

Сорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод кремний- и углеродсодержащими материалами

*С. В. Довгань¹✉, О. Д. Арефьева^{1,2}, А. В. Ковехова^{1,2}, А. Е. Панасенко²,
М. А. Цветнов¹*

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия, e-mail: dovgan.sv@dvfu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию: 14.11.2024 г.; после доработки: 06.05.2025 г.; принята в печать: 26.05.2025 г.

Аннотация – В работе исследована сорбция фенола из водных растворов кремний- и углеродсодержащими материалами, полученными в различных условиях из рисовой шелухи и соломы. Показано, что сорбционная активность по фенолу для образцов, полученных пиролизом рисовой шелухи в промышленных условиях, составила 39%. Кремний- и углеродсодержащие материалы, синтезированные окислительным обжигом в лабораторных условиях, не поглощают фенол. Продукты пиролиза имеют сложное строение и находятся в аморфном и аморфно-кристаллическом состоянии. Кинетические исследования показали, что сорбция фенола лимитируется двумя стадиями – с одной стороны внутренней и внешней диффузией, с другой – химическим взаимодействием с поверхностными активными группами образцов. Термодинамические параметры указывают на то, что процесс является самопроизвольным ($\Delta G_{298} < 0$) и экзотермическим ($\Delta H < 0$), подвижность молекулы фенола уменьшается при адсорбции ($\Delta S < 0$). Обработка изотерм адсорбции фенола по моделям Фрейндлиха, Дубинина-Астахова, Ленгмюра и БЭТ показала, что сорбция определяется нековалентными взаимодействиями адсорбат-адсорбент. Установлено, что при увеличении pH поглощательная способность снижается, что обусловлено формой нахождения фенола (в виде молекулы или фенолят-иона). Низкая степень десорбции фенола дистиллированной водой и раствором гидроксида натрия подтверждает сильное взаимодействие фенола с поверхностью материалов, которое зависит от времени контакта и среды раствора.

Ключевые слова: сорбция, зола рисовой шелухи, фенол, кремний- и углеродсодержащие сорбенты, кинетика, изотерма адсорбции.

Technologies for elimination of chemical hazards

Removal of phenol from wastewater by sorption using materials containing silicon and carbon

*Sergey V. Dovgan¹✉, Olga D. Arefieva^{1,2}, Anna V. Kovekhova^{1,2},
Alexander E. Panasenکو² and Mikhail A. Tsvetnov¹*

¹Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, e-mail: dovgan.sv@dvfu.ru²Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Received: November 14, 2024; Revised: May 6, 2025; Accepted: May 26, 2025

Abstract – The paper was studied phenol sorption from aqueous solutions by silicon- and carbon-containing materials obtained from rice husk and straw under different conditions. It is shown that the phenol sorption activity for samples obtained by pyrolysis of rice husk under industrial conditions was 39%. Silicon- and carbon-containing materials synthesized by oxidative roasting under laboratory conditions do not absorb phenol. The pyrolysis products have a complex structure and are in an amorphous and amorphous-crystalline state. Kinetic studies have shown that phenol sorption is limited by two stages: on the one hand, by internal and external diffusion, and on the other hand, by chemical interaction with surface active groups of samples. Thermodynamic parameters indicate that the process is spontaneous ($\Delta G_{298} < 0$) and exothermic ($\Delta H < 0$), the mobility of the phenol molecule decreases during adsorption ($\Delta S < 0$). Processing of phenol adsorption isotherms using Freundlich, Dubinin-Astakhov, Langmuir and BET models showed that sorption is determined by non-covalent adsorbate-adsorbent interactions. It was found that with increasing pH, the absorption capacity decreases, which is due to the form of phenol (as a molecule or phenolate ion). The low degree of phenol desorption by distilled water and sodium hydroxide solution confirms the strong interaction of phenol with the surface of materials, which depends on the contact time and the solution environment.

Keywords: sorption, rice husk ash, phenol, silicon- and carbon-containing sorbents, kinetics, adsorption isotherm.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день фенолы относят к приоритетным загрязнителям водных ресурсов. Фенол и его соединения обладают высокой токсичностью для окружающей среды и человека [1]. Данный класс соединений характеризуется высоким канцерогенным и тератогенным действиями. Токсикологические свойства фенола обусловлены в основном образованием свободных радикалов и его гидрофобностью. В процессе очистки фенолсодержащих сточных вод могут образовываться более токсичные промежуточные продукты в качестве вторичных загрязнителей [2–4].

Фенолы могут попадать в окружающую среду, как из природных, так и из антропогенных источников [5]. Организм человека и животных без какого-либо внешнего воздействия вырабатывает фенол, который в конечном счете выводится из организма [6]. В результате ферментации растительных экстрактов различными микроорганизмами также образуются фенольные соединения [7]. К антропогенным источникам относят сбросы промышленных вод, так как фенол в качестве сырья используется при производствах алкилфенолов, крезолов, анилина, смол, красителей, текстиля и взрывчатых веществ [8, 9]. Фенол активно применяется в приборостроении, деревообрабатывающей и строительной отраслях [9]. Бытовые сточные воды содержат некоторые количества фенольных соединений, которые далее попадают в канализационные стоки и затем в водоемы [6, 10].

Имеются различные данные о загрязнении фенолом водных источников за рубежом. Высокое содержание фенола было зафиксировано в р. Лингги

(Малайзия) [11], р. Ди, впадающей в Ирландское море (Великобритания) [12], озере Марьют (Египет), недалеко от которого располагается нефтеперерабатывающий завод [13]. В г. Ланьчжоу (Китай) в 2014 году в некоторых пробах водопроводной воды обнаружен фенол в количестве 5 мг/л [14]. Аварии на нефтеперерабатывающих предприятиях и разливы нефти могут быть причиной загрязнения фенолом. В Азербайджане в 2006 г. произошел разлив нефти, спровоцировавший серьезное загрязнение фенолом Каспийского моря [15].

В России содержание фенола в водных объектах различных видов водопользования нормируется и составляет 0,001 мг/л [16, 17]. На территории России высокая концентрация фенола фиксируется в основном на территориях, где располагаются промышленные предприятия. В реках Кемеровской области как промышленного региона наблюдались превышения ПДК по фенольным соединениям в 2–4 раза [18]. В единичных пробах воды из системы озер Кабан в Республике Татарстан обнаружен фенол от 0,5 до 4,4 ПДК [19]. В реках Республики Якутия загрязнение фенолом достигало в единичных пробах до 12 ПДК [20]. Высокое содержание фенолов отмечалось в Приморском крае в реках Раковка и Комаровка [21].

В литературе предложено достаточно большое количество методов удаления фенола из водных растворов. К ним относятся экстракция, мембранные технологии, химическое окисление, биологическая обработка и адсорбция. Экстракция растворителями применяется на предприятиях энергетического комплекса, добыче и переработке полезных ископаемых и на крупных пищевых производствах. Химическое окисление и биологическую обработку используют на нефтехимических предприятиях. В химической промышленности фенол извлекается мембранными технологиями [22]. Но наиболее перспективным и экономически выгодным способом очистки сточных вод от фенола является адсорбция. В качестве адсорбентов используют различные неорганические материалы: модифицированные наночастицы диоксида кремния [23], цеолиты, активированный оксид алюминия [24]. Применение находят и углеродсодержащие сорбенты, эффективность которых связана с высокой удельной площадью поверхности, хорошо развитой пористой структурой и с наличием активных групп на поверхности [25–27]. Особый интерес представляют образцы из растительных отходов. Для сорбционной очистки фенолсодержащих сточных вод предложено использовать углеродные материалы из соевой и подсолнечной шелухи [28], стеблей кукурузы [29], жома сахарной свеклы [30], скорлупы кокосов и косточек абрикосов [31]. Перспективным сырьем для получения кремний- и углеродсодержащих сорбентов являются отходы рисового производства – шелуха (РШ) и солома (РС), которые могут содержать до 20% кремния в своем составе, что делает их эффективными органоминеральными материалами для очистки водных растворов от фенола и его соединений. В связи с этим, цель настоящей работы состояла в изучении сорбции фенола кремний- и углеродсодержащими материалами из РШ и РС, полученными в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ***Объекты исследования***

Объектами исследования были кремний- и углеродсодержащие образцы из РШ и РС, полученные в различных условиях. Коммерческий аморфный диоксид кремния минеральной природы (ПК) использовали в качестве образца сравнения (табл. 1). ПК – это пирогенный кремнезем, полученный газофазным высокотемпературным разложением тетрахлорида кремния в промышленных условиях [32].

Таблица 1. Объекты исследования**Table 1.** Objects of research

Образец	Сырье/торговая марка	Способ получения	Условия получения
ПК	«Ковелос Чистогонь»	Газофазный	Промышленные
РС-1	РС, сорт «Долинный»	Окислительный обжиг	Лабораторные
РШ-1	РШ, сорт «Долинный»		
РС-2	РС, сорт «Долинный»	Окислительный обжиг с предварительным кислотным гидролизом	Лабораторные
РШ-2	РШ, сорт «Долинный»		
AG-1	РШ, ООО	Пиролиз	Промышленные
AG-2	«СтавропольАгроХим»		

РС-1, РШ-1 получали окислительным обжигом рисовой соломы и рисовой шелухи соответственно в лабораторной муфельной печи при температуре 650°C в течение 3 часов. Полученные кремний- и углеродсодержащие образцы представляли собой порошкообразные материалы серого цвета. РС-2, РШ-2 также получали окислительным обжигом в лабораторной муфельной печи, но с предварительным кислотным гидролизом 0,1 М раствором соляной кислоты. Полученные порошковые продукты были белого цвета [33].

Образцы AG-1 и AG-2 произведены (август 2022) из РШ в агрохолдинге ООО «Агрохим» (Краснодарский край, ст. Марьянская). Образец AG-1 представляет сухой порошок черного цвета, который получен низкотемпературным сжиганием РШ в пиролизно-окислительной печи. AG-2 – влажный порошок черного цвета, представляющий собой золу уноса, улавливаемую водой в пылеуловителях.

Состав и строение образцов

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

Для определения функциональных групп в исследуемых образцах были записаны ИК-спектры поглощения в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (ИНФРАСПЕК, Россия).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили в Cu K α -излучении на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom XL настольного типа (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды).

Кислотно-основные свойства

В качестве параметров, характеризующих кислотно-основные свойства, были выбраны значение рН изоионного состояния ($pH_{ИИС}$), точка нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) и значения рН водной вытяжки образцов ($pH_{ВВ}$).

