

УДК 544.723

ПРИМЕНЕНИЕ ШЕЛУХИ РИСА (*ORYZA SATIVA*) В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© А.А. Кушнир^{1*}, К.С. Сыпко², А.С. Губин¹, К.О. Сизо¹, П.Т. Суханов¹

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж, 394036, (Россия), e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru

² Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Гагарина, 1, Невинномысск, 357100 (Россия)

Обобщено применение шелухи риса (отход при производстве риса посевного (*Oryza sativa*) в качестве сорбционного материала для удаления поллютантов различных классов – неорганических (Cr, Ni, Co, Pb, Hg, As, Cd, Cu, Zn) и органических веществ (синтетические и природные красители, фенолы, антибиотики, полициклические ароматические соединения, гуминовые кислоты, пестициды, хитозан) из водных сред. Приведены литературные сведения о строении риса посевного, объемах его выращивания, химическом составе и некоторых компонентах рисовой шелухи.

Изложены способы физической и химической (применение неорганических кислот, солей и щелочей) активации, а также – модификация рисовой шелухи с применением поверхностно-активных веществ, наночастиц Fe₃O₄, функциональных агентов и мономеров (реакции полимеризации). Приведены количественные характеристики поглощения различных поллютантов (степени извлечения, предельные сорбции). Показано влияние pH, температуры, концентрации загрязняющих веществ, времени контакта фаз, объема и массы рисовой шелухи на сорбцию и удаление поллютантов из водных сред. Изложены возможные механизмы сорбции, кинетические и сорбционные модели. Выявлено, что изотермы сорбции поллютантов в большинстве случаев наиболее адекватно описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, а кинетика процесса – моделью псевдвторого порядка.

Ключевые слова: рис посевной, рисовая шелуха, сорбция, органические и неорганические поллютанты, сорбционные материалы.

Введение

На протяжении многих лет грунтовые и поверхностные воды, загрязненные органическими и неорганическими поллютантами, представляют опасность для здоровья биологических видов и человека [1].

Основными неорганическими загрязнителями являются ионы тяжелых металлов (Cr, Ni, Co, Pb, Hg, As, Cd, Cu, Zn), которые присутствуют в сточных водах промышленных производств (добыча полезных ископаемых,

кожевенные заводы, производство автомобилей, их покраска, переработка нефти, печать, фотографирование и др.) [2, 3] и имеют тенденцию к биоаккумуляции в живых тканях, длительно сохраняются в природе [4]. Всемирной организацией здравоохранения рекомендован допустимый уровень меди, свинца, никеля, мышьяка, кадмия хрома – соответственно 1.5, 0.05, 0.1, 0.01, 0.005 и 0.1 мг/л [1].

Большая группа органических загрязнителей – синтетические и природные красители. Они широко применяются при производстве бумаги, кожи, пластмассы, краски, продуктов питания, косметики, в текстильной и фармацевтической

Кушнир Алексей Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru

Сыпко Ксения Сергеевна – старший преподаватель кафедры химической технологии, машин и аппаратов химических производств, e-mail: kssypko@mail.ru

Губин Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, e-mail: goubinne@mail.ru

Сизо Ксения Олеговна – студент, e-mail: ksenia5551406@mail.ru

Суханов Павел Тихонович – доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

промышленности [5]. Около 20% красителей, несмотря на промышленную очистку, поступают в сточные воды, их количество варьируется от 10 до 200 мг/л [6].

Важные органические поллютанты – фенольные и полициклические углеводороды, пестициды, гербициды, бифенилы, моющие средства, смазки, масла и фармацевтические соединения. Они оказывают токсическое воздействие на человека, животных, растения, придают неприятный вкус и запах питьевой воде даже при очень низких концентрациях, включены в природоохранное законодательство многих стран и занесены в перечни Агентства по охране окружающей среды (США) и А1 Европейского союза [7, 8].

В последние годы для удаления поллютантов применяют недорогие сорбционные материалы, в том числе полученные из натуральных материалов, – отходов переработки кукурузы (кукурузный) початок, кожуры цитрусовых, фасоли, гороха, отрубей пшеницы, скорлупы косточек абрикосов, грецкого ореха и т.д. [9–14]. Преимущества природных сорбентов в их изобилии, доступности, низкой стоимости, высокой сорбционной способности.

В мировой литературе приводятся результаты использования в качестве сорбционных материалов отходы переработки злаковых культур, в частности риса. Опубликовано несколько обзорных статей, в которых обсуждаются современные методы и идеи по их полной утилизации, в том числе золы, остающейся после пиролиза [15–18]. В частности, в работе [18] обобщаются результаты исследований в 2000–2011 гг. по применению рисовой шелухи (РШ) для извлечения красителей, фенолов, пестицидов, неорганических анионов и тяжелых металлов из сточных вод. Обсуждаются механизмы сорбции, влияющие на нее факторы, а также приведены оптимальные условия сорбции.

Для большей части населения земного шара (Китай, Индия, Япония, Индонезия и др.), особенно для жителей тропических стран, рис является главным продуктом питания. В настоящее время он выращивается более чем в 120 странах мира, площади посевов в 2020 г. составляли 164.19 млн га [19]. Мировое производство товарного зерна риса в 2021-2022 гг. составило более 510 млн тонн [20]. Для жителей России рис также является ценным продовольственным, диетическим и лечебным продуктом [21]. В объеме потребляемых круп его доля составляет более 40% [22].

Цель работы – на основании международных баз данных обобщить применение отходов производства риса как потенциального сорбционного материала для удаления поллютантов различной природы из водных сред.

Обсуждение результатов

Рис посевной (*Oryza sativa*) – вид растений из рода Рис семейства Злаковые (*Poaceae*). Самый распространенный в культуре вид своего рода, широко возделываемый как пищевое растение. Имеет многочисленные сорта и разновидности. Сорта различаются по длине, форме и массе метелки. *Oryza sativa* – однолетнее травянистое растение 0.5–1.5 м высотой, ветвящееся у основания. Длина листьев обычно варьирует от 20 до 50 см, ширина – от 0.8 до 2.0 см. Соцветие – метелка, ее длина варьируется от 10 до 35 см, а число колосков у возделываемых сортов – от 50 до 300. Колоски одноцветковые, разнообразны по размеру и форме. Цветок – обоеполый, покрыт двумя цветковыми чешуями различных цветов (от соломенно-желтой до черной или двуцветной).

Плод – зерновка, размещается между цветковыми пленками, не срастаясь с ними. Форма зависит от сорта и может быть округлой или в разной степени удлинённой, длиной 4–10 мм, шириной – 1.2–3.5 мм. Зерно характеризуется высоким содержанием крахмала (72.1–80.4%), белка (6.9–10.4%) и жира (1.6–3.3%) [22].

Рисовая шелуха представляет собой наружную оболочку рисового зерна и составляет 20–25 масс.%, удаляемую в процессе переработки [23, 24]. В ходе типичного процесса переработки с сырого зерна удаляют шелуху, чтобы обнажить цельный рис. Состав РШ варьируется в зависимости от типа рисовых полей, удобрений, химического состава почвы, различий в климате, географического расположения и состоит из целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных веществ, воды (табл. 1). Из них лигнин обуславливает реакционную способность углей (сорбцию) [25]. Целлюлоза и гемицеллюлозы – фракции, удаляющиеся при пиролизе.

РШ отличается необычайно высоким содержанием золы (11–26%), для которой 76–99% от общей массы приходится на кремнезем (SiO_2), остальное – примеси оксидов металлов и оксида фосфора (V) (табл. 2) [17].

Таблица 1. Состав рисовой шелухи в зависимости от географии произрастания [17]

Географическое расположение	Биохимический состав (масс.%)			Состав (масс. %)		
	Лигнин	Гемилцеллюлозы	Целлюлоза	Зола	ЛВ	СУ
Китай	–	–	–	16.64	67.63	16.89
Малайзия	26.10	21.25	42.45	11.98	74.54	12.11
Сьерра-Леоне	24.95–31.41	18.10–21.35	25.89–35.50	18.20–24.60	63.00–70.20	12.40–14.50
Уругвай	–	–	–	17.20	–	–
Уганда	10.58–13.47	11.39–19.97	31.03–36.54	15.87–25.56	58.78–66.37	14.77–17.75
Колумбия	35.84	24.50	39.65	21.86	63.65	14.49
Япония	–	–	–	12.70–22.00	–	–
Индия	–	–	–	16.81	64.72	18.48
Египет	20.00	21.00	35.00	19.00	–	–
Бангладеш	–	–	–	11.38	71.56	17.06
Португалия	–	–	–	11.70–15.60	59.90–61.90	14.70–15.90
Таиланд	–	–	–	17.90	72.80	9.30
Танзания	–	–	–	26.20	59.20	14.60
Пакистан	40.16	11.14	38.35	15.22	59.04	25.74
Южная Корея	–	–	–	12.98	73.73	13.28
Индия	20.30	26.70	34.80	17.89	76.84	5.26

Примечания: ЛВ – летучее вещество; СУ – связанный углерод.

Таблица 2. Состав золы рисовой шелухи в зависимости от географического расположения [17]

Страна	Состав золы рисовой шелухи (масс.%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Другие
Сьерра-Леоне	90–97	0.09–0.25	0.09–0.27	–	0.30–0.45	0.33–2.00	0.03–0.23	1.80–2.80	0.02–0.06	0.03–1.20	–
Луизиана	96.00	0.05	0.09	–	0.44	0.48	0.08	2.10	0.035	0.59	0.135
Япония	86.80–91.50	–	–	–	–	1.2–2.5	–	4.3–8.0	–	1.0–1.4	1.5–2.1
Индия	84.76	0.36	0.28	–	0.76	0.74	0.20	2.51	–	0.62	–
Бразилия	94.95	0.39	0.26	0.16	0.90	0.54	0.25	0.94	0.02	0.74	–
Испания	76.70	0.183	0.233	–	0.654	0.821	–	2.03	–	1.62	–
–	94.50	–	<0.5	–	0.23	0.25	0.78	1.10	–	0.53	–
Малайзия	92.00	0.18	0.20	0.056	0.56	0.83	0.03	1.70	–	0.77	–
Таиланд	93.59	0.54	0.82	0.19	0.15	1.45	0.01	1.94	0.07	–	–
Пакистан	77.31	6.77	4.64	–	1.39	3.70	1.23	2.60	–	–	–
Уругвай	87.20	0.15	0.16	–	0.35	0.55	1.12	3.60	–	–	–
Иран	85.15	0.29	0.19	0.25	0.92	1.31	–	4.95	–	2.50	–
Шри-Ланка	84.14	4.08	1.15	–	0.44	0.97	1.69	1.34	–	–	–
Нигерия	91.56	–	0.21	–	0.53	1.58	–	0.39	–	–	–
Бразилия	89.51	0.13	0.05	–	0.30	–	–	1.68	–	–	1.38
Танзания	88.84	0.80	0.39	–	0.92	1.78	1.10	2.80	0.04	–	–
Бразилия	90.02–96.71	0.06–0.09	0.01–0.03	0.01	–	–	–	0.66–0.81	–	0.23–0.34	–
Вьетнам	95.60	–	0.24	–	–	0.70	–	2.66	0.02	0.52	–

Сорбция ионов металлов материалами на основе рисовой шелухи

Обычно активный уголь из РШ предварительно получают либо путем физической или химической активации. Подробно процессы активации изложены в работе [17]. Пиролизом РШ (термоактивация) в атмосфере аргона в муфельной печи получены биоугли (БУ), которые применяли для извлечения As(V), Cr(III) и Cr(VI). Изучение кинетики сорбции показало, что кинетические уравнения псевдovторого порядка удовлетворительно описывают экспериментальные данные во всем изученном интервале времени [24 ч для As(V), Cr(III), и 3 ч – Cr(VI)]. Изотермы сорбции аппроксимировали моделью Фрейндлиха [26]. Кроме аргона [27] (процесс осуществляли в оригинальной авторской лабораторной печи при 1000 °С), активацию проводили в среде азота [28, 29]. Активированные сорбенты применяли для сорбции ионов Cr(VI) [28], Cd(II) [29, 30] из модельных водных растворов. Значения предельной сорбции (a_{np}) приведены в таблице 3.

