution using activated carbon prepared from babul sawdust. *J. Hazard Toxic Radioact. Waste*. 19(4). 04015002. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000271](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000271)
- 22 Garba, A., Nasri, N.S., Basri, H., Ismail, R., Majid, Z.A., Hamza, U., & Mohammed, J. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution on a modified palm shell-based carbon: fixed-bed adsorption studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(60). 29488–29499. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1184187>
- 23 Rahdar, S., Khaksefidi, R., Alipour, V., Saeidi, M., Narooie, R.M., Salimi, A., Biglari, H., Baneshi, M.M., & Ahmadiabadi M. (2016). Phenol adsorptive by cumin straw ash from aqueous environments. *IIOAB Journal*. 7(2). 536–541.
- 24 Kilic, M., Apaydin-Varol, E., & Putun, A. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 189(1-2). 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.051>
- 25 Mahvi, A.H., Maleki, A., & Eslami, A. (2004). Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous system. *American Journal of Applied Sciences*, 1(4). 321–326. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2004.321.326>
- 26 Ahmaruzzaman, M., & Sharam, D. (2005). Adsorption of phenols from wastewaters. *J. Colloid Interface Sci*, 287(1). 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.075>
- 27 Mbui, D.N., Shiundu, P., Ndonye, R., & Kamau, G.N (2002). Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6). 978–984. <https://doi.org/10.1039/B207257M>
- 28 Grigoraj, O.B., Ivanov, Yu.S., Komissarenkov, A.A. & Smolin A.S. (2011). Gasification of black liquor of sulfate production. Saint-Petersburg : SPbGTURP.
- 29 Zemnukhova, L.A., Arefyeva, O.D. & Kovshun A.A. (2011). Composition and purification of waste water from the alkaline hydrolysis of rice shuck. *Chemistry for Sustainable Development*. 19(5), 509–514.
- 30 Zemnukhova, L.A., Tomshich, S.V., Mamontova, V.A., Komandrova, N.A., Fedorishcheva, G.A. & Sergienko, V.I. (2004). Composition and properties of polysaccharides from rice husk. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 77(11), 1883–1887.
- 31 Lora, J.H. & Glasser, W.G. (2002). Resent industrial application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*. 10, 39–48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
- 32 Nghia, N.H., Zenitova, L.A. & Dien L.Q. (2019). Integrated processing of waste from rice production with the simultaneous production of silicon dioxide, lignin and cellulose. *Regional Environmental Issues*. 2, 5–11. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-12005>
- 33 Arefyeva, O.D., Sedinkina, E.S., Zemnukhova, L.A. & Smitskih K.V. (2020). Ecological and economic assessment of the integrated rice husk processing scheme. *Vestnik of the far east branch of the russian academy of sciences*. 6, 91–98. <https://doi.org/10.37102/08697698.2020.214.6.011>
- 34 Arnal, P.M. (2015). Baking sunflower hulls within an aluminum envelope in a common laboratory oven yields charcoal. *MethodsX*, 2. 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.03.009>

- 35 Tannin and lignin : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). *American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation. 20th Edition. Washington, 5550, 988–992.*
- 36 Janos, P., Buchtova, H., & Ryznarova, M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*, 37. 4938–4944. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.011>
- 37 Frolov, Yu.G. *Course of colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems*. M.: Chemistry, 1988. 464 p. (in Russ.)
- 38 Keltsev, N.V. *Fundamentals of adsorption technology*. 2nd ed., reprint. and additional M.: Chemistry, 1984. 592 p. (in Russ.)
- 39 GOST (State Standard) 6217-74. Crushed active wood coal.
- 40 Terentyev, A.P., & Luskina, B.M. (1959). Elementary organic analysis by the method of "wet burning". *ZHurnal analiticheskoy himii = Journal of Analytical Chemistry*, 1. 112–117. (in Russ)
- 41 Soldatkina, L.M. & Sagaidak, E.V. (2010). Kinetics of adsorption of water-soluble dyes on active coals. *Himiya i tekhnologiya vody = Chemistry and technology of water*, 32(4), 388–398.
- 42 Khokhlova, T.Д., Vlasenko, E.B., Khryashchikova, D.N., Lanin, S.N. & Smirnov, V.V. (2011). Adsorption and (in Russ.) gas-chromatographic properties of silver-modified silicas. *Moscow University Chemistry Bulletin, Series 2: chemistry*, 52(2), 102–107.
- 43 Romancova, I.V., Burakov, A.E. & Kucheroва, A.E. (2014). Research the kinetics of liquid-phase adsorption process of organic substances on hybrid nanostructured carbon sorbents. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN = Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 16(4(3)), 611–614. (in Russ.)
- 44 Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*: Second Edition. Academic press.
- 45 Order of the MPR of the Russian Federation No. 536 "On approval of Criteria for Assigning waste to hazard classes I-V according to the degree of negative impact on the environment". December 4, 2014.
- 46 Tarkovskaya, I.A. (1981). Oxidized coal. Kiev: Nauk. dumka. (in Russ.)
- 47 Silverstein, R.M., Webster, F.X. & Kiemle, D.J. (2011). *Spectrometric Identification of organic compounds*: seventh edition. John Wiley & Sons, Inc.