Значение рН изоионного состояния устанавливали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности [34]. Значение рН среды измеряли на рН-метре SevenCompact (MettlerToledo, Швейцария) при помощи программного обеспечения X-Lab. Значение рН при котором достигается адсорбционно-десорбционное равновесие в системе соответствует $pH_{ИИС}$.

Точку нулевого заряда определяли по методике, изложенной в [35]. По графику зависимости ΔpH от pH_0 идентифицировали точку нулевого заряда, которая была на пересечении кривой с нулевым значением ΔpH .

Значения рН водной вытяжки образцов определяли по ГОСТ 4453–74 [36].

Определение фенола в водных растворах

Все эксперименты по исследованию сорбции фенола были проведены с дистиллированной водой, искусственно загрязненной фенолом. Для приготовления основного раствора фенола с концентрацией 2,14 ммоль/л брали навеску кристаллического фенола массой 0,2008 г и растворяли в 1 л дистиллированной воды.

Концентрацию фенола в водных растворах определяли спектрофотометрически в ультрафиолетовой области на УФ-спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) при длине волны 270 нм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Для построения градуировочного графика были приготовлены растворы фенола следующих концентраций: 0,214; 0,428; 0,643; 0,856; 1,065 ммоль/л. Данные растворы получали разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Извлечение фенола из водных растворов

Эксперименты по сорбции фенола из водных растворов выполняли в статических условиях. Навеску сорбента (табл. 1) массой 0,1 г заливали 25 мл искусственно загрязненной воды с концентрацией фенола 0,886 ммоль/л, затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1 часа для установления равновесия. Остаточное содержание фенола в растворе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом. По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола (Γ , ммоль/г) по формуле:

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

где m – масса сорбента, г; $C_{исх.}$ и C_e – исходная и равновесная концентрации, ммоль/л; V – объем пробы, мл.

Кинетика и термодинамика сорбции фенола из водных растворов

Эксперименты по кинетике и термодинамике сорбции фенола проводили с кремний- и углеродсодержащими сорбентами АГ-1 и АГ-2 в статических условиях. Навеску сорбента АГ-1 массой 0,1 г заливали 25 мл рабочего раствора (концентрация 0,886 ммоль/л), навеску сорбента АГ-2 массой 0,2 г – 20-тью мл рабочего раствора. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1, 3, 5, 10, 15, 30 мин. Остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом. По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола по формуле (1) и строили кинетическую кривую зависимости величины сорбции (Γ , ммоль/г) от времени.

Для анализа кинетических кривых сорбции были применены модели псевдопервого (модель Лагергрена) (2) и псевдвторого порядка (Хо и Маккея) (3), Еловича (4), Морриса-Вебера (5) и Бойда (6, 7) [37–40]. Уравнения соответственно имеют вид:

$$\Gamma = \Gamma_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_e^2 t}{1 + k_2 \Gamma_e t}, \quad (3)$$

где Γ – сорбция в момент времени t , ммоль/г;
 Γ_e – равновесная сорбция, ммоль/г;
 K_1 – константа скорости сорбции для модели псевдопервого порядка, 1/с;
 K_2 – константа скорости сорбции для модели псевдвторого порядка, г/(ммоль·с);
 t – время, с.

$$\Gamma = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (4)$$

где α – константа начальной скорости адсорбции, г/(ммоль·с);
 β – десорбционная константа, г/ммоль.

$$a = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C, \quad (5)$$

где K_{id} – константа скорости диффузии, ммоль/(г·с^{1/2});
 C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, ммоль/г.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B t n^2), \quad (6)$$

где Bt – безразмерный параметр, предложенный Бойдом;
 F – степень приближения адсорбции к равновесию;
 n – целые числа 1, 2, 3...

$$D = \frac{B_t \cdot r_0^2}{\pi^2 \cdot t}, \quad (7)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии, см²/с;
 r_0 – средний радиус зерна сорбента, см.

Термодинамические характеристики устанавливали по кинетическим данным, полученным при температурах 298 и 303 К. Термодинамические константы процесса адсорбции были рассчитаны по уравнениям (8) и (9) [37, 41]: значение ΔH и ΔS по наклону и пересечению прямой по уравнению (8), изменение свободной энергии Гиббса ΔG – по уравнению (9).

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (8)$$

где K_d – коэффициент распределения;
 ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль;
 ΔS – изменение энтропии, Дж/(моль·К);
 T – температура, К;
 R – газовая постоянная, Дж/(моль·К).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль;
 ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль;
 ΔS – изменение энтропии, Дж/(моль·К);
 T – температура, К;
 R – газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Построение изотермы сорбции фенола

Изотерма сорбции фенолов была построена для кремний- и углеродсодержащих сорбентов AG-1 и AG-2 методом отдельных навесок. Сорбцию проводили при температуре 298 К. Навеску сорбента AG-1 массой 0,1 г заливали 25 мл рабочего раствора, навеску сорбента AG-2 массой 0,2 г – 20 мл рабочего раствора. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин для установления равновесия. В качестве искусственно загрязненных растворов использовали водные растворы с концентрацией фенола от 20 до 549 ммоль/л. Остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом. По полученным данным рассчитывали величину сорбции фенола по формуле (1).

Изотерма сорбции была аппроксимирована уравнениями Фрейндлиха (10), Ленгмюра (11), Дубинина-Астахова (12) и Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) (13) [43]:

$$\Gamma = k \cdot C_e^{1/n}, \quad (10)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрация, ммоль/л;
 n – постоянная уравнения Фрейндлиха;
 k – константа адсорбции, (ммоль/г)·(л/ммоль)ⁿ.

$$\Gamma = \Gamma_e \frac{kC_e}{1+kC_e}, \quad (11)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 Γ_e – предельная адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрации, ммоль/л;
 k – константа адсорбции, г/ммоль.

$$\Gamma = \Gamma_\infty e^{-k(RT \cdot \ln \frac{C_s}{C_e})^n}, \quad (12)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 Γ_∞ – предельная адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрации, ммоль/л;
 C_s – предельная растворимость, ммоль/л;
 R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль;
 T – температура, К;
 k – константа адсорбции;
 n – 1,2...6.

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{k \frac{C_e}{C_s}}{(1 - \frac{C_e}{C_s})(1 + \frac{C_e(k-1)}{C_s})}, \quad (13)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 Γ_∞ – предельная адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрации, ммоль/л;
 C_s – предельная растворимость, ммоль/л;
 k – константа адсорбции.

Определение влияния pH на сорбцию фенола

Зависимость адсорбции фенола от pH была исследована в диапазоне от 1 до 12 ед. pH. Буферные растворы готовили в соответствии с ГОСТ 4919.2-2016 [44]. Навеску образца массой 0,1 г помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл, приливали 10 мл буферного раствора и 1 мл раствора фенола массовой концентрации 8,52 ммоль/л. Далее колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин. Остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом.

Десорбция фенола

Для исследования десорбции были использованы навески сорбента после процесса адсорбции, которые по отдельности заливали 25 мл (AG-1) и 10 мл (AG-2) дистиллированной воды или раствором NaOH с концентрацией 0,1 моль/л. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин, 1 ч и 2 ч. Исходное и остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом.

Количество фенола, оставшегося на сорбенте, оценивали по следующим уравнениям [45]:

$$\Gamma_d = \frac{C_d}{m_a} \cdot V \quad (14)$$

где Γ_d – десорбция, ммоль/г;
 C_d – концентрация фенола после десорбции, ммоль/л;
 m_a – масса сорбента, г.
 V – объем раствора, л.

$$\% \text{ десорбции} = \frac{\Gamma_d}{\Gamma_e} \cdot 100 \quad (15)$$

где Γ_e – равновесная сорбция, ммоль/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе было изучено удаление фенола из водных растворов образцами, представленными в таблице 1. Результаты исследований показали, что фенол поглощается только промышленными продуктами – золой рисовой шелухи AG-1 и AG-2 с эффективностью ~ 39%. Остальные образцы фенол не сорбировали.

Для объяснения поглотительных свойств представленных материалов были изучены химический состав, фазовое состояние, записаны ИК-спектры, исследованы кислотно-основные свойства (табл. 2, 3).

Характеристика кремний- и углеродсодержащих образцов

Образцы, полученные окислительным обжигом с предварительной кислотной обработкой, состоят, в основном, из диоксида кремния (96–99% SiO_2). Основными примесными компонентами являются оксиды алюминия, кальция и калия. Окислительный обжиг РС и РШ привел к получению материалов, содержащих 5 % углерода. Количество SiO_2 в образцах, составляет 82–93%. В РШ-1 и РС-1 присутствуют те же примеси, но доля оксидов кальция и калия выше. Минеральный диоксид кремния ПК содержит 99,9% SiO_2 (табл. 2).

В процессе промышленного пиролиза РШ образовался целевой продукт AG-1 и зола уноса (AG-2), в которых содержится 17% и 12% углерода соответственно. В состав обоих образцов входит значительное количество диоксида кремния (75–80%) и примеси щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия.

Для AG-1 и AG-2 был исследован поверхностный состав методом энергодисперсионной спектроскопии (табл. 3). Из таблицы 3 видно, что углерод распределен по поверхности образцов локально. В исследованных областях присутствует кремний, но в AG-2 он распределен неравномерно в отличие AG-1.

Таблица 2. Химический состав и фазовое состояние образцов**Table 2.** Chemical composition and phase state of the samples

Образец	Химический состав, %								Данные РФА	
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Mn ₂ O ₇	Fe ₂ O ₃	SO ₂	Состояние	Идентифицированные соединения
ПК**	н/о*	99,9	0,05	н/о	н/о	н/о	0,003	н/о	Аморфно-кристаллическое	Na ₂ SO ₄
РС-1	5,25	81,52	1,22	2,95	6,07	0,77	0,51	0,41	Аморфное	-
РШ-1	5,25	92,82	1,40	0,12	0,26	0,03	0,05	0,07	Аморфное	-
РС-2	н/о	95,85	1,57	1,04	0,75	0,19	0,34	0,26	Аморфное	-
РШ-2	н/о	98,04	1,40	0,12	0,26	0,06	0,05	0,07	Аморфное	-
AG-1	16,60	75,38	0,88	0,88	4,08	0,21	0,29	0,14	Аморфное	-
AG-2	11,90	79,51	1,57	1,42	3,13	0,22	0,27	0,12	Аморфно-кристаллическое	Кристобалит

*н/о – не обнаружено.