Таблица 3. Условия и количественные показатели сорбции ионов металлов материалами на основе рисовой шелухи

Сорбат	Сорбент	с ₀ , мг/л	рН	t, мин	Доза сорбента	Сорбция		Литература
						R, %	а _{пр} , мг/г	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
As(V)	РШ термоактивированная в среде азота	0.09	10	24 ч	8 г/л	25		[26]
Cr(III)		0.185	7	24 ч	2 г/л	42	–	
Cr(VI)		0.190	9.5	180	16 г/л	18		
Pb (II)	Физически и химически (0.1 М HNO ₃ и 1 М K ₂ CO ₃) активированная РШ	4.8–48 ¹					0.058 ²	[31]
Cd (II)		8.9–89	6	20	0.2 г	–	0.044	
Zn (II)		15.3–153					0.037	
Ni (II)		15.7–157					0.036	
Au(II)	РШ термоактивированная в среде аргона	100	6.1	60	30 мг/10 мл	–	43.3	[27]
Cd(II)	Немодифицированная РШ					100	0.545	[32]
Cu(II)		0.01	6.92	16 ч	1.0 г/20 мл	40.8	1.058	
Pb(II)						100	1.995	
Zn(II)						90.9	0.295	
Cr(VI)	РШ модифицированная 1-гексадецилпиридин-1-илбромидом	20	2	110	1.0 г/л	93	1.52	[33]
La (III)	РШ активированная 7 М H ₃ PO ₄	50–300	3.5	180	0.03 г/10 мл	95	175.4	[34]
Er (III)							250.0	
Cr(VI)	РШ активированная 1% раствором формалина	100	2.0	120	20 г/л	76.5	7.49 76.5	[35]
Zn(II)	РШ активированная (13 М H ₂ SO ₄)	300	6	120	0.1 г/50 мл	–	18.94	[36]
Hg(II)		1500					303	
Cr(VI)	РШ модифицированная полидопамином / полиэтиленмин	10–60	2	1000	20 мг/мл	–	42.8	[37]
Cd(II)	Немодифицированная РШ	5–120	7.65	24 ч	1.0 г/25 мл	–	2.0	[38]
Ce (III)	Химически модифицированная РШ (полимеризация в присутствии полиакриловой кислоты)	1000	6	50	1 мг/мл	90	152.6	[39]
Cu (II)	Химически модифицированная (хитозановый гель, полученный смешиванием хитозана и 10% щавелевой кислоты) РШ	1–10	7.0	480	0.1 г/100 мл	–	90.90	[40]
Fe (III)	Карбонизированная и химически активированная 4% КОН РШ	20	3	180	0.4 г/200 мл	–	0.0061 ²	[41]
Mn (II)							0.0046	
Pb(II)	Немодифицированная РШ	3–100	5	60	5 г/л	–	91.74	[42]
Hg (II)	РШ модифицированная серой	0.2	4.0	24 ч	0.1 г/50 мл	73	67.11	[43]
As (V)	РШ модифицированная FeOОН	1–75	4	180	0.2 г /50 мл	99.6	2.50	[44]
As (V)	РШ, модифицированная Fe ₃ O ₄	0.01–10	7	150 ч	10 г/л	96.1	5987	[46]
Ga (II)	РШ, модифицированная диэтиламино и β-циклодекстрином	20	3	24 ч	1 г/л	92	130.44	[47]
Pb(II)	РШ термоактивированная в среде азота	0–600	6.0	24 ч	0.1 г/20 мл	84.5	26.7	[48]
Cr (VI)	РШ модифицированная этиламино	100–500	2	150	0.1 г	~70–98	25–88	[49]
Cu(II)	РШ активированная 1 М H ₃ PO ₄	5	4	180	2 г/л	50	–	[50]
Ag(V)	Немодифицированная РШ	0.015	8	7 мл/мин	42.5 г	90.7	–	[51]
Ni(II)	РШ активированная 1 М NaOH	20–90	7	24 ч	1 г	63.5	26.6	[52]
Ni(II)	Не модифицированная РШ	120	–	30	2 г/100 мл	–	1.52	[53]
Cd (II)	РШ модифицированная MgO	100	5	120	1 г/л	–	18.1	[54]
Fe(II)	РШ термоактивированная в среде азота и химически активированная 0.1 М HNO ₃	0.5–120	3.3	24 ч	0.5 г/50 мл	–	7.22	[55]
Zn(II)	Физически (карбонизация при 400–800 °С) и химически (0.1 М HNO ₃ , КОН) активированная РШ	25	6	120	0.1 г/25 мл	–	5.7	[56]

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pb(II)	Физически (карбонизация при 400–800 °С) и химически (0.1 М HNO ₃ , KOH) активированная РШ	25	6	30	0.1 г/25 мл	–	5.8	[57]
Cr(VI)		1.82					0.06	
Fe(III)	РШ активированная 1М NaOH	0.76	7.37	25–30	10 г/л	–	0.76	[58]
Pb(II)		0.11					0.11	
Cu(II)	РШ модифицированная KMnO ₄ с добавлением Fe(NO ₃) ₃	25	4	30	0.3 г/25 мл	97	48.8	[59]
Cd(II)		200	2.5–	24	0.05 г/50 мл	–	79	
Pb(II)		400	3.5				142	[60]

Примечания: ¹ – 10⁻⁵ ммоль/л, ² – ммоль/г. Здесь и далее в табл. 4, 5: c₀ – концентрация сорбата, pH, t – время достижения сорбционного равновесия, R – степень извлечения, a_{пр} – предельная сорбция.

Установлены условия сорбции (масса сорбента – 1.0 г, pH – 6.92, время контакта фаз – 16 ч), обеспечивающие практически полное (~100%) извлечение ионов Cd(II) и Pb(II) из кислых шахтных вод «чистой» РШ с размером частиц >0.125 мкм. В тех же условиях ионы Cu(II) и Zn(II) извлекаются соответственно на 40.8 и 90.9% [32]. Различия в степенях извлечения объясняется различными механизмами сорбции. Для процесса сорбции Cd(II) и Pb(II) РШ установлены отрицательные значения ΔH° (-7.85 и -6.12 кДж/моль соответственно), что соответствует экзотермическому характеру процесса, а положительные ΔH° Cu(II) (6.38 кДж/моль) и Zn(II) (11.96 кДж/моль) – эндотермическому процессу. Сорбция Cd(II), Pb(II) и Zn(II) РШ лучше аппроксимируется моделью Фрейндлиха, тогда как сорбция ионов Cu(II) – моделью Ленгмюра.

Термоактивация РШ в среде инертных газов позволяет увеличить степень извлечения сорбатов в несколько раз, по сравнению с неактивированным образцом [55]. Для некоторых сорбентов предельная сорбция практически сопоставима с промышленными полимерными образцами (ПС) марки Lewatit TP 214 (a_{пр} для РШ и ПС составляет 93.3 и 109.6 мг/г соответственно) [27]. С целью установления механизма сорбции проводились термодинамические, кинетические исследования сорбции при 288, 298 и 308 К и различных концентрациях сорбата. Установлено, что извлечение ионов Mn(II) из водных растворов происходит по механизму хемосорбции, в котором принимают участие OH-группы сорбента и ионы Mn(II) раствора. Хемосорбция подтверждается ИК-спектроскопически: полосы поглощения до (3398 см⁻¹) и после сорбции (3431 см⁻¹) отнесены к колебанию связей O–H силанольных групп (≡Si–OH), присутствующих на поверхности кремнезема [61]. Сдвиг этих полос к большим волновым числам после сорбции ионов Mn(II) (3431 см⁻¹) обусловлено участием ≡Si–OH групп в процессе сорбции. Аналогичные механизмы хемосорбции подтверждены и подробно изложены в [9, 26, 61].

Помимо термоактивации в среде инертных газов РШ, предварительно высушенную на воздухе, кипятили 5 ч при 80 °С в дистиллированной воде (способ 1) или 1% растворе формалина (способ 2) [35]. На примере сорбции Cr(VI) из сточных вод показана эффективность предложенных способов активации. При этом способ 2 более эффективен (степень извлечения примерно на 5% выше, а предельная сорбция в 1.15 раза больше по сравнению со способом 1). Влияние концентрации сорбата на сорбцию проанализированы с применением моделей Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича.

Сорбцию ионов Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) проводили сорбционным материалом (СМ), полученным из РШ сорта «Super kernel basmati», путем ее активации 0.1 М азотной кислотой с последующим высушиванием в течение 2 ч при 383 К, затем образец пропитывали 1 М карбонатом калия [31]. Степень извлечения сорбатов на активированном материале возрастает, по сравнению с неактивированным и составляет (%) соответственно 35±2.1 – 99±0.5, 33±1.2 – 97±0.6, 32±1.3 – 96±0.8 и 28±1.8 – 95±0.9 (первое значение – степень извлечения немодифицированным сорбентом). Аналогичные результаты получены при активации РШ 1М азотной кислотой [61], 10% пероксидом водорода и 2М гидроксидом калия [62]. Изотермы сорбции описывают моделями Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича, они линейны в диапазонах равновесных концентраций сорбатов (4.8–48, 8.9–89, 15.3–153 и 15.7–157)×10⁻⁵М при времени установления равновесия 20 мин, pH 6 и массе сорбента 0.2 г. Кинетика сорбции описывается моделью псевдопервого порядка, изотермы сорбции – моделью Ленгмюра. Предельная сорбция ионов Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) составляет соответственно 0.058, 0.044, 0.037, 0.036 ммоль/г. Десорбцию металлов проводили 0.1 М раствором хлороводородной кислоты, степень десорбции составляет более 97%.

Сорбция ионов металлов зависит не только от времени сорбции, pH, концентрации сорбата, температуры [63], но и от исходного состояния сорбента (влажный или сухой) [36]. Влажный сорбент готовят следующим способом: высушенную на воздухе рисовую шелуху (20 г) взвешивают в сухом стакане вместимостью 500 мл, добавляют 100 мл 13 М серной кислоты и 20 мин нагревают смесь до 175–180 °С. Полученную черную массу карбонизованного продукта охлаждают, отфильтровывают и хранят в разбавленной серной кислоте (pH 1.5–2). Перед непосредственным применением образец промывают 30 мин в тигле. Сухие образцы получают высушиванием карбонизованного влажного продукта в сушильном шкафу при 120 °С до постоянной массы. Установлено, что кинетика сорбции Zn(II) и Hg(II) соответствует модели псевдвторого порядка. Скорость сорбции обоих металлов повышается с повышением температуры. Энергия активации (E_a) Zn(II) составляла ~13/0 кДж/моль (соответствует процессу ионного обмена с контролируемой диффузией), для Hg(II) E_a ~54 кДж/моль (характерно для химической сорбции). Предельная сорбция (мг/г) составляет для Zn(II) 18.9 (сухие образцы), 19.4 (влажные образцы) и 303 (сухие образцы), 385 (влажные образцы) для Hg(II).

Возможно одновременное проведение активации сорбентов физическими и химическими методами [41]. На первом этапе (карбонизация) 25 г рисовой шелухи постепенно нагревают в нержавеющей стальной трубе (печная труба) до 500 °С, затем температуру повышают до 900 °С в течение 1 ч. На втором этапе полученный продукт перемешивают с 4% гидроксидом калия и кипятят в течение 30 мин, выдерживают несколько часов и фильтруют. К фильтрату добавляют 10% раствор соляной кислоты до pH 5–7, образовавшийся белый осадок отфильтровывают и сушат при 105 °С. Полученный сорбент применяется для сорбции Fe(III) и Mn(II) из водных растворов.

Модифицированная РШ 1-гексадецилпиридин-1-илбромидом (ПАВ) рекомендуется для сорбции Cr(VI). Для модификации 10 г РШ диспергируют в 500 мл раствора ПАВ с концентрацией 8 ммоль/л и интенсивно перемешивают 3 ч при 80 °С. При оптимальных условиях сорбции извлекается более 93% Cr(VI), предельная сорбция – 1.52 мг/г [33].

С помощью поверхностно-иницированной радикальной полимеризации переноса атомов (*atom transfer radical polymerization, ATRP*) посредством гетерогенных реакций в водной фазе на поверхность РШ прививают полиакриловую кислоту [39]. Аналогично методом свободнорадикальной полимеризации получают сорбенты [64, 65]. Материалы такой структуры характеризуются высокой сорбционной способностью (в 12 раз выше по сравнению с чистой РШ, предельная сорбция Se^{3+} – 122.51 мг/г) [39] и способны к регенерации и, соответственно, к повторному использованию. После четырех [65] или шести [39] циклов сорбции-десорбции степень десорбции достигает почти 100%. По сравнению с [9, 58] величина сорбции Pb(II) при применении сорбента [65] выше (табл. 3), кроме этого, он способен практически количественно (более 95%) извлекать Pb(II) из достаточно концентрированных (300 мг/л) растворов. Равновесие на сорбенте [65] устанавливается примерно за 90 мин. Кинетика сорбции описывается моделью псевдвторого порядка и в большей степени соответствует экспериментальным данным, т.е. лимитирующей стадией может быть процесс хемосорбции (через образование связей между ионами Pb(II) и несколькими сорбционными центрами сорбента, которые содержат аминные, амидные и карбоксильные группы). Такой механизм обусловлен доступностью гидрофильных групп на поверхности сорбента.

Одним из интересных направлений в модификации сорбентов на основе РШ и применяемых для сорбции ионов Hg^{2+} из почвы и водных растворов, является ее S-модификация тиолами, которая может значительно повысить сорбционную емкость. Однако их применение в качестве модификатора ограничено из-за токсичности, поэтому в качестве альтернативы предложено применять элементарную серу [43] и йод [64]. Процедура модификации включает гомогенизацию смеси серы и РШ в соотношении 1 : 1, нагревание при 550 °С в течение 2 ч в атмосфере азота [43]. Методика позволяет увеличить массовую долю серы в сорбенте с 0.20 до 13.04 масс.%. Увеличение дозировки серы с 1 до 5% снижает сорбционную способность на ~73% (до 67.11 мг/г) [43]. Предположительно в модифицированном сорбенте сера присутствует в форме, которая может образовывать нерастворимый HgS (киноварь).

Для удаления анионов As(V) из водного раствора предложен лигноцеллюлозный CM на основе РШ и оксигидроксида железа (FeOОН), который наносился на сорбент путем гидролиза нитрата железа(III) при добавлении щелочного раствора по каплям в реактор периодического типа [44]. Сорбция анионов As(V) на модифицированной РШ зависит от pH вследствие кулоновского взаимодействия между частицами As(V) в

растворе и положительно заряженными поверхностными группами РШ-FeOОН. Также возможно образование хелатных комплексов анионов As(V) с карбоксильными и карбонильными функциональными группами в матрице СМ. Максимальная степень извлечения (94%) арсенат-ионов достигается при рН 4.0.

Для концентрирования из водных растворов ионов Tl^{+3} предложено применять сорбцию рисовой шелухой в динамическом режиме [66]. С помощью выходных кривых сорбции изучено влияние высоты слоя сорбента (от 1 до 7 см), скорости потока (от 0.4×10^{-3} до 1×10^{-3} м³/мин), концентрации Tl^{+3} (от 10 до 40 г/м³), рН раствора (от 5 до 12), и температуры от 278 до 308 К на проектные параметры, кинетических моделей Томаса, Юна-Нельсона и времени службы глубины слоя сорбента «Bed Depth Service Time» (модель связывает глубину слоя сорбента и время обслуживания относительно процесса концентрации и параметров сорбции). Все экспериментальные результаты хорошо описываются перечисленными кинетическими моделями. В условиях эксперимента достигнуто практически 100%-ное извлечение Tl^{+3} в первые 20 мин. Увеличение высоты слоя сорбента, уменьшения скорости потока и начальной концентрации Tl^{+3} улучшает эффективность концентрирования.

Изучена сорбция Cr(VI) РШ, модифицированной полидофамином-полиэтиленгликолем, в статическом и динамическом (колонки периодического действия и с неподвижным слоем) режимах [37]. Предельная сорбция достигла 42.8 мг/г, что значительно больше, чем для большинства сорбентов (табл. 3) [5, 6, 11]. В динамическом режиме сорбент проявляет высокую стабильность: время достижения равновесия составляет 9130 мин при скорости потока 1 мл/мин и при равновесной сорбции Cr(VI) 47.14 мг/г.

Для сорбции Cd(II) из водных почвенных вытяжек водонасыщенных грунтов (ВГ) и плакорных почв (ПК) применялась РШ и БУ, полученный пиролизом скорлупы арахиса в среде азота при 500 °С. Образцы ВГ были взяты вблизи платины Варсак (Пешавар, Пакистан), образцы ПК получены вдоль реки Дира (Пакистан). БУ получен пиролизом твердой древесины. РШ высушивали при комнатной температуре и затем применяли без дополнительной активации. БУ увеличивает сорбцию Cd(II) на 59–71% на ВГ, а на ПК – на 57–84%. Применение РШ также увеличивает сорбцию Cd(II) на обоих образцах, но увеличение сорбции по сравнению с БУ меньше (на 21–41% и 38–54%). Модель Ленгмюра описывает сорбцию Cd(II) лучше, по сравнению с моделью Фрейндлиха в независимости от типа сорбента ($r^2 > 0.95$). Важная роль в процессе сорбции Cd(II) принадлежит электростатическим и неэлектростатическим механизмам. БУ усиливает неэлектростатическую сорбцию по сравнению с РШ [38].

Сорбция красителей материалами на основе рисовой шелухи

Установлена сорбционная емкость СМ, полученным из шлама сточных вод текстильной промышленности и РШ, в соотношении 1 : 1 при их пиролизе (при 500 °С в течение 2 ч) в трубчатой печи, по отношению к четырем красителям с различными pK_a и параметрами гидрофобности. Изучение влияния рН показало, что электростатическое взаимодействие также важно при сорбции, как и заряд поверхности СМ. Помимо этого (по данным ИК-спектроскопии) все красители сформировали π - π -стэкинг-взаимодействие (нековалентные взаимодействия ароматических колец поверхности СМ и красителей). Эффективность сорбции красителей уменьшается в ряду: «Direct Red 4BS» > «Acid Orange II» > «React Blue 19» > «Methylene Blue» (табл. 4). Сорбция «Direct Red 4BS» максимальна и извлечение происходит за счет поверхностной и гетерогенной диффузии, электростатического притяжения, взаимодействия со всеми группами сорбента (-ОН, -СООН), π - π -стэкинг-взаимодействий. При схожем с «Direct Red 4BS» механизме сорбция «Acid Orange II» в 1.2 меньше по сравнению с «Direct Red 4BS», так как он взаимодействует только с -СООН группой СМ. Предельная сорбция «Acid Orange II» в 1.7 превышает значения $a_{пр}$ «Methylene Blue. Сорбция включает взаимодействие с группами СМ (-СООН, -ОН), π - π -стэкинг-взаимодействие, в то время как электростатическое взаимодействие мало влияет на его сорбцию. «Methylene Blue» взаимодействует только с гидроксильной и карбонильной, но не с карбоксильной группой, при этом возможен процесс электростатического отталкивания, поэтому его величина предельной сорбции более чем в 2.6 раза меньше, чем «Direct Red 4BS» [67].

Для удаления «Methylene blue» из водного раствора оценена эффективность РШ, активированной серной кислотой, при 300–550 °С, по сравнению с гранулированным активированным углем [68]. Проведены исследования влияния на степень извлечения рН (4, 7, 9 и 11), исходная концентрация сорбата (5, 10, 15, 20, 25 и 50 мг/л), время контакта фаз (0, 1, 5, 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин). Установлены удельные площади поверхности для РШ-300 (при 300 °С) и РШ-550 (при 550 °С) соответственно 143 и 68 м²/г. При изменении рН раствора от 4 до 11 степень поглощения красителей существенно не изменялась. Наибольшая предельная

сорбция установлена при применении РШ-300 (44.25 мг/г). Для описания сорбции лучше всего подходят кинетическая модель псевдвторого порядка и модель Ленмюра.

Сорбцию «Rhodamine В» проводят на РШ предварительно промытой фосфорной кислотой и активированной ультразвуком. Активацию проводят в микроволновой печи LG MS2322D 5 мин при мощности 800 Вт. Предельная сорбция (21.89 мг/г) достигается при pH 5.5 и 303 К. Кинетика сорбции описывается моделью псевдвторого порядка, изотермы сорбции – моделью Фрейндлиха [21].

Таблица 4. Условия и количественные показатели сорбции красителей материалами на основе рисовой шелухи

Сорбат	Сорбент	со, мг/л	pH	t, мин	Доза сор- бента	а _{пр} , мг/г	Литера- тура
Rhodamine B	РШ, активированная действием УЗ	10	5.5	200	5.3 г/л	21.89	[21]
Direct Red 4BS Acid Orange II React Blue 19 Methylene Blue	БУ, полученный термоактива- цией РШ	50– 300	6– 7	24 ч	0.1 г/л	59.77 38.46 42.12 22.59	[67]
Methylene Blue	РШ, активированная H ₂ SO ₄ при различных температурах	5–50	11	120	1 г/л	44.25	[68]
Diamine Green B						207.15	
Acid Black 24	РШ, модифицированная ПАВ	–	6	40	50 мл	268.88	[69]
Congo Red						580.09	
Crystal violet	РШ, активированная NaOH	50	8	90	1г/100 мл	44.87	[70]
Malachite green	РШ, активированная NaOH	10	7	20	1 г/л	–	[71]
Метиленовый синий	Термоактивированная РШ в ат- мосфере азота (300–700 °С)	500	–	150	10 г/л	45	[72]
Acid yellow 17	РШ, активированная H ₂ SO ₄	20	2	80	0.7 г/100 мл	12.98	[73]
Direct blue 199	Неактивированная РШ	250	7.6	24 ч	1.2 г/100 мл	8.6	[74]
Azo Dyes	РШ, активированная 4% NaOH	50	6	150	20 г/л	1666	[75]
Eosine Y	РШ, активированная NaOH	100	2	180	5 г/л	83.26	[76]
Acid red 18	Нанокompозит, на основе полиа- нилина и HCl-модифицирован- ной РШ	40– 120	3	120	0.1 г/50 мл	100	[78]
Метилловый оранжевый	РШ, модифицированная наноча- стицами Fe ₃ O ₄	100	2	120	0.05 г/50 мл	254	[79]
Brilliant green	Нанокompозит на основе РШ и скорлупы	200	9	90	0.8 мг/л	129	[80]
Малахитовый зеленый	РШ, активированная Na ₂ CO ₃	200	7	30	10 г/л	25.88	[81]
Methylene Blue	Гидрогелевый композит хито- зан-поли (акриловая кислота) / РШ	2500	5	60	50 мг/мл	1952	[82]
Methylene Blue	Гидрогелевый композит крах- мал/РШ	2000	5	60	50 мг/мл	1906.3	[66]
Reactive Black 5	РШ, активированная H ₃ PO ₄	50	5	45	0.3 г/50 мл	–	[83]
Remazol Red	Термически обработанная РШ	500	2	30	0.1 г/мл	11.93	[84]
5G blue reactive dye	РШ, активированная H ₃ PO ₄	20	5	45	0.5 г/50 мл	3.84	[85]
Метилловый оранжевый	РШ, активированная H ₃ PO ₄	50	2	50	0.5 г/л	177.4	[86]
Remazol Red	РШ, модифицированная бычьим сывороточным альбумином	–	5	120	0.1 г	35.8	[87]
Cibacron Yellow F-4G	Термически обработанная РШ	100	2	24	0.02 г/30 мл	192.3	[88]
Metanil yellow dye	Магнитный БУ на основе РШ	100	2	10	0.1 г/20 мл	80.4	[89]
Rhodamine B	Термически обработанная и хи- мически активированная РШ (1M HCl)	10	2	20	0.50 г	6.87	[90]
Crystal Violet	РШ, модифицированная наноча- стицами Fe ₃ O ₄	50	6	15	–	185	[91]

Для сорбции «Direct red 81» и «Methylene blue» из водного раствора применена РШ, модифицированная раствором гидроксида натрия. С использованием хемометрических алгоритмов установлены оптимальные параметры сорбции. В качестве независимых переменных при сорбции «Direct red 81» выбраны pH 4–7, начальные концентрации красителя 25–125 мг/л, дозы сорбента 2–6 г/л. Сорбцию «Methylene blue» проводили при pH 7–10, начальной концентрации 25–125 мг/л и дозах сорбента 0.25–0.75 г/л. В оптимизированных условиях для удаления 54.04% «Direct red 81» его концентрация должна составлять 25 мг/л, доза сорбента – 6 г/л при pH 4. При извлечении 97.66% «Methylene blue», соответственно, – 25 мг/л, 595 г/л, pH 8.89 [92]. Аналогичные подходы и тип сорбента применяют в работе [93]. В качестве сорбата выбран «Basic Blue 41» (BB41). Оптимизированы параметры сорбции, обеспечивающие 97.65% извлечение BB41: pH – 8.47, начальная концентрация раствора – 67.9 мг/л, доза сорбента – 0.12 г/л.

Изучена сорбция «Diamine Green B», «Acid Black 24» и «Congo Red» катионизированной целлюлозой, выделенной из РШ [94]. Новый СМ получен путем введения ПАВ (гидроксипропилоткадецилдиметил аммония) в молекулярную структуру целлюлозы. Показано, что молекулярная структура и морфология сорбента изменились в процессе синтеза, а четвертичная аммониевая группа ПАВ успешно привита на поверхность СМ. Процесс сорбции описан моделями псевдвторого порядка и Ленгмюра. Максимальная сорбционная способность приведена в таблице 4. Возможный механизм сорбции может быть обусловлен сочетанием молекулярной структуры сорбентов и сорбатов, электростатическим притяжением, образованием водородных связей и конкурентной сорбцией гидроксид ионов. Аналогичный механизм установлен при сорбции красителя «Remazol Red» [84].

Изучена сорбция пищевого красителя «Acid red 18» нанокompозитным СМ, полученным на основе полианилина и РШ, модифицированной хлороводородной кислотой [78]. Кинетический анализ массопереноса проводился с использованием моделей псевдопервого и второго порядков и модели диффузии. Доказано, что сорбция наиболее адекватно описывается кинетической моделью псевдвторого порядка. Рассчитаны термодинамические параметры [ΔG° (-2.14–12.97 кДж/моль, ΔH° (12.47–68.45 кДж/моль), ΔS° (49.97–256.06 Дж/моль·К)]. Отрицательные значения ΔG° и положительные ΔH° показывают, что сорбция красителя на синтезированном сорбенте является спонтанным, эндотермическим процессом.

Кроме органических веществ [78, 94], с целью модификации поверхности РШ использовали магнитные наночастицы Fe_3O_4 . Для синтеза применяли функциональный мономер – акриламид, сшивающий агент – N,N'-метилен бисакриламид и инициатор полимеризации (персульфат аммония). Например, изучалось их потенциальное использование для сорбции метилового оранжевого [79], «Crystal Violet» [91]. Сорбция красителя аппроксимируется кинетической моделью псевдвторого порядка, экспериментальные данные равновесной сорбции хорошо согласуются с моделью изотермы Ленгмюра. Применение магнитных материалов позволяет практически полностью сорбировать красители с минимальным временем достижения равновесия. Например, 99% степень извлечения «Crystal Violet» достигается в течение 15 мин [91].

Для сорбции «Brilliant green» [80, 95] и Малахитового зеленого [81] применялись соответственно композит, полученный из скорлупы улитки и РШ, химически активированной фосфорной кислотой. С помощью хемометрических алгоритмов выбраны оптимальные условия синтеза композита [95]: температура прокаливания – 681.10 °С, время прокаливания – 2.61 ч, соотношение скорлупы улитки и РШ – 2.61. Сорбент позволяет извлекать из водных растворов более 97% красителя. Для установления механизма сорбции применяли сканирующую электронную микроскопию (SEM), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDS) и ИК-Фурье спектроскопию. Методом EDS доказано, что при прокаливании образцов образуются смешанные оксиды алюминия, натрия, железа, кальция, кремния, серы. ИК-спектроскопически установлен сдвиг значений волновых чисел пиков (3442,00, 2926,82, 2869,54, 2517,41, 1798,72, 1427,63, 872,86 и 707,82 cm^{-1}) после сорбции (соответственно 3441,00, 2969,96, 2929,20, 2870,92, 2517,24, 1799,38, 1427,00, 872,86, 707,79 и 366,38 cm^{-1}), что обусловлено наличием функциональных групп на поверхности сорбента, которые могут взаимодействовать с молекулами сорбата в интервале концентраций от 20 до 80 мг/л.