**состав приведен по [46].

Таблица 3. Поверхностный состав исследуемых образцов, %**Table 3.** The surface composition of the samples, %

Элемент	C	Si	K	O	Ca
AG-1					
Область 1	11,70	59,76	2,94	25,60	н/о*
Область 2	н/о	68,68	1,51	29,81	н/о
AG-2					
Область 1	61,08	29,50	7,07	н/о	2,36
Область 2	н/о	93,67	6,33	н/о	н/о

*н/о – не обнаружено

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что в целом морфология AG-1 и AG-2 – сложная и в некоторой степени сохраняет структуру растительных тканей. Материалы имеют слоисто-волоконистую структуру с порами различной формы. Частицы не имеют четких очерченных границ и равномерно распределены по всему объему (рис. 1).

Согласно данным РФА, образцы AG-1, РС-1, РШ-1, РС-2, РШ-2 находятся в рентгеноаморфном состоянии: на дифрактограммах наблюдается характерный широкий рефлекс с максимумом в области 22°. Материалы AG-2 и ПК имеют аморфно-кристаллическое состояние. Согласно данным РФА, в AG-2 присутствуют слабые рефлексы, отнесенные к кристобалиту (рис. 2). В ПК был обнаружен сульфат натрия, который используется в продукте как обезвоживающий агент.

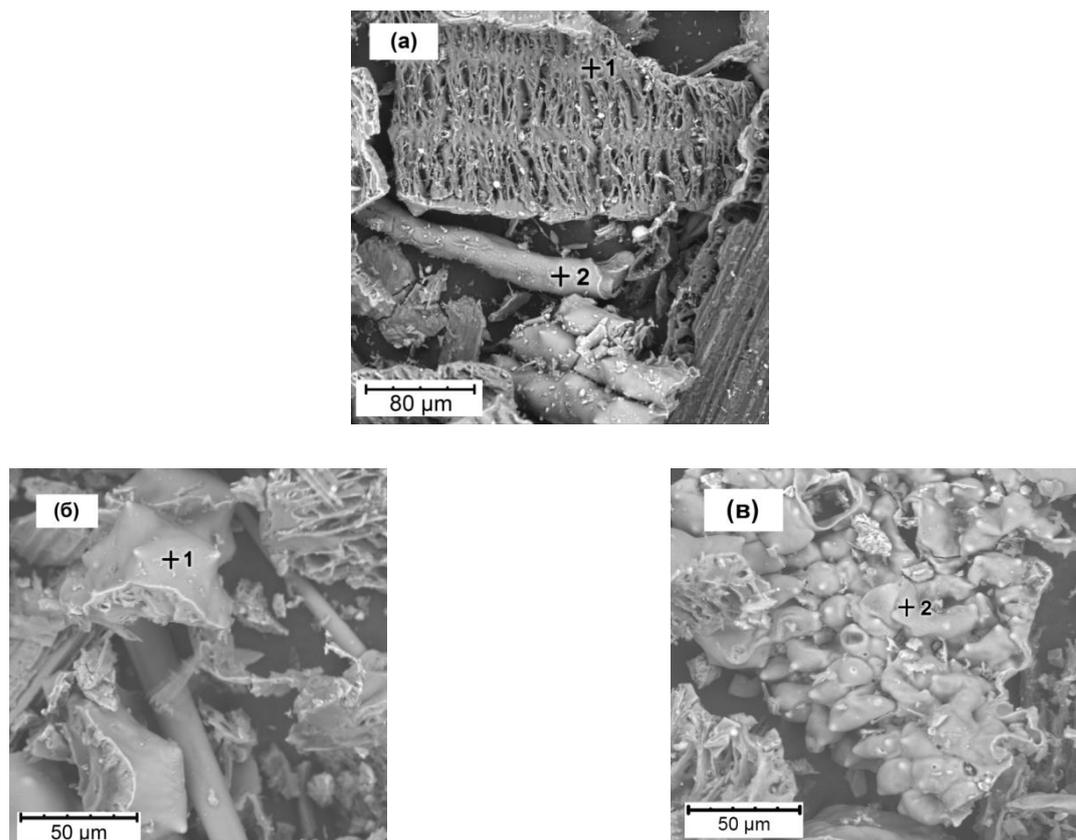


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов: (а) – AG-1; (б), (в) – AG-2

Fig. 1. SEM images of samples: (a) – AG-1; (б), (в) – AG-2

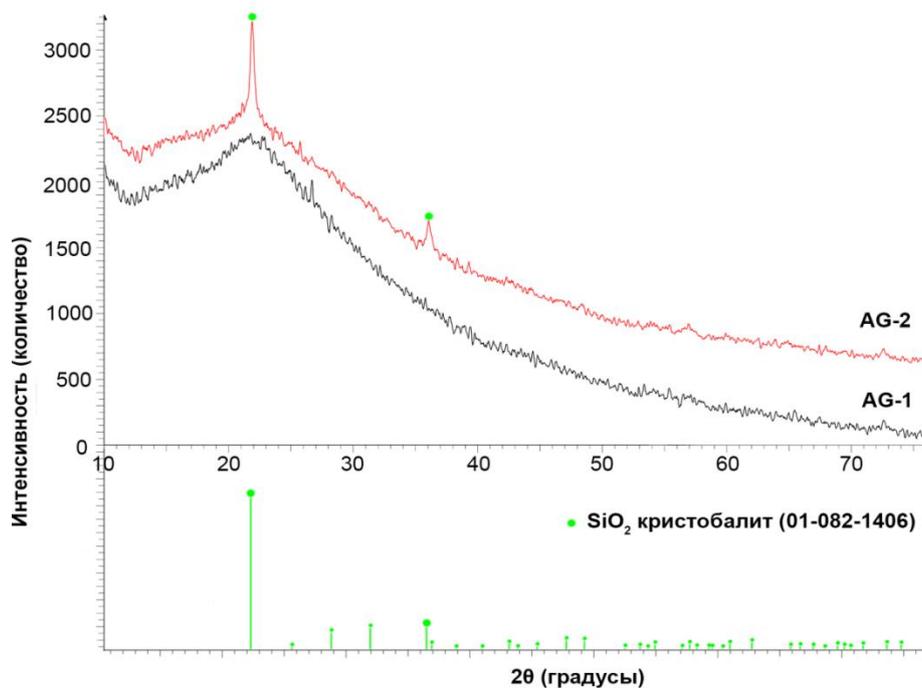


Рис. 2. Рентгенограммы сорбентов AG-1 и AG-2

Fig. 2. XRD patterns of AG-1 and AG-2 sorbents

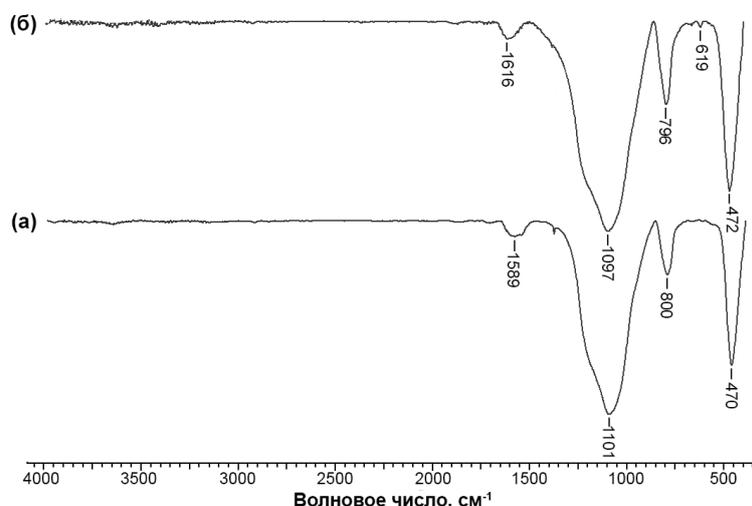
В таблице 4 представлены данные по ИК-спектроскопии исследуемых образцов.

Таблица 4. Данные ИК-спектроскопии для кремний-и углеродсодержащих образцов**Table 4.** IR spectroscopy data for silicon and carbon-containing samples

Образец	Полосы поглощения связи Si-O			Полоса поглощения связи Si-OH	Полосы поглощения ароматических структур	Полоса поглощения кристаллической фазы	Полосы поглощения связи O-H	
	δ	ν_s	ν_{as}	δ	ν	δ	δ	ν
ПК	472	800	1105	966	-	617	1631	3431
РС-1	468	802	1101	-	-	-	1635	3462
РШ-1	468	802	1101	-	-	-	1643	3463
РС-2	482	744	1105	-	-	-	1645	3469
РШ-2	482	744	1101	-	-	-	1647	3475
AG-1	470	800	1101	-	1589	619	-	-
AG-2	472	796	1097	-	1616	-	-	-

На ИК-спектрах всех образцов наблюдаются характерные для диоксида кремния полосы поглощения. Они отвечают деформационным ($468\text{--}473\text{ см}^{-1}$) и валентным (симметричным и ассиметричным) колебаниям связи Si-O-Si ($744\text{--}802\text{ см}^{-1}$ и $1092\text{--}1105\text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения при $3431\text{--}3475\text{ см}^{-1}$ и $1631\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие гидроксильных групп. Полоса поглощения в области 966 см^{-1} , обнаруженная в спектре образца ПК, соответствует колебаниям силанольных связей Si-OH. В спектрах образцов ПК и AG-2 имеется также полоса при $617\text{--}619\text{ см}^{-1}$, отвечающая колебанию связи Si-O-Si в кристаллической фазе. В спектрах образцов РС-2 и РШ-2 присутствуют полосы при $584\text{--}586\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к тетраэдрической структуре $[\text{SiO}_4]$ [47] (табл. 4).

Полосы поглощения при $1589\text{--}1616\text{ см}^{-1}$ в спектрах AG-1 и AG-2 указывают на наличие в их структуре ароматических колец (рисунок 3). В работе [48] показано, что образование ароматических структур при пиролизе биомассы происходит при температурах $\sim 300\text{--}700^\circ\text{C}$, что сопоставимо с полученными результатами в настоящей работе.

**Рис. 3.** ИК-спектры золы рисовой шелухи, полученной в промышленных условиях: (а) – AG-1; (б) – AG-2.**Fig. 3.** IR spectra of rice husk ash obtained under industrial conditions: (a) – AG-1; (б) – AG-2.