Для извлечения «Methylene blue» использован СМ на основе гидрогелевого композита хитозан-полиакриловая кислота/РШ [82] и суперсорбирующего гидрогеля на основе биополимерного крахмала [66]. Для синтеза композита крахмал диспергируют в 30 мл дистиллированной воды при 85 °С и перемешивают 30 мин в атмосфере азота с последующим охлаждением до 60 °С. К реакционной смеси добавляют персульфат калия и перемешивают 15 мин, вводят полимерные компоненты и РШ. Композиты охлаждают до комнатной

температуры и тщательно промывают в дистиллированной воде для удаления непрореагировавших компонентов. Количество введенной РШ влияет на сорбционные свойства композита. Максимальная предельная сорбция по отношению к «Methylene blue» (1952 мг/г) получена при внесении РШ в количестве 5 масс.% от высушенного гидрогеля. Кинетика сорбции описывается моделью псевдовторого порядка. Максимум хемосорбционного извлечения достигается за 30 мин [82] или 1 ч [77]. Применение композитов позволяет количественно извлекать сорбат из высококонцентрированных растворов (2000–2500 мг/л) при минимальном содержании сорбента 1 мг/мл.

Для сорбции «Reactive Black 5», одного из наиболее широко используемых азокрасителей, который оказывает серьезное воздействие на окружающую среду и водные среды, применялась РШ, активированная фосфорной кислотой [83]. Модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха использованы для анализа равновесной сорбции. Изотерма Ленгмюра показывает хорошую корреляцию ($r^2=0.99$), а кинетика описывается моделью псевдовторого порядка. Константа скорости составляет 9.88×10^{-3} г (мг/мин) $^{-1}$. Величины предельной сорбции, а также оптимальные параметры сорбции красителей приведены в таблице 4.

Сорбция органических веществ сорбционным материалом на основе рисовой шелухи

РШ – перспективный материал для сорбции фенолов. Для сорбции из водных сред применяют химически [96–99] и термически активированную РШ [100, 101]. Изучено влияние температуры, число стадий пиролиза и количества активатора на выход БУ из РШ и ее эффективность при сорбции 2-хлорфенола (2-ХФ), 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ), фенола (ФЛ) и бисфенола-А (БФ). Увеличение температуры пиролиза при термической активации РШ не способствует возрастанию выхода активного БУ [100]. Большой выход активного угля достигается при двухстадийном пиролизе исходного сырья. При 750 °С выход СМ АВ2-1-750 и АВ1-1-750 соответственно 19.4 и 2.5% и зависит от массового соотношения гидроксида калия и РШ. Выход БУ (до 41%) может быть достигнут при получении СМ АВ2-0-750. Добавление гидроксида и карбоната калия в массу РШ при пиролизе позволяет получить СМ с более развитой удельной площадью поверхности. В зависимости от условий получения БУ время достижения равновесия при сорбции изученных фенолов варьируется от 5 мин [100] до 5 ч [96].

Для увеличения сорбционной способности РШ по отношению к ФЛ применяют обработку РШ ПАВ – этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА-4Na) [99]. Сорбенты получают одновременной активацией гидроксида калия и модификацией ПАВ (вводят азотсодержащие функциональные группы) при 750 °С. При соотношении РШ : КОН : ЭДТА-4Na = 1 : 3 : 1 (масс.ч.) предельная сорбция увеличивается до 215 мг/г – более чем в 10 раз больше по сравнению с другими СМ [97, 101, 102] (табл. 5). Высокая сорбционная способность СМ объясняется большим количеством функциональных групп, сильным электронодонорно-акцепторным взаимодействием между ФЛ с азотсодержащими функциональными группами СМ и высокой удельной поверхностью (2087 м²/г). Кинетика сорбции описывается моделью псевдовторого порядка, изотерма – моделью Ленгмюра.

Для удаления ФЛ из водного раствора применяют динамический режим сорбции в колонке с уплотненным слоем СМ, полученного активацией РШ 1М раствором серной кислоты. Изучено влияние начальной концентрации сорбата, скорости потока и высоты слоя на результаты сорбции. Экспериментальные данные для колонны с уплотненным слоем аппроксимировались кинетическими моделями Томаса, Адамса-Бохарта, Юна-Нельсона и Вольборской [97].

Кроме фенолов, материалы на основе РШ применялись для сорбции энрофлоксацина (табл. 5) – наиболее часто используемого фторхинолона для контроля или лечения заболеваний птицы [103], тетрациклина гидрохлорида (ТГ), окситетрациклина, доксициклина гидрохлорида (ДГ) и ципрофлоксацина (ЦФ) [104, 110]. Предельная сорбция РШ, полученной пиролизом при 700 °С, по отношению к ТГ, ДГ, ЦФ и рассчитанная на основе модели Ленгмюра, составляет 80.9, 85.2 и 36.1 мг/г соответственно [104]. Механизм сорбции антибиотиков аналогичен механизму в системах с красителями. ТГ, ДГ, ЦФ извлекаются СМ на основе РШ посредством следующих взаимодействий: (1) электростатическое взаимодействие между катионной формой сорбатов в кислотных условиях и отрицательной поверхностью СМ; (2) сильная водородная связь между тремя антибиотиками и поверхностным карбоксилатом или фенолятом; (3) π - π взаимодействие между поверхностью СМ и антибиотиками. Механизм сорбции продемонстрирован на рисунке. Аналогичный механизм установлен при сорбции окситетрациклина [109].

Таблица 5. Условия сорбции органических веществ материалами на основе рисовой шелухи и ее количественные характеристики

Сорбат	Сорбент	Условия сорбции	$a_{пр}$, мг/г	Литература
4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол	РШ, активированная HNO_3 , KOH и модифицированная этилендиамином	$pH = 5.9$, ДЗ – 0.4 г/100 мл, $t=5$ ч, $c_0=250$ ppm	59–268 81–375	[96]
Фенол	РШ, активированная H_2SO_4	–	10.12	[97]
Бисфенол-А	РШ, термически обработанная	ДЗ – 30 г/л, $t=3$ ч, $c_0=100$ мг/л	8.66	[98]
Фенол	РШ, химически активированная KOH	$pH = 5$, $m=0.1$ г, $V=50$ мл, $t=12$ ч, $c_0=500$ мг/л	215	[99]
Фенол	РШ, активированная KOH	ДЗ – 0.1 г/50 мл, $t=5$ мин, $c_0=0.5$ г/л	201	[100]
Фенол	РШ, термически обработанная	$pH = 9.0$, ДЗ – 2 г/л, $t=180$ мин, $c_0=5$ мг/л.	13.98	[101] [102]
Энрофлоксацин	РШ, активированная $NaOH$	$pH = 5.11$, ДЗ – 0.69 г/л, $t=4$ ч, $c_0=25.02$ мг/л,	$R = 92.25\%$	[103]
Тетрациклин Доксициклин Ципрофлоксацин	РШ, термически обработанная	$pH = 6$, ДЗ – 0.4 г/л, $t=24$ ч, $c_0=40$ мг/л	80.9 85.2 36.1	[104]
ПАУ	Мезопористые материалы МСМ-41	$pH = 6.0$, $m=50$ мг, $t=60$ мин, $c_0=700$ мкг/л,	111.07– 230.17	[105]
ПАУ	Функционализированный мезопористый материал	$pH = 5.6$, $m=50$ мг, $t=60$ мин, $c_0=200$ мкг/л,	17,83	[107]
ПАУ	Функционализированный мезопористый материал	$pH = 5.6$, $m=50$ мг, $t=60$ мин, $c_0=200$ мкг/л,	118.3– 278.64	[108]
Окситетрациклин	Не активированная РШ	$m=1.6$ г, $V=0.1$ л, $t=360$ мин, $c_0=2–160$ мг/л	3.3	[109]
Хитозан	РШ, модифицированная NH_4Cl	$pH = 8.5$, $m=0.1$ г, $V=1$ л, $t=2$ ч, $c_0=180$ мг/мл	8.4	[110]
Карбофуран	РШ, термически обработанная	$pH = 5.0$, ДЗ – 1 г/л, $t=24$ ч, $c_0=1000$ мкг/л,	161	[111]

Примечание: ДЗ – доза сорбента.

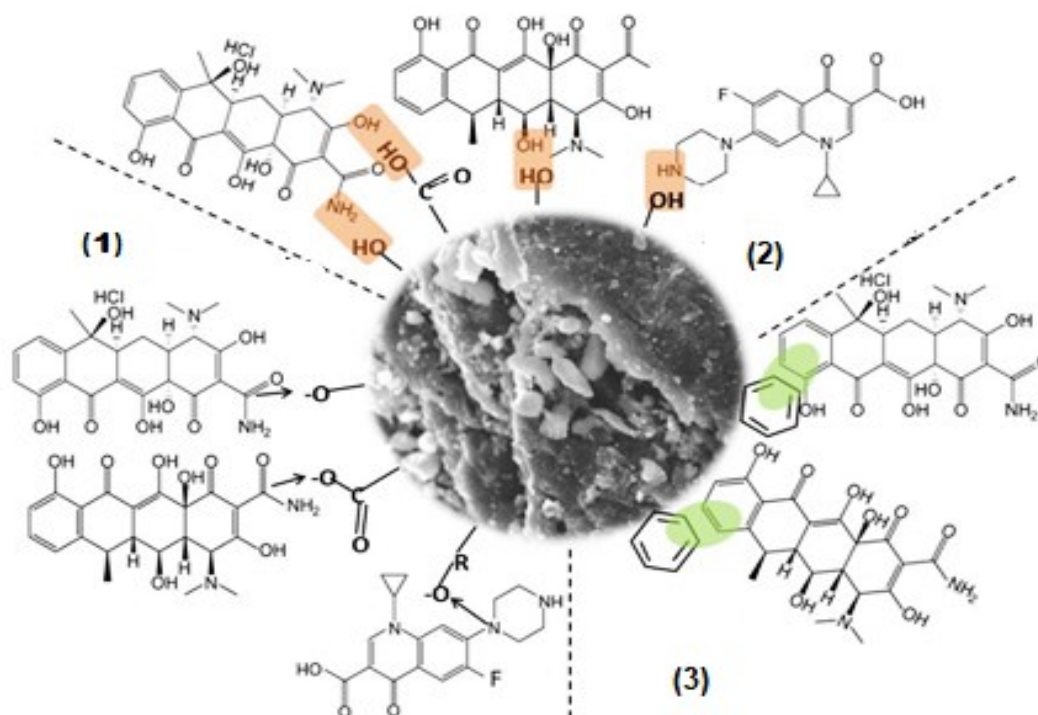


Схема взаимодействия антибиотиков и термоактивированной рисовой шелухи по данным [104]

В работе [105] описан синтез мезопористых СМ на основе тетраэтилортосиликата и РШ, которые применены для сорбции полициклических ароматических соединений (ПАУ) – нафталина, бензо[*b*]флуорантена, бензо[*k*]флуорантена и бензо[*a*]пирена. ПАУ попадают в водную среду через разливы нефти, промышленные выбросы, сжигание ископаемого топлива, выхлопные газы автомобилей и неточечные источники, такие как атмосферные осадения и городские стоки. Эти соединения представляют угрозу для окружающей среды и человека, не деградируют в воде, токсичны, канцерогенны и / или мутагенны. Также для сорбции ПАУ применяли функционализированные мезопористые СМ типа М41С (молекулярные сита, имеющие упорядоченную мезопористую структуру с гексагональным расположением четко определенных пор одинакового размера). РАВА-МСМ-41 (синтезирован по методике [106]) [107] и МСМ-41-NH₂ [108], полученный из шелухи бразильского риса. Предельная сорбция при применении МСМ-41-NH₂ [108] более чем 10 раз превосходит СМ типа РАВА-МСМ-41, при этом время достижения равновесия на нем значительно выше (24 ч по сравнению с 200 мин).

Сорбенты на основе РШ применяются для сорбции пестицидов карбаматной группы, например, карбофурана (2,3-дигидро-2,2-диметил-7-бензофуранил-N-метилкарбамат) [111] и 2,4-дихлорфеноксикусусной кислоты (2,4-Д) [112], применяемых против широкого круга насекомых-вредителей различных фруктовых и овощных культур. Карбаматные пестициды растворимы в воде и очень подвижны в почве, характеризуются высоким потенциалом загрязнения поверхностных вод. Максимальная степень извлечения 2,4-Д составила 96.87% при pH 5.0 и 30 °С, дозе сорбента – 1.5 г/л, начальной концентрации 2,4-Д – 100 мг/л и времени сорбции – не более 60 мин. Доказаны гетерогенный и хемосорбционный механизмы сорбции. Предельная сорбция – 76.92 мг/г. Термодинамическими исследованиями установлен спонтанный и эндотермический характеры процесса сорбции. Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено присутствие амин-, карбонильных, гидроксильных и силанольных функциональных групп на поверхности СМ [112].

Для сорбции перфторированных соединений [перфтороктансульфонат (ПФОС), перфтороктан (ПФОА), перфтороктановая кислота (ПФБА)] из водного раствора применяют аминированную РШ. СМ получают радикальной полимеризацией (мономеры – глицилметакрилат и 1,1,4,7,10,10-гексаметил-триэтилен-тетраамин, сшивающий агент – диметилформамид) с последующей реакцией аминирования этилендиамином. Сорбционные равновесия ПФОА, ПФБА и ПФОС достигается за 5, 3 и 9 ч, соответственно, быстрее, чем при применении пористых полимерных сорбентов. Предельная сорбция ПФОА, ПФБА и ПФОС на синтезированном СМ (при pH 5.0) составляет 2.49, 1.70 и 2.65 ммоль/г соответственно. Исследование с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтвердило, что в процессе сорбции задействованы электростатические и гидрофобные взаимодействия с образованием на поверхности сорбента мицелл или полумицелл [113].

2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) и 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексан (ТТЦГ) – наиболее часто используемые нитроорганические взрывчатые вещества в современных военных боеприпасах, которые легко попадают в окружающую среду, особенно в подземные воды. Для их извлечения применяют БУ на основе РШ, полученный пиролизом при 700 °С. Степень извлечения сорбатов уменьшается при изменении pH от 2.0 до 6.0 и происходит за счет слабых электростатических взаимодействий, а также путем переноса заряда между –NO₂ и π-π-электронами сорбатов и поверхностными функциональными группами СМ. Предельная сорбция ТНТ и ТТЦГ составляет 7.10 и 7.70 мг/г соответственно (pH – 2, доза сорбента – 3.0 г/л, степень извлечения – 97 и 50% соответственно) [114].

СМ на основе РШ применен для сорбции гуминовой кислоты из воды [115]. СМ синтезирован из РШ сорта «New Rice for Africa» (NERICA) термоактивированной при 800 °С в течение 10 мин и затем активированной 30 мин при 400 °С 30 масс.% фосфорной кислотой. Активация таким способом увеличивает удельную площадь поверхности более чем в 2 раза (225.4 м²/г). Сорбция проводилась в следующих условиях: масса сорбента – 0.5 г, pH – 2, время контакта фаз – 60 мин. Сорбционная емкость приготовленных СМ (27.2 мг/г) сравнима с коммерческим активным углем (30.40 мг/г). Экспериментальные данные аппроксимированы моделью Ленгмюра и кинетической моделью псевдovторого порядка, характерной для хемосорбционного механизма.

Заключение

Шелуха риса (отход при производстве риса посевного (*Oryza sativa*) применяется для удаления люantanтов – ионов металлов (Cr, Ni, Co, Pb, Hg, As, Cd, Cu, Zn), синтетических и природных красителей,

фенолов, антибиотиков, полициклических ароматических соединений, гуминовых кислот, пестицидов, хитозана и является одним из многообещающих «зеленых», недорогих и возобновляемых СМ. Результаты, приведенные в обзоре, показали, что предварительная физическая и химическая (применение неорганических кислот, солей и щелочей) активация, а также – модификация РШ с применением поверхностно-активных веществ, наночастиц Fe_3O_4 , функциональных агентов и мономеров (реакции полимеризации) увеличивает предельную сорбцию и степень извлечения поллютантов по сравнению с необработанной формой. В литературе химическая обработка использовалась чаще физической активации (в основном термическая обработка). На эффективность сорбции влияют не только pH, температура, концентрация сорбата, но и размер частиц сорбента, его дозировка, время контакта фаз, исходная влажность сорбента.

Следует отметить, что требуется больше исследований, направленных на оптимизацию процессов синтеза и сорбции (применение математического моделирования), установление влияния структуры сорбентов и сорбатов на сорбционные характеристики, оценку возможности повторного применения сорбентов (выбор условий десорбции), изучении сорбции поллютантов на примере реальных объектов (сточные воды различных производств, поверхностные воды и донные отложения, грунтовые и питьевые воды).

Список литературы

1. Ali I., Asim M., Khan T.A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater // *Journal of Environmental Management*. 2012. Vol. 113. Pp. 170–183. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028.
2. Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S.Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview // *Desalination*. 2005. Vol. 175. N3. Pp. 305–316. DOI: 10.1016/j.desal.2004.10.014.
3. Ngah W.S.W., Hanifah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review // *Bioresour. Technol.* 2008. Vol. 99. Pp. 3935–3948. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.011.
4. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review // *Bioresour. Technol.* 2008. Vol. 99. N14. Pp. 6017–6027. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.064.
5. Mane V.S., Mall I.D., Srivastava V.C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash // *J. Environ. Manag.* 2007. Vol. 84. N4. Pp. 390–400. DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.06.024.
6. Lavanya C., Dhankar R., Chhikara S., Sheoran S. Degradation of toxic dyes: a review // *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 2014. Vol. 3. N6. Pp. 189–199.
7. Суханов П.Т., Кушнир А.А. Сорбция нитрофенолов из водных сред полимерными сорбентами на основе N-винилпирролидона // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2019. №2. С. 117–123.
8. Kermani M., Pourmoghaddas H., Bina B., Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solution by rice husk ash and activated carbon // *Pakistan J. Biol. Sci.* 2006. Vol. 9. Pp. 1905–1910.
9. Deniz F. Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design // *Materials Science and Engineering: C*. 2013. Vol. 33. N5. Pp. 2821–2826. DOI: 10.1016/j.msec.2013.03.009.
10. Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust // *J. Hazard Mater.* 2006. Vol. 142. N1-2. Pp. 144–152. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.072.
11. Oliveira E.A., Montanher S.F., Andrade A.D., Nóbrega J.A., Rollemberg M.C. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran // *Process Biochem.* 2005. Vol. 40. N11. Pp. 3485–3490. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.02.026.
12. Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Шайхиева К.И., Сапронова Ж.А. Использование скорлупы грецкого ореха (*Juglans regia*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из природных источников вод // *Химия растительного сырья*. 2020. №2. С. 5–18. DOI: 10.14258/jcprp.2020025622.
13. Шайхиева К.В., Фридланд С.В., Свергузова С.В. Использование биомассы отходов от переработки фасоли (*Phaseolus vulgaris*) и гороха (*Pisum sativum*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // *Химия растительного сырья*. 2021. №4. С. 47–64. DOI: 10.14258/jcprp.2021049125.
14. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Свергузова С.В., Винограденко Ю.А. Удаление поллютантов из сточных вод измельченной скорлупой косточек абрикосов // *Химия растительного сырья*. 2021. №3. С. 39–54. DOI: 10.14258/jcprp.2021038405.
15. Prabhat K.R. Novel adsorbents in remediation of hazardous environmental pollutants: Progress, selectivity, and sustainability prospects // *Cleaner Materials*. 2022. Vol. 3. 100054. DOI: 10.1016/j.clema.2022.100054.
16. Ahmed M.J., Hameed B.H. Insight into the co-pyrolysis of different blended feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 265. 121762. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121762.

17. Menya E., Olupot P. W., Storz H., Lubwama M., Kiros Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: a review // *Chemical Engineering Research and Design*. 2018. Vol. 129. Pp. 271–296. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.11.008.
18. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. N24. Pp. 13589–13613. DOI: 10.1021/ie201477c.
19. World rice acreage from 2010 to 2020 (in million hectares) // Statista.com [Электронный ресурс]. URL: <https://www.statista.com/statistics/271969/world-rice-acreage-since-2008/#:~:text=In%20crop%20year%202020%2C%20there,44%20million%20hectares%20of%20rice.>
20. Childs N., LeBeau B. Rice Outlook. RCS-21K, U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service, December 13, 2021.
21. Suc N.V., Kim C.D. Removal of rhodamine B from aqueous solution via adsorption onto microwave-activated rice husk ash // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2016. Vol. 38. N2. Pp. 216–222. DOI: 10.1080/01932691.2016.1155153.
22. Зеленский Г.Л. Рис: биологические основы селекции и агротехники: монография. Краснодар, 2016. 238 с.
23. Acharya J., Kumar U., Rafi P.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent – A review // *Int. J. Curr. Eng. Technol*. 2018. Vol. 8. Pp. 526–530. DOI: 10.14741/ijcet/v.8.3.6.
24. Moyo G.G., Hu Z., Getahun M.D. Decontamination of xenobiotics in water and soil environment through potential application of composite maize stover/rice husk (MS/RH) biochar—a review // *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2020. Vol. 27. Pp. 28679–28694. DOI: 10.1007/s11356-020-09163-8.
25. Suhas Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review // *Biore-source Technology*. 2007. Vol. 98. N12. Pp. 2301–2312. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.00.
26. Agrafiotia E., Kalderis D., Diamadopoulou E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge // *J. Environ. Manag*. 2014. Vol. 133. Pp. 309–314. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.12.007.
27. Aktas S., Morcali M.H. Gold uptake from dilute chloride solutions by a Lewatit TP 214 and activated rice husk // *International Journal of Mineral Processing*. 2011. Vol. 101. N1-4. Pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.07.007.
28. Dahlan I., Ahmad Z., Fadly M., Lee K.T., Kamaruddin A.H., Mohamed A.R. Parameters optimization of rice husk ash (RHA)/CaO/CeO₂ sorbent for predicting SO₂/NO sorption capacity using response surface and neural network models // *J. Hazard. Mater*. 2010. Vol. 178. N1-3. Pp. 249–257. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.070.
29. Saeed A., Iqbal M., Höll W.H. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd²⁺ removal from aqueous solution by mung-bean husk // *J. Hazard. Mater*. 2009. Vol. 168. N2-3. Pp. 1467–1475. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.062.
30. Wang S., Li W., Yin X., Wang N., Yuan S., Yan T., Chen D. Cd(II) Adsorption on different modified rice straws under FTIR spectroscopy as influenced by initial pH, Cd(II) concentration, and ionic strength // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019. Vol. 16. N21. P. 4129. DOI: 10.3390/ijerph16214129.
31. Akhtar M., Iqbal S., Kausar A., Bhanger M.I., Shaheen M.A. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. Vol. 75. N1. Pp. 149–155. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.08.025.
32. Alexander D., Ellerby R., Hernandez A., Wu F., Amarasiriwardena D. Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis // *Microchem. J*. 2017. Vol. 135. Pp. 129–139. DOI: 10.1016/j.microc.2017.08.001.
33. Ali I.O., Salama T.M., Lateef M.A., Gumaa H.A., Hegazy M.A., Bakr M.F. Chemical modification of rice husk by quaternized hexadecylpyridinium for removal of chromate oxyanions from aqueous solution // *Environmental Technology & Innovation*. 2015. Vol. 4. Pp. 110–122. DOI: 10.1016/j.eti.2015.05.003.
34. Awwad N.S., Gad H.M.H., Ahmad M.I., Aly H.F. Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. Vol. 81. N2. Pp. 593–599. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.08.00.
35. Bansal M., Garg U., Singh D., Garg V.K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk // *J. Hazard. Mater*. 2009. Vol. 162. N1. Pp. 312–320. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.037.
36. Shafey E.I. Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk // *J. Hazard. Mater*. 2010. Vol. 175. Pp. 319–327. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.006.
37. Jiang X., An Q.-D., Xiao Z.-Y., Zhai S.-R., Shi Z. Mussel-inspired surface modification of untreated wasted husks with stable polydopamine/polyethylenimine for efficient continuous Cr(VI) removal // *Mater. Res. Bull*. 2018. Vol. 102. Pp. 218–225. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.037.
38. Khan M.A., Khan S., Ding X., Khan A., Alam M. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated) // *Chemosphere*. 2018. Vol. 193. Pp. 1120–1126. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.
39. Lin C., Luo W., Chen J., Zhou Q. Rice husk grafted PMAA by ATRP in aqueous phase and its adsorption for Ce³⁺ // *Chem. Phys. Lett*. 2017. Vol. 690. Pp. 68–73. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.10.029.
40. Masih M., Anthony P., Siddiqui S.H. Removal of Cu (II) ion from aqueous solutions by rice husk carbon-chitosan composite gel (CCRH) using response surface methodology // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2018. Vol. 10. Pp. 189–198. DOI: 10.1016/j.enmm.2018.07.003.