Важной характеристикой в сорбционных исследованиях является кислотно-основное состояние поверхности. В настоящей работе изучены $pH_{ИИС}$, $pH_{ВВ}$ и $pH_{ТНЗ}$ (табл. 5).

Таблица 5. Кислотно-основные характеристики образцов

Table 5. Acid-base characteristics of the samples

Образец	ПК	РС-1	РШ-1	РС-2	РШ-2	AG-1	AG-2
$pH_{ИИС}$	7,5	10,4	9,4	8,1	6,3	10,1	9,5
$pH_{ВВ}$	8	10	10	9	6	10	10
$pH_{ТНЗ}$	7,8	9,6	9,3	8,1	5,9	8,2	7,8

Из таблицы 5 видно, что по кислотно-основным характеристикам отличается образец РШ-2 – его показатели смещены в слабокислую сторону. Пирогенный кремнезем минеральной природы имеет слабоосновное состояние поверхности. Все остальные образцы имеют основное состояние поверхности, их поверхность остается положительной до pH 7,8–9,6.

Сорбция фенола из водных растворов кремний-и углеродсодержащими образцами AG-1 и AG-2

Для промышленных образцов золы рисовой шелухи AG-1 и AG-2, проявивших поглотительную способность по отношению к фенолу, был изучен механизм сорбции из водных растворов. С этой целью проведены исследования по кинетике, термодинамике сорбции, построена изотерма и выполнены десорбционные эксперименты.

Для выбора соотношения сорбент:раствор была проведена сорбция фенола в пропорциях 1:100 и 1:250. Данные представлены в таблице 6. При уменьшении соотношения сорбента к раствору от 1:250 до 1:100 сорбционная активность AG-1 не изменяется, а AG-2 увеличивается почти в 3 раза. Таким образом, дальнейшие исследования с AG-1 проведены при соотношении 1:250, а с AG-2 – при соотношении 1:100.

Таблица 6. Количество сорбированного фенола при различных соотношениях сорбента и раствора

Table 6. The amount of sorbed phenol in different sample-to-solution ratios

Образец	Адсорбция фенола Г, мг/г	
	Соотношение сорбент:раствор 1:250	Соотношение сорбент:раствор 1:100
AG-1	0,033	0,032
AG-2	0,004	0,011

В работе была определена эффективность извлечения фенола из водного раствора в зависимости от времени при температуре 293 К и 303 К (рис. 4, 5). Полученные интегральные кривые кинетики сорбции были проанализированы

при помощи моделей диффузионной (псевдопервого порядка, Морриса-Вебера, Бойда) и химической кинетики (псевдовторого порядка, Еловича).

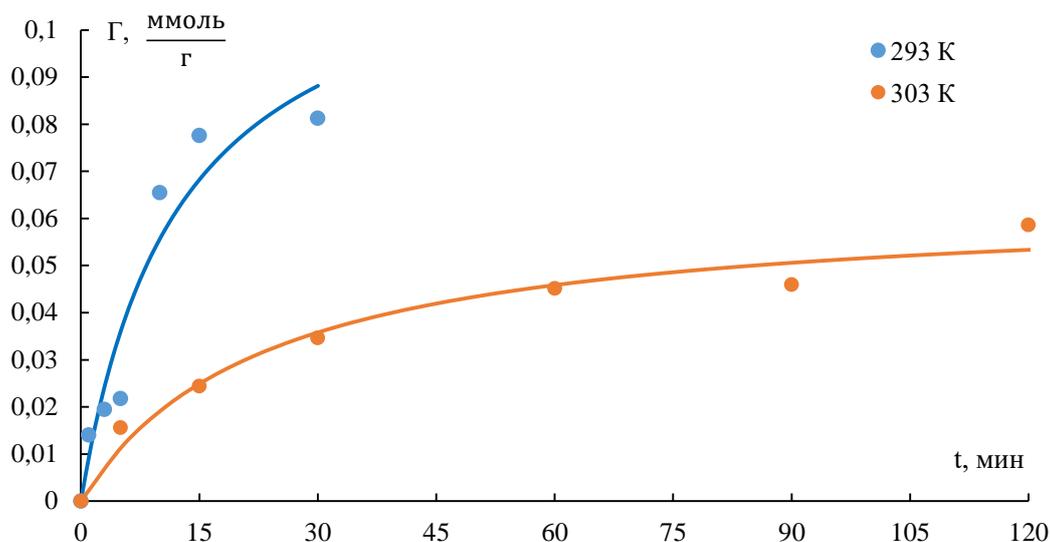


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции фенола образцом AG-1

Fig. 4. Kinetic curves of phenol sorption by the AG-1 sample

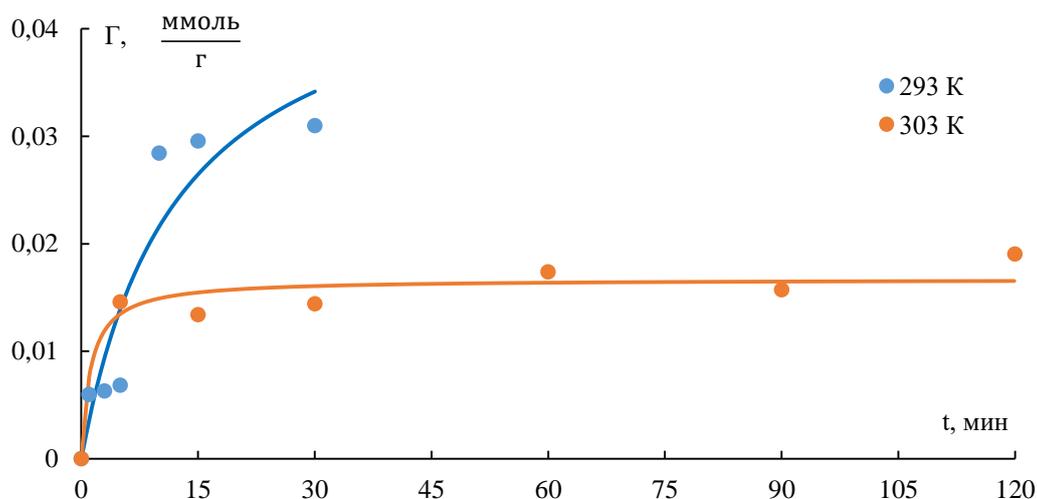


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции фенола образцом AG-2

Fig. 5. Kinetic curves of phenol sorption by the AG-2 sample

Обработка данных уравнением Бойда свидетельствует о вкладе внутридиффузионного процесса адсорбции. Отклонение по модели Морриса-Вебера значений R^2 от 1 свидетельствует о вкладе пленочной диффузии в удаление фенола. Из вышеизложенного можно сделать вывод о смешанно-диффузионном механизме сорбции фенола образцами AG-1 и AG-2, когда процесс однозначно не может лимитироваться исключительно внешней или внутренней диффузией. Эффективные коэффициенты диффузии были рассчитаны согласно диффузионной модели Бойда по уравнению (8) (таблица 7). Эффективный коэффициент диффузии у AG-2 больше, чем у AG-1, что указывает на меньшую степень взаимодействия поверхности AG-2 с фенолом.

Высокие коэффициенты аппроксимации по модели псевдопервого порядка ($R^2 = 0,94$ для AG-1 и $R^2 = 0,98$ для AG-2) указывают на то, что данная модель достаточно хорошо описывает кинетику процесса сорбции на обоих материалах. Это предполагает, что скорость сорбции в значительной степени определяется количеством доступных центров связывания на поверхности сорбента, и процесс лимитируется стадией переноса вещества к поверхности.

Для изучения вклада в процесс сорбции взаимодействия сорбат-сорбент была использована модель псевдвторого порядка. Большая величина коэффициента аппроксимации ($R^2=0,99$) позволяет судить о применимости данной модели к описанию кинетики сорбции и возможности учета взаимодействия молекул фенола с поверхностью исследуемых сорбентов.

Высокое значение коэффициента аппроксимации ($R^2=0,96$) для сорбента AG-2 по модели Еловича означает, что он имеет малоупорядоченную пористую структуру. Образец AG-1 является более упорядоченным, так как по рассматриваемой модели значение коэффициента аппроксимации меньше ($R^2=0,81$) (табл. 7).

Таблица 7. Параметры кинетических моделей сорбции
Table 7. Parameters of kinetic sorption models

Модель кинетики сорбции	Параметры	AG-1	AG-2
		Значение	
Модель Бойда	D, см ² /с	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
	R ²	0,94	0,98
Модель Морриса-Вебера	k, ммоль/(г·с ^{1/2})	0,000804	0,000265
	C, ммоль/г	0,0120	0,0035
	R ²	0,90	0,77
Псевдопервый порядок	k ₁ , 1/с	0,0043	0,0044
	R ²	0,94	0,98
Псевдвторой порядок	k ₂ , г/(ммоль·с)	0,121	0,360
	R ²	0,95	0,95
Модель Еловича	α, г/(ммоль·с)	0,00080	0,00018
	β, г/ммоль	115,4	325,6
	R ²	0,95	0,91

Результаты исследований позволяют резюмировать, что кинетика адсорбции фенола из водных растворов кремний- и углеродсодержащими материалами AG-1 и AG-2 имеет практически идентичный механизм, скорость сорбции лимитируется смешанным процессом – с одной стороны диффузией внутри сорбента и на его поверхности, с другой – стадией взаимодействия фенола с поверхностью сорбента.

Для определения термодинамических параметров адсорбции фенола были построены кинетические кривые при температуре 303 К. Сравнение кинетических кривых при 293 и 303 К показало, что при повышении температуры сорбция фенола снижается (рис. 4, 5). Причиной уменьшения

адсорбции при возрастании температуры может быть ослабление взаимодействия между фенолом и ароматическими структурами на поверхности AG-1 и AG-2.

Для анализа самопроизвольности процессов адсорбции были рассчитаны термодинамические параметры ΔH , ΔS и ΔG_{298} (табл. 8).

Таблица 8. Термодинамические параметры сорбции фенола

Table 8. Thermodynamic parameters of phenol sorption

Параметры	Образцы	
	AG-1	AG-2
ΔH , КДж/моль	-66,7	-104,7
ΔS , Дж/(моль·К)	-98,8	-154,3
ΔG_{298} , КДж/моль	-96,1	-150,7

Полученные значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}) и энтальпии (ΔH) имеют отрицательные значения, что свидетельствует о том, что процесс является спонтанным и экзотермическим. Отрицательное изменение энтропии (ΔS) указывает на увеличение упорядоченности системы в слое при адсорбции из раствора.