41. Masoud M.S., El-Saraf W.M., Abdel-Halim A.M., Ali A.E., Mohamed E.A., Hasan H.M.I. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt // Arab. J. Chem. 2016. Vol. 9. Pp. 1590–1596. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.04.028.
42. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Mandal S., Das S.K. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 163. N2-3. Pp. 1254–1264. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.119.
43. O'Connor D., Peng T., Li G., Wang S., Duan L., Mulder J., Hou D. Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil // Sci. Total Environ. 2018. Vol. 621. Pp. 819–826. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.119.
44. Pehlivan E., Tran T.H., Ouédraogo W.K.I., Schmidt C., Zachmann D., Bahadir M. Removal of As(V) from aqueous solutions by iron coated rice husk // Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 106. Pp. 511–517. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.021.
45. Tavlieva M.P., Genieva S.D., Georgieva V.G., Vlaev L.T. Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash // Journal of Molecular Liquids. 2015. Vol. 211. Pp. 938–947. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.08.015.
46. Nath B.K., Chaliha C., Kalita E. Iron oxide Permeated Mesoporous rice-husk nanobiochar (IPMN) mediated removal of dissolved arsenic (As): Chemometric modelling and adsorption dynamics // J. Environ. Manage. 2019. Vol. 246. Pp. 397–409. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.06.008.
47. Xiong Y., Cui X., Wang D., Wang Y., Lou Z., Shan W., Fan Y. Diethanolamine functionalized rice husk for highly efficient recovery of gallium(III) from solution and a mechanism study // Materials Science and Engineering: C. 2019. Vol. 99. Pp. 1115–1122. DOI: 10.1016/j.msec.2019.02.028.
48. Shi J., Fan X., Tsang D.C.W., Wang F., Shen Z., Hou D., Alessi D.S. Removal of lead by rice husk biochars produced at different temperatures and implications for their environmental utilizations // Chemosphere. 2019. Vol. 235. Pp. 825–831. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.237.
49. Sugashini S., Begum K.M. Studies on the performance of ethylamine-modified chitosan carbonized rice husk composite beads for adsorption of metal ion // Biorem. J. 2013. Vol. 17. N2. Pp. 97–106. DOI: 10.1080/10889868.2013.786016.
50. Zhang Y., Zheng R., Zhao J., Ma F., Zhang Y., Meng Q. Characterization of H₃PO₄-treated rice husk adsorbent and adsorption of copper (II) from aqueous solution // Biorem. J. 2014. Vol. 17. N2. Pp. 1–8. DOI: 10.1155/2014/496878.
51. Asif Z., Chen Z. Removal of arsenic from drinking water using rice husk // Applied Water Science. 2015. Vol. 7. N3. Pp. 1449–1458. DOI: 10.1007/s13201-015-0323-x.
52. Azadi F., Saadat S., Karimi-Jashni A. Experimental investigation and modeling of nickel removal from wastewater using modified rice husk in continuous reactor by response surface methodology // Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering. 2017. Vol. 42. N3. Pp. 315–323. DOI: 10.1007/s40996-017-0090-z.
53. Farhan A.T.A., Ong K.K., Yunus W.M.Z.W., Jabit M.L., Fitrianto A., Hussin A.G.A., Sulaiman A.Z., Jamal S.H., Osman J., Teoh C.C. Kinetics study of nickel (II) ions sorption by thermally treated rice husk // Nat. Environ. Pollut. Technol. 2017. Vol. 16. Pp. 889–892.
54. Xiang J., Lin Q., Cheng S., Guo J., Yao X., Liu Q., Liu D. Enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution by a magnesium oxide–rice husk biochar composite // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. Vol. 25. N14. Pp. 14032–14042. DOI: 10.1007/s11356-018-1594-1.
55. Severo F.F., da Silva L.S., Moscósó J.S.C., Sarfaraz Q., Rodrigues Júnior L.F., Lopes A.F., Molin G.D. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity // SN Applied Sciences. 2020. Vol. 2. 1286. DOI: 10.1007/s42452-020-3088-2.
56. Ullah S., Assiri M.A., Bustam M.A., Al-Sehemi A.G., Abdul Kareem F.A., Irfan A. Equilibrium, kinetics and artificial intelligence characteristic analysis for Zn (II) ion adsorption on rice husks digested with nitric acid // Paddy and Water Environment. 2020. Vol. 18. Pp. 455–468. DOI: 10.1007/s10333-020-00794-8.
57. Ullah S., Assiri M.A., Al-Sehemi A.G., Bustam M.A., Sagir M., Abdulkareem F.A., Irfan A. Equilibrium, and kinetic studies of Pb(II) ion adsorption on rice husks treated with nitric acid characteristically insights, artificial neural network (ANN) // International Journal of Environmental Research. 2019. Vol. 14. Pp. 43–60. DOI: 10.1007/s41742-019-00235-3.
58. Sanka P.M., Rwiza M.J., Mtei K.M. Removal of selected heavy metal ions from industrial wastewater using rice and corn husk biochar // Water, Air, & Soil Pollution. 2020. Vol. 231. N5. 244. DOI: 10.1007/s11270-020-04624-9231.
59. Zafar S., Khan M.I., Lashari M.H. Removal of copper ions from aqueous solution using NaOH-treated rice husk // Emergent. Mater. 2020. Vol. 3. Pp. 857–870. DOI: 10.1007/s42247-020-00126-w.
60. Sun C., Chen T., Huang Q., Wang J., Lu S., Yan J. Enhanced adsorption for Pb(II) and Cd(II) of magnetic rice husk biochar by KMnO₄ modification // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. Vol. 26. Pp. 8902–8913. DOI: 10.1007/s11356-019-04321-z.
61. Oladoja N.A., Ololade I.A., Alimi O.A., Akinnifesi T.A., Olaremu G.A. Iron incorporated rice husk silica as a sorbent for hexavalent chromium attenuation in aqueous system // Chemical Engineering Research and Design. 2013. Vol. 91. N12. Pp. 2691–2702. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.03.001.
62. Wongrod S., Simon S., Guibaud G., Lens P.N.L., Pechaud Y., Huguenot D., van Hullebusch E.D. Lead sorption by biochar produced from digestates: Consequences of chemical modification and washing // J. Environ. Manage. 2018. Vol. 219. Pp. 277–284. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.108.

63. Zhao P., Guo X., Zheng C. Removal of elemental mercury by iodine-modified rice husk ash sorbents // *Journal of Environmental Sciences*. 2010. Vol. 22. N10. Pp. 1629–1636. DOI: 10.1016/s1001-0742(09)60299-0.
64. Gharekhanian H., Olad A., Mirmohseni A., Bybordi A. Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 168. Pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.047.
65. Masoumi A., Hemmati K., Ghaemy M. Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water // *Chemosphere*. 2016. Vol. 146. Pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.017.
66. Alalwan H.A., Abbas M.N., Abudi Z.N., Alminshid A.H. Adsorption of thallium ion (Tl^{+3}) from aqueous solutions by rice husk in a fixed-bed column: Experiment and prediction of breakthrough curves // *Environmental Technology & Innovation*. 2018. Vol. 12. Pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.eti.2018.07.00.
67. Chen S., Qin C., Wang T., Chen F., Li X., Hou H., Zhou M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 285. Pp. 62–74. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.035.
68. Kaykioğlu G., Güneş E. Kinetic and equilibrium study of methylene blue adsorption using H_2SO_4 – activated rice husk ash // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 57. N15. Pp. 7085–7097. DOI: 10.1080/19443994.2015.1014859.
69. Jiang Z., Hu D. Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 108. Pp. 146–154. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.153.
70. Chakraborty S., Chowdhury S., Saha P.D. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 86. Pp. 1533–1541. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.058.
71. Chowdhury S., Mishra R., Saha P., Kushwaha P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk // *Desalination*. 2011. Vol. 265. N1-3. Pp. 159–168. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.047.
72. Chen X.-G., Lv S.-S., Liu S.-T., Zhang P.-P., Zhang A.-B., Sun J., Ye Y. Adsorption of methylene blue by rice hull ash // *Separ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 47. Pp. 147–156. DOI: 10.1080/01496395.2011.606865.
73. Patil C., Ratnamala G.M., Channamallayya S.T. Adsorption studies for removal of acid yellow 17 using activated rice husk // *Int. Res.* 2015. Vol. 2. Pp. 769–774.
74. Saroj S., Singh S.V., Mohan D. Removal of colour (direct blue 199) from carpet industry wastewater using different biosorbents (maize cob, citrus peel and rice husk) // *Arabian J. Sci. Eng.* 2015. Vol. 40. Pp. 1553–1564. DOI: 10.1007/s13369-015-1630-0.
75. Naseer R., Afzal N., Hassan Z.U., Naseer R., Afzal N., Hassan Z.U., Saeed S., Mujahid H., Faryal S., Aslam S., Rehman H.U. Effect of bronsted base on topological alteration of rice husk as an efficient adsorbent comparative to rice husk ash for azo dyes // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2020. Vol. 29. N4. Pp. 2795–2802. DOI: 10.15244/pjoes/112353.
76. Darabi S.F.S., Bahramifar N., Khalilzadeh M.A. Equilibrium, thermodynamic and kinetics studies on adsorption of eosin Y and red X-GRL from aqueous solution by treated rice husk // *J. Appl. Res. Water Wastewater*. 2018. Vol. 5. N1. Pp. 392–398. DOI: 10.22126/ARWW.2018.866.
77. De Azevedo A.C.N., Vaz M.G., Gomes R.F., Pereira A.G.B., Fajardo A.R., Rodrigues F.H.A. Starch/rice husk ash based superabsorbent composite: high methylene blue removal efficiency // *Iranian Polymer Journal*. 2017. Vol. 26. N2. Pp. 93–105. DOI: 10.1007/s13726-016-0500-2.
78. Shabandokht M., Binaeian E., Tayebi H.-A. Adsorption of food dye Acid red 18 onto polyaniline-modified rice husk composite: isotherm and kinetic analysis // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57. N57. Pp. 27638–27650. DOI: 10.1080/19443994.2016.1172982.
79. Hosseinzadeh H., Mohammadi S. Biosorption of anionic dyes from aqueous solutions using a novel magnetic nano-composite adsorbent based on rice husk ash // *Sep. Sci. Technol.* 2016. Vol. 51. N6. Pp. 939–953. DOI: 10.1080/01496395.2016.1142564.
80. Popoola L.T., Aderibigbe T.A., Yusuff A.S., Munir M.M. Brilliant green dye adsorption onto composite snail shell-rice husk: Adsorption isotherm, kinetic, mechanistic, and thermodynamics analysis // *Environ. Qual. Manag.* 2018. Vol. 28. N2. Pp. 63–78. DOI: 10.1002/tqem.21597.
81. Kumar B., Kumar U. Adsorption of malachite green in aqueous solution onto sodium carbonate treated rice husk // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. Vol. 32. N8. Pp. 1655–1666. DOI: 10.1007/s11814-014-0351-5.
82. Vaz M.G., Pereira A.G.B., Fajardo A.R., Azevedo A.C.N., Rodrigues F.H.A. Methylene Blue adsorption on chitosan-g-poly(acrylic acid)/rice husk ash superabsorbent composite: kinetics, equilibrium, and thermodynamics // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016. Vol. 228. N1. Pp. 1–14. DOI: 10.1007/s11270-016-3185-4.
83. Patabandige D.S.B.T., Wadumethrige S.H., Wanniarachchi S. H_3PO_4 -activated sawdust and rice husk as effective decolorizers for textile wastewater containing Reactive Black 5 // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019. Vol. 16. Pp. 8375–8388. DOI: 10.1007/s13762-019-02394-4.
84. Costa J.A.S., Paranhos C.M. Evaluation of rice husk ash in adsorption of Remazol Red dye from aqueous media // *SN Appl. Sci.* 2019. Vol. 1. P. 397. DOI: 10.1007/s42452-019-0436-1.
85. Costa Junior I.L., Finger L., Quitaiski P.P., Neitzke S.M., Besen J.V., Correa M.K., Bortoli J.R.M. Biosorption of 5G blue reactive dye using waste rice husk // *Eclética Química Journal*. 2018. Vol. 43. N3. Pp. 45–58. DOI: 10.26850/1678-4618eq.v43.3.2018.p45-58.

86. Azeez L., Adejumo A.L., Asaolu S.S., Adeoye M.D., Adetoro R.O. Functionalization of rice husks with ortho-phosphoric acid enhanced adsorptive capacity for anionic dye removal // *Chemistry Africa*. 2020. Vol. 3. Pp. 457–467. DOI: 10.1007/s42250-020-00142-7.
87. Zein R., Tomi Z.B., Fauzia S. Modification of rice husk silica with bovine serum albumin (BSA) for improvement in adsorption of metanil yellow dye // *J. Iran Chem. Soc.* 2020. Vol. 17. Pp. 2599–2612. DOI: 10.1007/s13738-020-01955-6.
88. Machado Garcia R., Carleer R., Arada Pérez M., Gryglewicz G., Maggen J., Haeldermans T., Yperman J. Adsorption of Cibacron Yellow F-4G dye onto activated carbons obtained from peanut hull and rice husk: kinetics and equilibrium studies // *Biomass Convers. Biorefinery*. 2020. Vol. 12. Pp. 323–339. DOI: 10.1007/s13399-020-00699-w.
89. Islam T., Peng C., Ali I., Li J., Khan Z.M., Sultan M., Naz I. Synthesis of rice husk-derived magnetic biochar through liquefaction to adsorb anionic and cationic dyes from aqueous solutions // *Arab. J. Sci. Eng.* 2020. Vol. 46. N1. Pp. 233–246. DOI: 10.1007/s13369-020-04537-z.
90. Tsamo C., Kidwang G.D., Dahaina D.C. Removal of Rhodamine B from aqueous solution using silica extracted from rice husk // *SN Appl. Sci.* 2020. Vol. 2. P. 256. DOI: 10.1007/s42452-020-2057-0.
91. Luyen N.T., Linh H.X., Huy T.Q. Preparation of Rice husk biochar-based magnetic nanocomposite for effective removal of crystal violet // *J. Electron. Mater.* 2020. Vol. 49. Pp. 1142–1149. DOI: 10.1007/s11664-019-07798-z.
92. Ashrafi S.D., Kamani H., Mahvi A.H. The optimization study of direct red 81 and methylene blue adsorption on NaOH-modified rice husk // *Desalin. Water Treat.* 2014. Vol. 57. N2. Pp. 738–746. DOI: 10.1080/19443994.2014.979329.
93. Ashrafi S.D., Kamani H., Soheil Arezomand H., Yousefi N., Mahvi A.H. Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 57. N30. Pp. 14051–14059. DOI: 10.1080/19443994.2015.1060903.
94. Jiang Z., Hu D. Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 108. Pp. 146–154. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.153.
95. Popoola L.T., Aderibigbe T.A., Yusuff A.S., Munir M.M. Synthesis of composite snail shell-rice husk adsorbent for brilliant green dye uptake from aqueous solution: Optimization and characterization // *Environ. Qual. Manag.* 2019. Vol. 28. N2. Pp. 79–88. DOI: 10.1002/tqem.21602.
96. Khor S.-M., Seng C.-E., Lim P.-E., Ng S.-L., Ahmad Sujari A.N. Activated rice husk-based adsorbents for chlorophenol removal and their bioregeneration // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 57. N22. Pp. 10349–10360. DOI: 10.1080/19443994.2015.1033650.
97. Singh N., Balomajumder C. Continuous packed bed adsorption of phenol and cyanide onto modified rice husk: an experimental and modeling study // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57. N50. Pp. 23903–23917. DOI: 10.1080/19443994.2015.1137234.
98. Sudhakar P., Mall I.D., Srivastava V.C. Adsorptive removal of bisphenol-A by rice husk ash and granular activated carbon-A comparative study // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 57. N26. Pp. 12375–12384. DOI: 10.1080/19443994.2015.1050700.
99. Lv S., Li C., Mi J., Meng H. A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 510. P. 145425. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145425.
100. Shen Y. Rice husk-derived activated carbons for adsorption of phenolic compounds in water // *Global Challenges*. 2018. Vol. 2. N12. P. 1800043. DOI: 10.1002/gch2.201800043.
101. Mandal A., Mukhopadhyay P., Das S.K. The study of adsorption efficiency of rice husk ash for removal of phenol from wastewater with low initial phenol concentration // *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1. N2. Pp. 192–205. DOI: 10.1007/s42452-019-0203-3.
102. Mandal A., Das S.K. Adsorptive removal of phenol by activated alumina and activated carbon from coconut coir and rice husk ash // *Water Conserv. Sci. Eng.* 2019. Vol. 4. Pp. 149–161. DOI: 10.1007/s41101-019-00075-4.
103. Ashrafi S.D., Kamani H., Jaafari J., Mahvi A.H. Experimental design and response surface modeling for optimization of fluoroquinolone removal from aqueous solution by NaOH-modified rice husk // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 57. N35. Pp. 16456–16465. DOI: 10.1080/19443994.2015.1080188.
104. Zeng Z., Tian S., Liu Y., Tan X., Zeng G., Jiang L., Li J. Comparative study of rice husk biochars for aqueous antibiotics removal // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017. Vol. 93. N4. Pp. 1075–1084. DOI: 10.1002/jctb.5464.
105. Costa J.A.S., Sarmiento V.H.V., Romão L.P.C., Paranhos C.M. Adsorption of organic compounds on mesoporous material from rice husk ash (RHA) // *Biomass Convers. Biorefinery*. 2020. Vol. 10. Pp. 1105–1120. DOI: 10.1007/s13399-019-00476-4.
106. Costa J.A.S., Garcia A.C.F.S., Santos D.O. A new functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications // *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. Vol. 25. Pp. 197–207. DOI: 10.5935/0103-5053.20130284.
107. Costa J.A.S., Sarmiento V.H.V., Romão L.P.C. Synthesis of functionalized mesoporous material from rice husk ash and its application in the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. Vol. 26. Pp. 25476–25490. DOI: 10.1007/s11356-019-05852-1.
108. Costa J.A.S., Sarmiento V.H.V., Romão L.P.C., Paranhos C.M. Performance of the MCM-41-NH₂ functionalized mesoporous material synthesized from the rice husk ash on the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons // *Silicon*. 2019. Vol. 12. Pp. 1913–1923. DOI: 10.1007/s12633-019-00289-0.

109. Andrade C.A., Zambrano-Intriago L.A., Oliveira N.S., Vieira J.S., Quiroz-Fernández L.S., Rodríguez-Díaz J.M. Adsorption Behavior and mechanism of oxytetracycline on rice husk ash: kinetics, equilibrium, and thermodynamics of the process // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2020. Vol. 231. 103. DOI: 10.1007/s11270-020-04473-6.
110. Hashemi M.M.R., Abolghasemi S.S., Ashournia M., Modaberi H. Removal of hinosan from underground water using NH₄Cl-modified activated carbon from rice husk // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. Vol. 26. N20. Pp. 20344–20351. DOI: 10.1007/s11356-019-05396-4.
111. Mayakaduwa S.S., Herath I., Ok Y.S., Mohan D., Vithanage M. Insights into aqueous carbofuran removal by modified and non-modified rice husk biochars // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. Vol. 24. N29. Pp. 22755–22763. DOI: 10.1007/s11356-016-7430-6.
112. Abigail M.E.A., Chidambaram R. Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions // *Ecological Engineering*. 2016. Vol. 92. Pp. 97–105. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.03.020.
113. Deng S., Niu L., Bei Y., Wang B., Huang J., Yu G. Adsorption of perfluorinated compounds on aminated rice husk prepared by atom transfer radical polymerization // *Chemosphere*. 2013. Vol. 91. N2. Pp. 124–130. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.015.
114. Lingamdinne L.P., Roh H., Choi Y.-L., Koduru J. R., Yang J.-K., Chang Y.-Y. Influencing factors on sorption of TNT and RDX using rice husk biochar // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 32. Pp. 178–186. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.08.012.
115. Menya E., Olupot P.W., Storz H., Lubwama M., Kiros Y. Synthesis and evaluation of activated carbon from rice husks for removal of humic acid from water // *Biomass Conv. Bioref.* 2020. DOI: 10.1007/s13399-020-01158-2.

Поступила в редакцию 2 февраля 2022 г.

После переработки 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 4 мая 2022 г.

Для цитирования: Кушнир А.А., Сыпко К.С., Губин А.С., Сизо К.О., Суханов П.Т. Применение шелухи риса (*Oryza sativa*) в качестве сорбционного материала для удаления поллютантов из водных сред // *Химия растительного сырья*. 2022. №3. С. 5–26. DOI: 10.14258/jcprgm.20220310943.

Kushnir A.A.^{1*}, Sytko K.S.², Gubin A.S.¹, Sizo K.O.¹, Sukhanov P.T.¹ APPLICATION OF RICE PAD (*ORYZA SATIVA*) AS A SORPTION MATERIAL TO REMOVE POLLUTANTS FROM AQUATIC ENVIRONMENT

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, pr. Revolutsii, 19, Voronezh, 394036, (Russia),

e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru

² North Caucasus Federal University, ul. Gagarina, 1, Nevinnomyssk, 357100 (Russia)

The use of rice husk (the waste in the production of seeded rice (*Oryza sativa*) as a sorption material for the removal of pollutants of various classes – inorganic (Cr, Ni, Co, Pb, Hg, As, Cd, Cu, Zn) and organic substances (synthetic and natural dyes, phenols, antibiotics, polycyclic aromatic compounds, humic acids, pesticides, chitosan) from aqueous media is generalized. The literature data on the structure of seeded rice, the volume of its cultivation, the chemical composition, and some components of rice husk are given.

The methods of physical and chemical (the use of inorganic acids, salts, and alkalis) are described activation, as well as modification of rice husks using surfactants, Fe₃O₄ nanoparticles, functional agents, and monomers (polymerization reactions). Quantitative characteristics of the absorption of various pollutants (recoveries, equilibrium limit sorption) are given. The influence of pH, temperature, the concentration of pollutants, phase contact time, volume, and mass of rice husk on sorption and removal of pollutants from aqueous media is shown. Possible sorption mechanisms, kinetic and sorption models are described. It is revealed that the isotherms of the sorption of pollutants in most cases are most adequately described by Langmuir and Freundlich models, and the kinetics of the process is a pseudo-second-order model.

Keywords: seeded rice, rice husk, sorption, organic and inorganic pollutants, sorption materials.

Referenses

1. Ali I., Asim M., Khan T.A. *Journal of Environmental Management*, 2012, vol. 113, pp. 170–183. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028.
2. Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S.Y. *Desalination*, 2005, vol. 175, no. 3, pp. 305–316. DOI: 10.1016/j.desal.2004.10.014.
3. Ngah W.S.W., Hanifah M.A.K.M. *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, pp. 3935–3948. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.011.
4. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, no. 14, pp. 6017–6027. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.064.
5. Mane V.S., Mall I.D., Srivastava V.C. *J. Environ. Manag.*, 2007, vol. 84, no. 4, pp. 390–400. DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.06.024.
6. Lavanya C., Dhankar R., Chhikara S., Sheoran S. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, 2014, vol. 3, no. 6, pp. 189–199.
7. Sukhanov P.T., Kushnir A.A. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019, vol. 74, no. 2, pp. 88–92. DOI: 10.3103/S0027131419020081.
8. Kermani M., Pourmoghaddas H., Bina B., Khazaei Z. *Pakistan J. Biol. Sci.*, 2006, vol. 9, pp. 1905–1910.
9. Deniz F. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, no. 5, pp. 2821–2826. DOI: 10.1016/j.msec.2013.03.009.
10. Ferrero F. *J. Hazard Mater.*, 2006, vol. 142, no. 1-2, pp. 144–152. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.072.
11. Oliveira E.A., Montanher S.F., Andrade A.D., Nóbrega J.A., Rollemberg M.C. *Process Biochem.*, 2005, vol. 40, no. 11, pp. 3485–3490. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.02.026.
12. Shaykhiyev I.G., Sverguzova S.V., Shaykhiyeva K.I., Sapronova Zh.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 5–18. DOI: 10.14258/jcprm.2020025622. (in Russ.).
13. Shaykhiyeva K.B., Fridland S.B., Sverguzova S.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 47–64. DOI: 10.14258/jcprm.2021049125. (in Russ.).
14. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I., Sverguzova S.V., Vinogradenko Yu.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 3, pp. 39–54. DOI: 10.14258/jcprm.2021038405. (in Russ.).
15. Prabhat K.R. *Cleaner Materials*, 2022, vol. 3, 100054. DOI: 10.1016/j.clema.2022.100054.
16. Ahmed M.J., Hameed B.H. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 265, 121762. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121762.
17. Menya E., Olupot P. W., Storz H., Lubwama M., Kiros Y. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, vol. 129, pp. 271–296. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.11.008.
18. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 24, pp. 13589–13613. DOI: 10.1021/ie201477c.
19. *World rice acreage from 2010 to 2020 (in million hectares) // Statista.com*. URL: <https://www.statista.com/statistics/271969/world-rice-acreage-since-2008/#:~:text=In%20crop%20year%202020%2C%20there,44%20million%20hectares%20of%20rice>.
20. Childs N., LeBeau B. *Rice Outlook*. RCS-21K, U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service, December 13, 2021.
21. Suc N.V., Kim C.D. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, vol. 38, no. 2, pp. 216–222. DOI: 10.1080/01932691.2016.1155153.
22. Zelenskiy G.L. *Ris: biologicheskiye osnovy seleksii i agrotekhniki: monografiya*. [Rice: biological foundations of breeding and agricultural technology: monograph]. Krasnodar, 2016, 238 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