В работе изотермы сорбции фенола были построены в диапазоне концентраций от 20 до 549 ммоль/л (рис. 6).

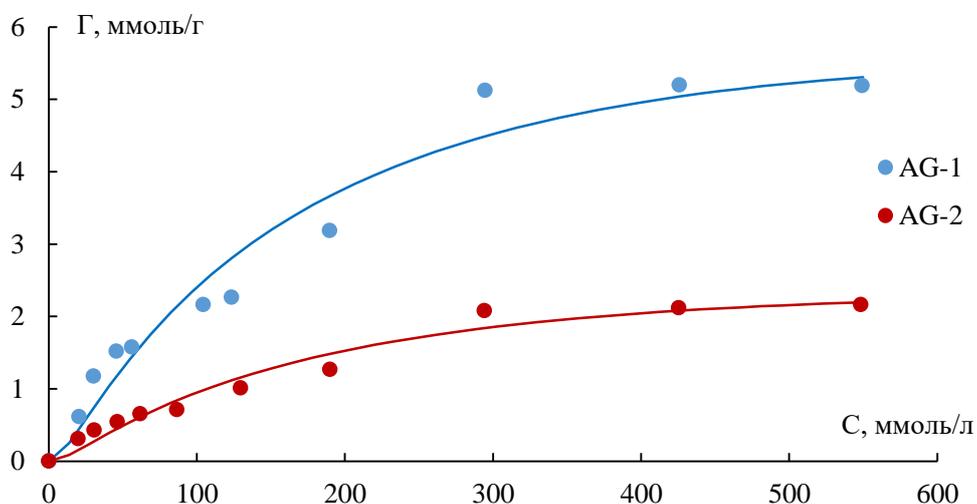


Рис. 6. Изотермы сорбции фенола исследуемыми образцами

Fig. 6. Isotherms of phenol sorption by the studied samples

Экспериментальные изотермы адсорбции фенола относятся к IV типу по классификации БДДТ (Брунауэра, Деминга Л., Деминга У., Теллера) [49]. Данный тип изотерм характерен для адсорбции в мезопорах. Точка перегиба на изотермах соответствует насыщению монослоя.

Проведенными расчетами определено, что изотермы адсорбции хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха, Дубинина-Астахова, Ленгмюра и БЭТ (табл. 9).

Модель Фрейндлиха достаточно хорошо описывает изотермы адсорбции. Полученные значения n ($n > 1$) указывают на физическую адсорбцию фенола. Величины емкости монослоя (Γ_{∞}) и удельной поверхности, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, в 3,5 раза больше для AG-1. По модели БЭТ удельная поверхность и предельная адсорбция также выше у AG-1. Выгнутые S-образные формы изотерм (рисунок 6) согласно теории БЭТ свидетельствуют о том, что в системе превалирует взаимодействие адсорбат-адсорбент [50].

Уравнением Дубинина-Астахова теории объемного заполнения микропор были рассчитаны характеристическая энергия, предельная адсорбция и объем микропор. Полученные величины энергии имеют невысокие значения (3,99 и 4,01 кДж/моль), подтверждающие физический характер процесса адсорбции фенола. Образец AG-1 является более микропористым с высокой удельной поверхностью микропор по сравнению AG-2.

Таблица 9. Результаты обработки изотерм адсорбции фенола

Table 9. Results of phenol adsorption isotherms treatment

Уравнение	Сорбент	Коэффициент аппроксимации	Параметры моделей
Модель Фрейндлиха	AG-1	$R^2 = 0,97$	$K = 0,18$ (ммоль/г)·(л/ммоль) ⁿ $n = 1,81$
	AG-2	$R^2 = 0,97$	$K = 0,06$ (ммоль/г)·(л/ммоль) ⁿ $n = 1,74$
Модель Дубинина-Астахова	AG-1	$R^2 = 0,97$	$E = 3,99$ кДж/моль $K = 0,030$ моль/кДж $\Gamma_{\infty} = 5,48$ ммоль/г $W_0 = 0,481$ см ³ /г $S_{уд} = 1320$ м ² /г
	AG-2	$R^2 = 0,97$	$E = 4,01$ кДж/моль $K = 0,031$ моль/кДж $\Gamma_{\infty} = 2,27$ ммоль/г $W_0 = 0,200$ см ³ /г $S_{уд} = 547$ м ² /г
Модель Ленгмюра	AG-1	$R^2 = 0,98$	$K = 0,004$ г/ммоль $\Gamma_{\infty} = 7,97$ ммоль/г $S_{уд} = 1919$ м ² /г
	AG-2	$R^2 = 0,98$	$K = 0,004$ г/ммоль $\Gamma_{\infty} = 3,42$ ммоль/г $S_{уд} = 823$ м ² /г
Модель БЭТ	AG-1	$R^2 = 0,98$	$C = 12,09$ $\Gamma_{\infty} = 2,32$ ммоль/г $S_{уд} = 560$ м ² /г
	AG-2	$R^2 = 0,98$	$C = 14,81$ $\Gamma_{\infty} = 0,96$ ммоль/г $S_{уд} = 231$ м ² /г

В настоящей работе проводились эксперименты по влиянию среды раствора на сорбцию фенола в диапазоне рН 1,0–12,0 (рис. 7).

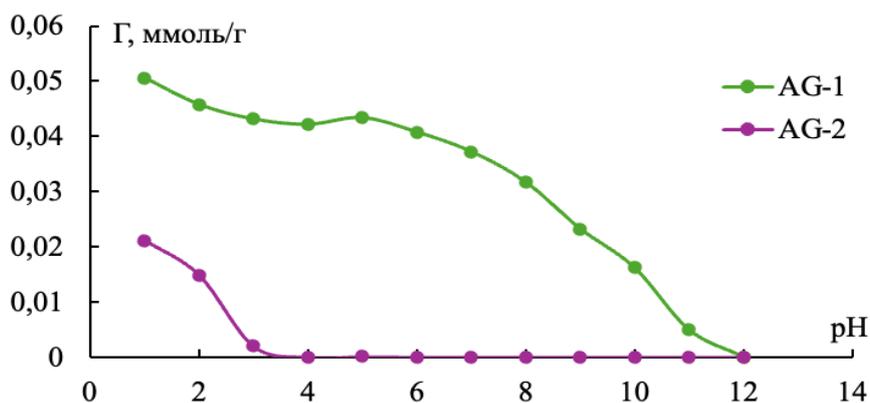


Рис. 7. Кривые изменения сорбции фенола при разных значениях pH

Fig. 7. Curves of phenol sorption changes at different pH values

Эксперименты показали, что с увеличением pH величина сорбции значительно снижается. Максимальное поглощение фенола было получено при pH 1 для обоих сорбентов. При таком значении pH фенол находится в молекулярной форме, хорошо взаимодействующей с ароматическими кольцами на поверхности AG-1 и AG-2. Снижение сорбции при увеличении значений pH можно следующим образом. Фенол является слабой кислотой и может частично ионизироваться в водных растворах при подщелачивании среды с образованием отрицательно заряженных фенолят-ионов [51]. Возникший на феноле отрицательный заряд приводит к отталкиванию или скольжению между ароматическими структурами кремний- и углеродсодержащих сорбентов и бензольным кольцом фенолят-ионов [52]. Уменьшение адсорбции фенола на поверхности AG-1 происходит более плавно при pH от 1 до 5 за счет более микропористой структуры по сравнению с AG-2.

Для исследования десорбции фенола были выполнены три последовательных цикла адсорбции-десорбции: в течение 30, 60 и 120 минут. В качестве элюатов использовали дистиллированную воду и раствор NaOH с концентрацией 0,1 моль/л (рис. 8, 9).

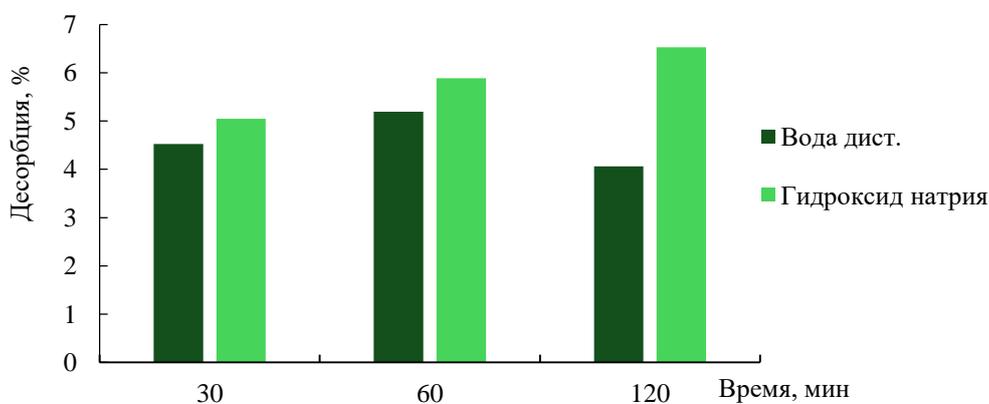


Рис. 8. Десорбция фенола из сорбента AG-1

Fig. 8. Phenol desorption from AG-1 sorbent

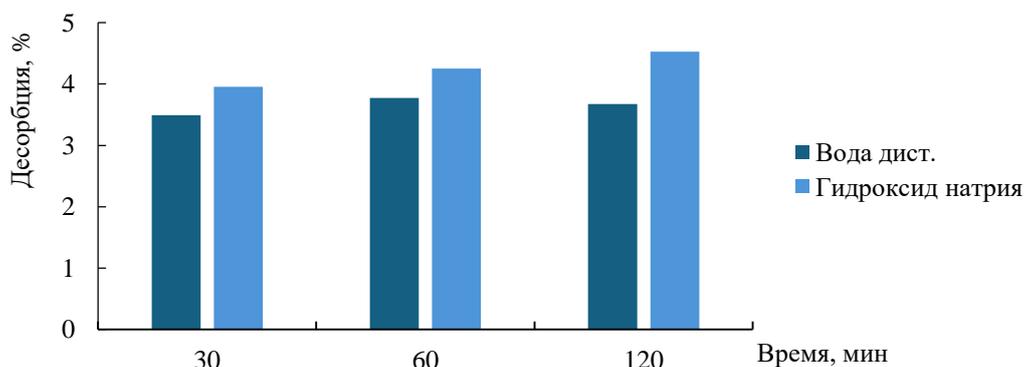


Рис. 9. Десорбция фенола из сорбента AG-2

Fig. 9. Phenol desorption from AG-2 sorbent

Проведенные исследования показали, что эффективность десорбции фенола зависит от среды раствора и времени контакта. Как видно из рисунков 8, 9, степень десорбции выше в щелочной среде и возрастает с увеличением времени контакта. В нейтральной среде степени десорбции уменьшается с увеличением времени десорбции, что свидетельствует о том, что после перехода фенола из сорбента в раствор снова начинается процесс адсорбции. В целом можно отметить, что степень десорбции фенола низкая, что указывает на сильное взаимодействие фенола с поверхностью AG-1 и AG-2.

Таким образом, представленные данные позволяют заключить, что адсорбция фенола обусловлена, главным образом, π - π -взаимодействиями. Данное предположение подкрепляется исследованиями [53, 54], которые показали, что основным вкладом в сорбцию фенола на материалах, подобных AG-1 и AG-2 с бензольными кольцами, является π - π -стэкинг. Квантово-химические расчеты, выполненные авторами [55], демонстрируют, что стэкинговые взаимодействия играют ключевую роль в связывании фенола с ароматическими структурами. В представленной работе наличие ароматических структур в образцах AG-1 и AG-2 создает благоприятные условия для π - π -взаимодействий и формирования нековалентных связей с бензольными кольцами фенола, что подтверждает предложенный механизм сорбции.

Пиролиз растительного сырья, как правило, приводит к образованию ароматических групп на поверхности образцов. Это связано с тем, что в процессе пиролиза в условиях недостатка кислорода, происходит разрушение сложных органических молекул (целлюлозы, лигнина и др.), составляющих растительную биомассу до ароматических углеводородов и другие структуры, которые могут оставаться на поверхности продукта [56]. Тогда как окислительный обжиг сырья, в отличие от пиролиза, приводит к образованию на поверхности материала в основном кислородсодержащих функциональных групп, при этом ароматические структуры не формируются. Это обусловлено тем, что в процессе горения происходит полное окисление органических соединений [57].

В таблице 10 дана сравнительная характеристика материалов, полученных из растительного сырья, для сорбции фенола.

Таблица 10. Сравнительная характеристика углеродсодержащих материалов из растительного сырья**Table 10.** Comparative characteristics of carbon-containing materials derived from plant biomass

Сырье	Состав	Характеристика	Способ получения	Степень сорбции	Литература
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$\Gamma_{\infty} = 7,26$ ммоль/Г $S_{уд} = 1,75 \cdot 10^3$ м ² /Г	Пиролиз (1 этап)	39 %	Настоящая работа
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$\Gamma_{\infty} = 0,054$ ммоль/Г $S_{уд} = 3,09$ м ² /Г	Щелочной гидролиз, обжиг (2 этапа)		[58]
Оболочки пальмовых семян	C	$S_{уд} = 577$	Пиролиз (500°C, 3 ч) активация (850-900°C, 30 мин в атмосфере диоксида углерода)	96 %	[59]
Кожура чеснока	C	$S_{уд} = 1,34425$ м ² /Г	Промывка, высушивание, измельчение	80 %	[60-61]
Кукурузная шелуха	C	_*	Модификация FeCl ₃ , термообработка (250°C)	81 %	[62]
Кукурузная шелуха	C	_*	Модификация FeCl ₃ , термообработка (500°C)	96 %	[62]
Хлопок	C	$S_{уд} = 3061,2$ м ² /Г	Обработка материала смесью глюкозы и хлорида аммония, сублимационная сушка, нагревание до 1100°C в атмосфере аргона	523,04 мг/Г	[53]
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$S_{уд} = 17,7$ м ² /Г $V_{пор} = 0,14$ см ³ /Г $d_{ср} = 31,66$ нм $V_m = 4,1$ см ³ /Г	Пиролиз (500°C, 3 ч)	52,8 %	[63]
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$S_{уд} = 543,7$ м ² /Г $V_{пор} = 0,44$ см ³ /Г $d_{ср} = 3,24$ нм $V_m = 124,9$ см ³ /Г	Пиролиз (500°C, 3 ч), обработка раствором хлорида аммония, нагревание (800 °C, 2 ч) в атмосфере азота	94,85 %	[63]

Продолжение таблицы 10

Рисовая солома	C + nSiO ₂	S _{уд} = 969 м ² /г V _{пор} = 0,841 см ³ /г d _{ср} = 3,769 нм	Пиролиз (800 °С), обработка 1 М раствором КОН	96 %	[64]
Рисовая солома	C + nSiO ₂	S _{уд} = 488,26 м ² /г V _{пор} = 0,165 см ³ /г d _{ср} = 6,99 нм	Пиролиз (500 °С, 2 ч), карбонизация в потоке азота	93 %	[64]

*Данные отсутствуют

Анализ литературы за последние 6 лет показал, что предложено значительное количество материалов, полученных из возобновляемого растительного сырья, которые используются для сорбции фенола из водных сред. Однако большинство из этих материалов синтезированы в несколько стадий. Одним из этапов является модификация поверхности, которая требует использования химических реактивов таких как FeCl₃ [62], глюкоза и NH₄Cl [53, 63], КОН [64]. Для улучшения структурных характеристик материалов пиролиз проводят в атмосфере азота [63, 64], аргона [53], углекислого газа [59]. Стоит отметить, что все образцы, приведенные в таблице 10, получены в лабораторных условиях.

Продукты AG-1 и AG-2, которые исследованы в данной работе, несмотря на относительно невысокую поглотительную способность по фенолу, представляют особый интерес для удаления фенолов из водных растворов. Данные материалы получены в пиролизно-окислительной печи в промышленных условиях. Это открывает возможность получения недорогих сорбентов в больших объемах. С другой стороны, решается проблема переработки сельскохозяйственных отходов, что позволяет достичь цикличности процесса и получения продуктов с добавленной стоимостью [65].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена сорбционная активность кремний- и углеродсодержащих материалов различной природы по отношению к фенолу. Показано, что фенол из водных растворов поглощают только сорбенты, полученные пиролизом из РШ в промышленных условиях (AG-1 и AG-2). Анализ состава и строения образцов позволяет предположить, что адсорбция обусловлена π-π-взаимодействием между бензольными кольцами фенола и пиролизных продуктов. Промышленные образцы AG-1 и AG-2 содержат, в основном, диоксид кремния и углерод, находятся в аморфном и аморфно-кристаллическом состоянии соответственно и имеют сложную морфологию, обусловленную растительным происхождением. Анализ кинетических кривых показал, что процесс протекает благодаря внешней и внутренней диффузии, а также химическому взаимодействию с поверхностными группами материалов. Обработка изотерм, позволила установить, что процесс хорошо описывается уравнениями БЭТ, Дубинина-Астахова, Ленгмюра, Фрейндлиха (значение коэффициентов аппроксимации по всем моделям R² > 0,9) и относится к

физической сорбции. Такое взаимодействие является довольно сильным, что подтверждается низкой степенью десорбции дистиллированной водой и раствором гидроксида натрия. Установлено, что сорбция фенола зависит от значения рН раствора и определяется формой нахождения фенола в растворе: молекулярная или в виде фенолят-иона.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2025-002 (тема 2).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences No. FWFN (0205)-2025-002 (topic 2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Yan M.A., Naiyun G.A.O., Wenhai C.H.U., Cong L.I. (2013). Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 7(2), 158–165. <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0479-7>.
2. Megharaj M., Pearson H.W., Venkateswarlu K. (1991). Toxicity of phenol and three nitrophenols towards growth and metabolic activities of *Nostoc linckia*, isolated from soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21(4), 578–584.
3. Nair R. J., Sherief P. M. (1998). Acute toxicity of phenol and long-term effects on food consumption and growth of juvenile rohu *Labeo rohita* (Ham.) under tropical condition. *Asian Fisheries Science*, 10(3), 179–268. <https://doi.org/10.33997/j.afs.1998.10.3.001>.
4. Yang L., Wang Y., Song J., Zhao W., He X., Chen J., Xiao M. (2011). Promotion of plant growth and in situ degradation of phenol by an engineered *Pseudomonas fluorescens* strain in different contaminated environments. *Soil Biology & Biochemistry*, 43(5), 915–922. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.031>.
5. Anku W. W., Mamo M. A., Govender P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, Chapter 17, 419–443. <https://doi.org/10.5772/66927>.
6. Hiatt R.A., Haslam S.Z. (2009). The Breast Cancer and the Environment Research Centers: Transdisciplinary Research on the Role of the Environment in Breast Cancer Etiology. *Environmental Health Perspectives*, 117(12), 1814–1822. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800120>.
7. Vattem D. A., Shetty K. (2003). Ellagic acid production and phenolic antioxidant activity in cranberry pomace (*Vaccinium macrocarpon*) mediated by *Lentinus edodes* using a solid-state system. *Process Biochemistry*, 39, 367–379.
8. Careghini A., Mastorgio A.F., Saponaro S., Sezenna E. (2015). Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5711–5741. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3974-5>.

9. Bruce R. M., Santodonato J., Neal M. W. (1987). Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 3(4), 535–568.
<https://doi.org/10.1177/074823378700300407>.
10. Campanella L., Beone T., Sammartino M., Tomassetti M. (1993). Determination of phenol in wastes and water using an enzyme sensor. *Analyst*, 118, 979–986.
<https://doi.org/10.1039/AN9931800979>.
11. Abdullah M.P., Nainggolan H. (1991). Phenolic Water Pollutants in a Malaysia Basin. *Environ Monit Assess*, 19, 423–431. <https://doi.org/10.1007/BF00401330>.
12. News B. (2002). Pollution leaks into River Dee.
http://news.bbc.co.uk/2/hi/uk_news/wales/2275082.stm (дата обращения 19.05.2024).
13. Khairy M. (2013). Assessment of Priority Phenolic Compounds in Sediments From an Extremely Polluted Coastal Wetland (Lake Maryut, Egypt). *Environ Monit Assess*, 1(184), 441–455. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2566-4>.
14. Stian R., Kathy C., Ben B., Michael M., Geert D.C. Huffington Post (2011). China’s Lanzhou warns drinking water contains dangerous levels of benzene.
https://www.huffpost.com/entry/lanzhou-water-benzene_n_5131728 (дата обращения 19.05.2024).
15. Khatoonabadai A., Dehcheshmeh A.R.M. (2006). Oil pollution in the Caspian Sea coastal waters. *Int. J. Environ. Pollut.*, 26(4), 347–363.
16. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.
<https://docs.cntd.ru/document/573500115>. (дата обращения 20.05.2024).
17. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации № 552 от 13.12.2016 Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.
<https://docs.cntd.ru/document/420389120>. (дата обращения 20.05.2024)
18. 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), 1–4.
19. 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.
20. Николаева Н.А. (2014). Использование качественного состояния воды бассейна реки Тимптон в связи с проектированием Канкунской ГЭС. *Фундаментальные исследования*, (9-10), 2241–2245.
21. Потенко Е.И., Жукова Н.И. (2017). Фенольные соединения в поверхностных и питьевых водах. *XI Международный экологический форум «Природа без границ» : материалы конференции*, 5–10.
22. Mohd A. (2020). Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Chemistry*, 1–23.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738412>.
23. Saleh S., Younis A., Ali R., Elkady E. (2019). Phenol removal from aqueous solution using amino modified silica nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(4), 529–539.
<https://doi.org/10.1007/s11814-018-0217-3>.
24. Roostaei N., Tezel F. H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, 70, 157–164.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004>.
25. Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. (2000). Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. *Chemistry and Physical Carbon*, 27, 227–405.
26. Mojoudi N., Mirghafari N., Soleimani M., Shariatmadari H., Belver C., Bedia J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium,

- kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1), 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>.
27. Atieh M. A. (2014). Removal of Phenol from Water Different Types of Carbon – A Comparative Analysis. *APCBEE Procedia*, 10, 136–141.
<https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.1кuepp031>.
 28. Арефьева О. Д., Земнухова Л. А., Ковехова А. В., Моргун Н. П., Цветнов М. А. (2020). Получение, состав и свойства углеродсодержащих материалов из растительного сырья. *Химия растительного сырья*, (2), 381–388. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020026292>.
 29. Еремин И. С., Зайцева Е. А., Россолова А. С., Воронина К. Е. (2020). Сорбционные свойства углеродного адсорбента на основе стеблей кукурузы. *Проблемы и перспективы устойчивого развития агропромышленного комплекса*, 254–261.
 30. Зайцева Е. А., Еремин И. С. (2020). Вторичное использование жома сахарной свеклы. *Интеграция и развитие научно-технического и образовательного сотрудничества - взгляд в будущее*, 75–77.
 31. Ефремов С. А., Кабулов А. Т., Нечипуренко С. В. (2015). Получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газоздушных смесей. *Труды Кольского научного центра РАН*, (5), 527–531.
 32. Кутищева Е. С., Усольцева И. О., Передерин Ю. В. (2021). Способы получения высокодисперсного диоксида кремния. *Ползуновский вестник*, (2), 188–192.
<https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026>.
 33. Земнухова Л. А., Егоров А. Г., Федорищева Г. А., Баринов Н. Н., Сокольницкая Т. А., Боцул А.И. (2006). Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса. *Неорганические материалы*, 42(1), 27–32.
 34. Минакова Т.С. (2007). Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Томского ун-та. С. 283.
 35. Vieira A.P., Santana S.A.A., Bezerra C.W.B., Silva H.A.S., Chaves, J.A.P., de Melo J.C.P., da Silva Filho E. C., Airoidi C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>.
 36. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. <https://docs.cntd.ru/document/1200017212> (дата обращения 22.05.2024)
 37. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 2(29), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
 38. Douven S., Paez C. A., Gommees C. J. (2015). The range of validity of sorption kinetic models. *Journal of colloid and interface science*, 448, 437–450.
 39. Javadian, H. (2014). Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyamidine/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 6(20), 4233–4241.
 40. Boyd G. V., Adamson A. V., Mayers L. S. (1949). Chromatographic method for the determination of ions. *Chemistry*. P. 333.
 41. Фролов Ю.Г. (2004). Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Издательство Альянс. С. 463.
 42. Ho Y., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 29(2), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>.
 43. Кельцев Н.В. (1984). Основы адсорбционной техники. М.: Химия. С. 592.
 44. ГОСТ 4919.2-2016 Методы приготовления буферных растворов.
<https://docs.cntd.ru/document/1200141402> (дата обращения 26.06.2024) .
 45. Tran H., Chao H. (2018). Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(13), 12808–12820. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1295-9>.
 46. ООО «Экокремний» <https://ekokremniy.ru/> (дата обращения 08.12.2024).

47. Буркат В. С., Буркат Т. В., Лапшин А. Е. (2017). Исследование физико-химических свойств кремнийсодержащей пыли рудно-термических печей. *Цветные металлы*. (4), 30–34. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.04.04>.
48. Нехаев А.И., Максимов А.Л. (2021). Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор). *Нефтехимия*, 61(1), 21–42 <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020>.
49. Грег С. (1984). Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. М.: Мир. С. 306.
50. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. (2015). Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. С. 132.
51. Gholizadeh A., Swayampakula K., Gholami M., Farzadkia M. (2013). Removal Efficiency, Adsorption Kinetics and Isotherms of Phenolic Compounds from Aqueous Solution Using Rice Bran Ash. *Asian Journal of Chemistry*, 25, 3871–3878. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13828>.
52. Kumar Bhargav Y., Rawal Ravindra K., Thakur Ashutosh, Sastry Narahari G. (2022) Chapter 7 – Reversible and irreversible functionalization of graphene. *Theoretical and Computational Chemistry*, 21, 157–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819514-7.00005-1>.
53. Le T. K. O., Jung S., Pham T. H., Kim T. (2024). Highly porous biomass-derived graphene-based carbons for removal of phenol from wastewater. *Colloid Surface A*, 699, 134588. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134588>.
54. Bhatia D., Saroha A. K. (2024). Biochar derived from pyrolysis of rice straw as an adsorbent for removal of phenol from water. *J. Water Proc. Engineering*, 59, 105003. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105003>.
55. Tang H., Zhao Y., Shan S., Yang X., Liu D., Cui F., Xing B. (2018) Theoretical Insight into the Adsorption of Aromatic Compounds on Graphene Oxide. *Environ. Sci.: Nano*. <https://doi.org/10.1039/C8EN00384J>.
56. Zhang K., Sun P., Faye M.C.A.S., Zhang Y. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. (2018). *Carbon*, 130, 730–740. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.036>.
57. Severo F.F., Silva L.S., Moscôso J.S.C., Sarfaraz Q., Júnior L.F.R., Lopes A.F., Marzari L.B., Molin G.D. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. (2020). *Appl. Sci.*, 2, 1286. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3088-2>.
58. Арефьева О. Д., Ковехова А. В., Земнухова Л. А., Моргун Н. П. (2022). Применение углеродсодержащего сорбента из плодовых оболочек риса для удаления фенола из водных растворов. *Химическая безопасность*, 6(2), 132–147. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008>.
59. Rengaraj S., Moon Seung-Hyeon, Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V. (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manage.*, 22, 543–548 [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00016-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00016-2).
60. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kapoor Ashish, Prabhakar S. (2018). Continuous fixed bed studies for adsorptive remediation of phenol by garlic peel powder. *Int. J. Ind. Chem*, 9, 379–390. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0166-z>.
61. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kumar B.S.M. (2016). Adsorption of phenol onto garlic peel: optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 57, 2089–2103. <https://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.979237>.
62. Mishra S., Yadava S. S., Rawata S., Singha J., Kodurub J. R. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *J. Environ. Manage.*, 246, 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.013>.
63. Jafaria A. J., Alahabadic A., Saghic M. H., Rezaic Z., Rastegara A., Zamanid M. S., Singhe P., Hosseini-Bandegharaic A. (2019). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions using

chemically activated rice husk ash: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 158, 233–244. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24160>.

64. Almabhashi N. M. Y., Kutty S. R. M., Jagaba A. H., Al-nini A., Al-Dhawi B. N. S., Rathnayake U. (2023). Phenol removal from aqueous solutions using rice stalk-derived activated carbon: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics study. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 8, 100471. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100471>.
65. M. Kordi, N. Farrokhi, M. I. Pech-Canul, A. Ahmadikhah. (2024). Rice Husk at a Glance: From Agro-Industrial to Modern Applications. *Rice Sci.*, 31(1), 14–32. <http://doi.org/10.1016/j.rsci.2023.08.005>.

References:

1. Yan M. A., Naiyun G. A. O., Wenhai C. H. U., Cong L. I. (2013). Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 7(2), 158–165. <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0479-7>.
2. Megharaj M., Pearson H. W., Venkateswarlu K. (1991). Toxicity of phenol and three nitrophenols towards growth and metabolic activities of *Nostoc linckia*, isolated from soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21(4), 578–584.
3. Nair R. J., Sherief P. M. (1998). Acute toxicity of phenol and long-term effects on food consumption and growth of juvenile rohu *Labeo rohita* (Ham.) under tropical condition. *Asian Fisheries Science*, 10(3), 179–268. <https://doi.org/10.33997/j.afs.1998.10.3.001>.
4. Yang L., Wang Y., Song J., Zhao W., He X., Chen J., Xiao M. (2011). Promotion of plant growth and in situ degradation of phenol by an engineered *Pseudomonas fluorescens* strain in different contaminated environments. *Soil Biology & Biochemistry*, 43(5), 915–922. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.031>.
5. Anku W. W., Mamo M. A., Govender P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, Chapter 17, 419–443. <https://doi.org/10.5772/66927>.
6. Hiatt R. A., Haslam S. Z. (2009). The Breast Cancer and the Environment Research Centers: Transdisciplinary Research on the Role of the Environment in Breast Cancer Etiology. *Environmental Health Perspectives*, 117(12), 1814–1822. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800120>.
7. Vatter D. A., Shetty K. (2003). Ellagic acid production and phenolic antioxidant activity in cranberry pomace (*Vaccinium macrocarpon*) mediated by *Lentinus edodes* using a solid-state system. *Process Biochemistry*, 39, 367–379.
8. Careghini A., Mastorgio A. F., Saponaro S., Sezenna E. (2015). Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5711–5741. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3974-5>.
9. Bruce R. M., Santodonato J., Neal M. W. (1987). Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 3(4), 535–568. <https://doi.org/10.1177/074823378700300407>.
10. Campanella L., Beone T., Sammartino M., Tomassetti M. (1993). Determination of phenol in wastes and water using an enzyme sensor. *Analyst*, 118, 979–986. <https://doi.org/10.1039/AN9931800979>.
11. Abdullah M. P., Nainggolan H. (1991). Phenolic Water Pollutants in a Malaysia Basin. *Environ Monit Assess*, 19, 423–431. <https://doi.org/10.1007/BF00401330>.
12. News B. (2002). Pollution leaks into River Dee. http://news.bbc.co.uk/2/hi/uk_news/wales/2275082.stm (дата обращения 19.05.2024).
13. Khairy M. (2013). Assessment of Priority Phenolic Compounds in Sediments From an Extremely Polluted Coastal Wetland (Lake Maryut, Egypt). *Environ Monit Assess*, 1(184), 441–455. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2566-4>.

14. Stian R., Kathy C., Ben B., Michael M., Geert D.C. Huffington Post (2011). China's Lanzhou warns drinking water contains dangerous levels of benzene. https://www.huffpost.com/entry/lanzhou-water-benzene_n_5131728 (accessed 19.05.2024).
15. Khatoonabadai A., Dehcheshmeh A.R.M. (2006). Oil pollution in the Caspian Sea coastal waters. *Int. J. Environ. Pollut.*, 26(4), 347–363.
16. SanPiN 1.2.3685-21 Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (accessed 20.05.2024) (in Russ.).
17. Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation No. 552 dated December 13, 2016 “On Approval of Water Quality Standards for Fishery Water Bodies, Including Standards for Maximum Permissible Concentrations of Harmful Substances in the Waters of Fishery Water Bodies.” <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (accessed 20.05.2024) (in Russ.).
18. Belyaeva O.V., Golubeva N.S., Velikanova E.S., Gora N.V. (2012). The use of new carbon adsorbents for water purification from phenol. *Technique and technology of food production*, (1), 1–4 (in Russ.).
19. 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. *Bulletin of the Technological University*, 18(6), 179–184 (in Russ.).
20. Nikolaeva N.A. (2014). The use of the qualitative state of the Timpston River basin water in connection with the design of the Cancun hydroelectric power station. *Fundamental Research*, (9-10), 2241–2245 (in Russ.).
21. Potenko E.I., Zhukova N.I. (2017). Phenolic compounds in surface and drinking waters. *XI International Environmental Forum “Nature without Borders”: conference proceedings*, 5–10 (in Russ.).
22. Mohd A. (2020). Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Chemistry*, 1–23. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738412>.
23. Saleh S., Younis A., Ali R., Elkady E. (2019). Phenol removal from aqueous solution using amino modified silica nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(4), 529–539. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0217-3>
24. Roostaei N., Tezel F. H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, 70, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004>
25. Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. (2000). Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. *Chemistry and Physical Carbon*, 27, 227–405.
26. Mojoudi N., Mirghafari N., Soleimani M., Shariatmadari H., Belver C., Bedia J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>.
27. Atieh M. A. (2014). Removal of Phenol from Water Different Types of Carbon – A Comparative Analysis. *APCBEE Procedia*, 10, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.10.031>.
28. Arefieva O. D., Zemnukhova L. A., Kovekhova A.V., Morgun N. P., Tsvetnov M. A. (2020). Preparation, composition and properties of carbon-containing materials from vegetable raw materials. *Chemistry of vegetable raw materials*, (2), 381–388. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020026292> (in Russ.).
29. Eremin I. S., Zaitseva E. A., Rassolova A. S., Voronina K. E. (2020). Sorption properties of a carbon adsorbent based on corn stalks. *Problems and prospects of sustainable development of the agro-industrial complex*, 254–261 (in Russ.).
30. Zaitseva E. A., Eremin I. S. (2020). Secondary use of sugar beet pulp. *Integration and development of scientific, technical and educational cooperation - a look into the future*, 75–77 (in Russ.).

31. Efremov S. A., Kabulov A. T., Nechipurenko S. V. (2015). Production and research of new carbon materials from plant waste and their application in the purification of gas-air mixtures. *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, (5), 527–531 (in Russ.).
32. Kutischeva E. S., Usoltseva I. O., Perederin Yu. V. (2021). Methods for obtaining highly dispersed silicon dioxide. *Polzunovsky Bulletin*, (2), 188–192. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026> (in Russ.)
33. Zemnukhova L. A., Egorov A. G., Fedorishcheva G. A., Barinov N. N., Sokol'nitskaya T. A., A. I. Botsul. (2006). Properties of Amorphous Silica Produced from Rice and Oat Processing Waste. *Inorganic Materials*, 42(1), 24–29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>.
34. Minakova T.S. (2007). Adsorption processes on the surface of solids. A study guide. Tomsk: Publishing House of the Tomsk University. p. 283 (in Russ.).
35. Vieira A.P., Santana S.A.A., Bezerra C.W.B., Silva H.A.S., Chaves, J.A.P., de Melo J.C.P., da Silva Filho E. C., Airoidi C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>.
36. GOST 4453-74. Powdered Activated Wood Charcoal for Clarification. Technical Specifications. <https://docs.cntd.ru/document/1200017212> (accessed 22.05.2024). (in Russ.)
37. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 2(29), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>.
38. Douven S., Paez C. A., Gommers C. J. (2015). The range of validity of sorption kinetic models. *Journal of colloid and interface science*, 448, 437–450.
39. Javadian, H. (2014). Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyamidine/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 6(20), 4233–4241.
40. Boyd G. V., Adamson A. V., Mayers L. S. (1949). Chromatographic method for the determination of ions. *Chemistry*. P. 333.
41. Frolov Yu.G. (2004). The course of colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems. Moscow: Alliance Publishing House. P. 463. (in Russ.)
42. Ho Y., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 29(2), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>.
43. Keltsev N.V. (1984). Fundamentals of adsorption technology. M.: Khimiya. P. 592 (in Russ.).
44. GOST 4919.2 2016 Methods of preparation of buffer solutions. <https://docs.cntd.ru/document/1200141402> (accessed 26.06.2024) .
45. Tran H., Chao H. (2018). Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(13), 12808–12820. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1295-9>.
46. Ekokremniy LLC <https://ekokremniy.ru> (accessed 12.08.2024).
47. Burkat V.S., Burkat T.V., Lapshin A.E. (2017). Investigation of the physico-chemical properties of silicon-containing dust of ore-thermal furnaces. *Non-ferrous metals*. (4), 30–34. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.04.04> (in Russ.)
48. Nekhaev A.I., Maksimov A.L. (2021). Production of aromatic hydrocarbons from biomass (review). *Petrochemistry*, 61(1), 21–42. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020>.
49. Greg S. (1984). Adsorption, specific surface area, porosity: trans. from English M.: Mir. P. 306. (in Russ.)
50. Gavrilova N.N., Nazarov V.V. (2015). Analysis of the porous structure based on adsorption data. Moscow: D. I. Mendeleev Russian Technical University. P. 132 (in Russ.).
51. Gholizadeh A., Swayampakula K., Gholami M., Farzadkia M. (2013). Removal Efficiency, Adsorption Kinetics and Isotherms of Phenolic Compounds from Aqueous Solution Using Rice Bran Ash. *Asian Journal of Chemistry*, 25, 3871–3878. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13828>.

52. Kumar Bhargav Y., Rawal Ravindra K., Thakur Ashutosh, Sastry Narahari G. (2022) Chapter 7 – Reversible and irreversible functionalization of graphene. *Theoretical and Computational Chemistry*, 21, 157–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819514-7.00005-1>.
53. Le T. K. O., Jung S., Pham T. H., Kim T. (2024). Highly porous biomass-derived graphene-based carbons for removal of phenol from wastewater. *Colloid Surface A*, 699, 134588. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134588>.
54. Bhatia D., Saroha A. K. (2024). Biochar derived from pyrolysis of rice straw as an adsorbent for removal of phenol from water. *J. Water Proc. Engineering*, 59, 105003. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105003>.
55. Tang H., Zhao Y., Shan S., Yang X., Liu D., Cui F., Xing B. (2018) Theoretical Insight into the Adsorption of Aromatic Compounds on Graphene Oxide. *Environ. Sci.: Nano*. <https://doi.org/10.1039/C8EN00384J>.
56. Zhang K., Sun P., Faye M.C.A.S., Zhang Y. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. (2018). *Carbon*, 130, 730–740. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.036>
57. Severo F.F., Silva L.S., Moscôso J.S.C., Sarfaraz Q., Júnior L.F.R., Lopes A.F., Marzari L.B., Molin G.D. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. (2020). *Appl. Sci.*, 2, 1286. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3088-2>.
58. Arefieva O. D., Kovekhova A.V., Zemnukhova L. A., Morgun N. P. (2022). The use of a carbon-containing sorbent from rice fruit shells to remove phenol from aqueous solutions. *Chemical Safety*, 6(2), 132–147. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008> (in Russ.).
59. Rengaraj S., Moon Seung-Hyeon, Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V. (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manage.*, 22, 543–548 [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00016-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00016-2).
60. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kapoor Ashish, Prabhakar S. (2018). Continuous fixed bed studies for adsorptive remediation of phenol by garlic peel powder. *Int. J. Ind. Chem*, 9, 379–390. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0166-z>.
61. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kumar B.S.M. (2016). Adsorption of phenol onto garlic peel: optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 57, 2089–2103. <https://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.979237>.
62. Mishra S., Yadava S. S., Rawata S., Singha J., Kodurub J. R. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *J. Environ. Manage.*, 246, 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.013>.
63. Jafaria A. J., Alahabadi A., Saghic M. H., Rezaic Z., Rastegara A., Zamanid M. S., Singhe P., Hosseini-Bandegharaei A. (2019). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions using chemically activated rice husk ash: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 158, 233–244. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24160>.
64. Almabhashi N. M. Y., Kutty S. R. M., Jagaba A.H., Al-nini A., Al-Dhawi B.N.S., Rathnayake U. (2023). Phenol removal from aqueous solutions using rice stalk-derived activated carbon: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics study. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 8, 100471. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100471>.
65. M. Kordi, N. Farrokhi, M. I. Pech-Canul, A. Ahmadikhah. (2024). Rice Husk at a Glance: From Agro-Industrial to Modern Applications. *Rice Sci.*, 31(1), 14–32. <http://doi.org/10.1016/j.rsci.2023.08.005>.