23. Acharya J., Kumar U., Rafi P.M. *Int. J. Curr. Eng. Technol.*, 2018, vol. 8, pp. 526–530. DOI: 10.14741/ijcet/v.8.3.6.
24. Moyo G.G., Hu Z. Getahun M.D. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, vol. 27, pp. 28679–28694. DOI: 10.1007/s11356-020-09163-8.
25. Suhas Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no. 12, pp. 2301–2312. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.00.
26. Agraftiotia E., Kalderis D., Diamadopoulos E. *J. Environ. Manag.*, 2014, vol. 133, pp. 309–314. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.12.007.
27. Aktas S., Morcali M.H. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, vol. 101, no. 1-4, pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.07.007.
28. Dahlan I., Ahmad Z., Fadly M., Lee K.T., Kamaruddin A.H., Mohamed A.R. *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 178, no. 1-3, pp. 249–257. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.070.
29. Saeed A., Iqbal M., Höll W.H. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 168, no. 2-3, pp. 1467–1475. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.062.
30. Wang S., Li W., Yin X., Wang N., Yuan S., Yan T., Chen D. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, vol. 16, no. 21, p. 4129. DOI: 10.3390/ijerph16214129.
31. Akhtar M., Iqbal S., Kausar A., Bhangar M.I., Shaheen M.A. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, vol. 75, no. 1, pp. 149–155. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.08.025.
32. Alexander D., Ellerby R., Hernandez A., Wu F., Amarasiriwardena D. *Microchem. J.*, 2017, vol. 135, pp. 129–139. DOI: 10.1016/j.microc.2017.08.001.
33. Ali I.O., Salama T.M., Lateef M.A., Gumaa H.A., Hegazy M.A., Bakr M.F. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, vol. 4, pp. 110–122. DOI: 10.1016/j.eti.2015.05.003.
34. Awwad N.S., Gad H.M.H., Ahmad M.I., Aly H.F. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, vol. 81, no. 2, pp. 593–599. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.08.00.
35. Bansal M., Garg U., Singh D., Garg V.K. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 162, no. 1, pp. 312–320. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.037.
36. Shafey E.I. *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 175, pp. 319–327. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.006.
37. Jiang X., An Q.-D., Xiao Z.-Y., Zhai S.-R., Shi Z. *Mater. Res. Bull.*, 2018, vol. 102, pp. 218–225. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.037.
38. Khan M.A., Khan S., Ding X., Khan A., Alam M. *Chemosphere*, 2018, vol. 193, pp. 1120–1126. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.
39. Lin C., Luo W., Chen J., Zhou Q. *Chem. Phys. Lett.*, 2017, vol. 690, pp. 68–73. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.10.029.
40. Masih M., Anthony P., Siddiqui S.H. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2018, vol. 10, pp. 189–198. DOI: 10.1016/j.enmm.2018.07.003.
41. Masoud M.S., El-Saraf W.M., Abdel-Halim A.M., Ali A.E., Mohamed E.A., Hasan H.M.I. *Arab. J. Chem.*, 2016, vol. 9, pp. 1590–1596. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.04.028.
42. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Mandal S., Das S.K. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 163, no. 2-3, pp. 1254–1264. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.119.
43. O'Connor D., Peng T., Li G., Wang S., Duan L., Mulder J., Hou D. *Sci. Total Environ*, 2018, vol. 621, pp. 819–826. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.119.
44. Pehlivan E., Tran T.H., Ouédraogo W.K.I., Schmidt C., Zachmann D., Bahadir M. *Fuel Processing Technology*, 2013, vol. 106, pp. 511–517. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.021.
45. Tavlieva M.P., Genieva S.D., Georgieva V.G., Vlaev L.T. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 211, pp. 938–947. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.08.015.
46. Nath B.K., Chaliha C., Kalita E. *J. Environ. Manage.*, 2019, vol. 246, pp. 397–409. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.06.008.
47. Xiong Y., Cui X., Wang D., Wang Y., Lou Z., Shan W., Fan Y. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, vol. 99, pp. 1115–1122. DOI: 10.1016/j.msec.2019.02.028.
48. Shi J., Fan X., Tsang D.C.W., Wang F., Shen Z., Hou D., Alessi D.S. *Chemosphere*, 2019, vol. 235, pp. 825–831. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.237.
49. Sugashini S., Begum K.M. *Biorem. J.*, 2013, vol. 17, no. 2, pp. 97–106. DOI: 10.1080/10889868.2013.786016.
50. Zhang Y., Zheng R., Zhao J., Ma F., Zhang Y., Meng Q. *Biorem. J.*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2014/496878.
51. Asif Z., Chen Z. *Applied Water Science*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 1449–1458. DOI: 10.1007/s13201-015-0323-x.
52. Azadi F., Saadat S., Karimi-Jashni A. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering*, 2017, vol. 42, no. 3, pp. 315–323. DOI: 10.1007/s40996-017-0090-z.
53. Farhan A.T.A., Ong K.K., Yunus W.M.Z.W., Jabit M.L., Fitrianto A., Hussin A.G.A., Sulaiman A.Z., Jamal S.H., Osman J., Teoh C.C. *Nat. Environ. Pollut. Technol.*, 2017, vol. 16, pp. 889–892.
54. Xiang J., Lin Q., Cheng S., Guo J., Yao X., Liu Q., Liu D. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, vol. 25, no. 14, pp. 14032–14042. DOI: 10.1007/s11356-018-1594-1.
55. Severo F.F., da Silva L.S., Moscôso J.S.C., Sarfaraz Q., Rodrigues Júnior L.F., Lopes A.F., Molin G.D. *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, 1286. DOI: 10.1007/s42452-020-3088-2.
56. Ullah S., Assiri M.A., Bustam M.A., Al-Sehemi A.G., Abdul Kareem F.A., Irfan A. *Paddy and Water Environment*, 2020, vol. 18, pp. 455–468. DOI: 10.1007/s10333-020-00794-8.

57. Ullah S., Assiri M.A., Al-Sehemi A.G., Bustam M.A., Sagir M., Abdulkareem F.A., Irfan A. *International Journal of Environmental Research*, 2019, vol. 14, pp. 43–60. DOI: 10.1007/s41742-019-00235-3.
58. Sanka P.M., Rwiza M.J., Mtei K.M. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, vol. 231, no. 5, 244. DOI: 10.1007/s11270-020-04624-9231.
59. Zafar S., Khan M.I., Lashari M.H. *Emergent. Mater.*, 2020, vol. 3, pp. 857–870. DOI: 10.1007/s42247-020-00126-w.
60. Sun C., Chen T., Huang Q., Wang J., Lu S., Yan J. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, vol. 26, pp. 8902–8913. DOI: 10.1007/s11356-019-04321-z.
61. Oladoja N.A., Ololade I.A., Alimi O.A., Akinnifesi T.A., Olaremu G.A. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, vol. 91, no. 12, pp. 2691–2702. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.03.001.
62. Wongrod S., Simon S., Guibaud G., Lens P.N.L., Pechaud Y., Huguenot D., van Hullebusch E.D. *J. Environ. Manage.*, 2018, vol. 219, pp. 277–284. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.108.
63. Zhao P., Guo X., Zheng C. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, vol. 22, no. 10, pp. 1629–1636. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60299-0.
64. Gharekhani H., Olad A., Mirmohseni A., Bybordi A. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 168, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.047.
65. Masoumi A., Hemmati K., Ghaemy M. *Chemosphere*, 2016, vol. 146, pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.017.
66. Alalwan H.A., Abbas M.N., Abudi Z.N., Alminshid A.H. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, vol. 12, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.eti.2018.07.00.
67. Chen S., Qin C., Wang T., Chen F., Li X., Hou H., Zhou M. *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 285, pp. 62–74. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.035.
68. Kaykioğlu G., Güneş E. *Desalin. Water Treat.*, 2015, vol. 57, no. 15, pp. 7085–7097. DOI: 10.1080/19443994.2015.1014859.
69. Jiang Z., Hu D. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 108, pp. 146–154. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.153.
70. Chakraborty S., Chowdhury S., Saha P.D. *Carbohydr. Polym.*, 2011, vol. 86, pp. 1533–1541. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.058.
71. Chowdhury S., Mishra R., Saha P., Kushwaha P. *Desalination*, 2011, vol. 265, no. 1-3, pp. 159–168. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.047.
72. Chen X.-G., Lv S.-S., Liu S.-T., Zhang P.-P., Zhang A.-B., Sun J., Ye Y. *Separ. Sci. Technol.*, 2012, vol. 47, pp. 147–156. DOI: 10.1080/01496395.2011.606865.
73. Patil C., Ratnamala G.M., Channamallayya S.T. *Int. Res.*, 2015, vol. 2, pp. 769–774.
74. Saroj S., Singh S.V., Mohan D. *Arabian J. Sci. Eng.*, 2015, vol. 40, pp. 1553–1564. DOI: 10.1007/s13369-015-1630-0.
75. Naseer R., Afzal N., Hassan Z.U., Naseer R., Afzal N., Hassan Z.U., Saeed S., Mujahid H., Faryal S., Aslam S., Rehman H.U. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, vol. 29, no. 4, pp. 2795–2802. DOI: 10.15244/pjoes/112353.
76. Darabi S.F.S., Bahramifar N., Khalilzadeh M.A. *J. Appl. Res. Water Wastewater*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 392–398. DOI: 10.22126/ARWW.2018.866.
77. De Azevedo A.C.N., Vaz M.G., Gomes R.F., Pereira A.G.B., Fajardo A.R., Rodrigues F.H.A. *Iranian Polymer Journal*, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 93–105. DOI: 10.1007/s13726-016-0500-2.
78. Shabandokht M., Binaeian E., Tayebi H.-A. *Desalin. Water Treat.*, 2016, vol. 57, no. 57, pp. 27638–27650. DOI: 10.1080/19443994.2016.1172982.
79. Hosseinzadeh H., Mohammadi S. *Sep. Sci. Technol.*, 2016, vol. 51, no. 6, pp. 939–953. DOI: 10.1080/01496395.2016.1142564.
80. Popoola L.T., Aderibigbe T.A., Yusuff A.S., Munir M.M. *Environ. Qual. Manag.*, 2018, vol. 28, no. 2, pp. 63–78. DOI: 10.1002/tqem.21597.
81. Kumar B., Kumar U. *Korean J. Chem. Eng.*, 2015, vol. 32, no. 8, pp. 1655–1666. DOI: 10.1007/s11814-014-0351-5.
82. Vaz M.G., Pereira A.G.B., Fajardo A.R., Azevedo A.C.N., Rodrigues F.H.A. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, vol. 228, no. 1, pp. 1–14. DOI: 10.1007/s11270-016-3185-4.
83. Patabandige D.S.B.T., Wadumethrige S.H., Wanniarachchi S. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, vol. 16, pp. 8375–8388. DOI: 10.1007/s13762-019-02394-4.
84. Costa J.A.S., Paranhos C.M. *SN Appl. Sci.*, 2019, vol. 1, p. 397. DOI: 10.1007/s42452-019-0436-1.
85. Costa Junior I.L., Finger L., Quitaiski P.P., Neitzke S.M., Besen J.V., Correa M.K., Bortoli J.R.M. *Eclética Química Journal*, 2018, vol. 43, no. 3, pp. 45–58. DOI: 10.26850/1678-4618eqj.v43.3.2018.p45-58.
86. Azeez L., Adejumo A.L., Asaolu S.S., Adeoye M.D., Adetoro R.O. *Chemistry Africa*, 2020, vol. 3, pp. 457–467. DOI: 10.1007/s42250-020-00142-7.
87. Zein R., Tomi Z.B., Fauzia S. *J. Iran Chem. Soc.*, 2020, vol. 17, pp. 2599–2612. DOI: 10.1007/s13738-020-01955-6.
88. Machado Garcia R., Carleer R., Arada Pérez M., Gryglewicz G., Maggen J., Haeldermans T., Yperman J. *Biomass Convers. Biorefinery*, 2020, vol. 12, pp. 323–339. DOI: 10.1007/s13399-020-00699-w.
89. Islam T., Peng C., Ali I., Li J., Khan Z.M., Sultan M., Naz I. *Arab. J. Sci. Eng.*, 2020, vol. 46, no. 1, pp. 233–246. DOI: 10.1007/s13369-020-04537-z.
90. Tsamo C., Kidwang G.D., Dahaina D.C. *SN Appl. Sci.*, 2020, vol. 2, p. 256. DOI: 10.1007/s42452-020-2057-0.
91. Luyen N.T., Linh H.X., Huy T.Q. *J. Electron. Mater.*, 2020, vol. 49, pp. 1142–1149. DOI: 10.1007/s11664-019-07798-z.

92. Ashrafi S.D., Kamani H., Mahvi A.H. *Desalin. Water Treat.*, 2014, vol. 57, no. 2, pp. 738–746. DOI: 10.1080/19443994.2014.979329.
93. Ashrafi S.D., Kamani H., Soheil Arezomand H., Yousefi N., Mahvi A.H. *Desalin. Water Treat.*, 2015, vol. 57, no. 30, pp. 14051–14059. DOI: 10.1080/19443994.2015.1060903.
94. Jiang Z., Hu D. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 108, pp. 146–154. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.153.
95. Popoola L.T., Aderibigbe T.A., Yusuff A.S., Munir M.M. *Environ. Qual. Manag.*, 2019, vol. 28, no. 2, pp. 79–88. DOI: 10.1002/tqem.21602.
96. Khor S.-M., Seng C.-E., Lim P.-E., Ng S.-L., Ahmad Sujari A.N. *Desalin. Water Treat.*, 2015, vol. 57, no. 22, pp. 10349–10360. DOI: 10.1080/19443994.2015.1033650.
97. Singh N., Balomajumder C. *Desalin. Water Treat.*, 2016, vol. 57, no. 50, pp. 23903–23917. DOI: 10.1080/19443994.2015.1137234.
98. Sudhakar P., Mall I.D., Srivastava V.C. *Desalin. Water Treat.*, 2015, vol. 57, no. 26, pp. 12375–12384. DOI: 10.1080/19443994.2015.1050700.
99. Lv S., Li C., Mi J., Meng H. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 510, 145425. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145425.
100. Shen Y. *Global Challenges*, 2018, vol. 2, no. 12, 1800043. DOI: 10.1002/gch2.201800043.
101. Mandal A., Mukhopadhyay P., Das S.K. *SN Applied Sciences*, 2019, vol. 1, no. 2, pp. 192–205. DOI: 10.1007/s42452-019-0203-3.
102. Mandal A., Das S.K. *Water Conserv. Sci. Eng.*, 2019, vol. 4, pp. 149–161. DOI: 10.1007/s41101-019-00075-4.
103. Ashrafi S.D., Kamani H., Jaafari J., Mahvi A.H. *Desalin. Water Treat.*, 2015, vol. 57, no. 35, pp. 16456–16465. DOI: 10.1080/19443994.2015.1080188.
104. Zeng Z., Tian S., Liu Y., Tan X., Zeng G., Jiang L., Li J. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, vol. 93, no. 4, pp. 1075–1084. DOI: 10.1002/jctb.5464.
105. Costa J.A.S., Sarmiento V.H.V., Romão L.P.C., Paranhos C.M. *Biomass Convers. Biorefinery*, 2020, vol. 10, pp. 1105–1120. DOI: 10.1007/s13399-019-00476-4.
106. Costa J.A.S., Garcia A.C.F.S., Santos D.O. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, vol. 25, pp. 197–207. DOI: 10.5935/0103-5053.20130284.
107. Costa J.A.S., Sarmiento V.H.V., Romão L.P.C. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, vol. 26, pp. 25476–25490. DOI: 10.1007/s11356-019-05852-1.
108. Costa J.A.S., Sarmiento V.H.V., Romão L.P.C., Paranhos C.M. *Silicon*, 2019, vol. 12, pp. 1913–1923. DOI: 10.1007/s12633-019-00289-0.
109. Andrade C.A., Zambrano-Intriago L.A., Oliveira N.S., Vieira J.S., Quiroz-Fernández L.S., Rodríguez-Díaz J.M. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, vol. 231, 103. DOI: 10.1007/s11270-020-04473-6.
110. Hashemi M.M.R., Abolghasemi S.S., Ashournia M., Modaberi H. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, vol. 26, no. 20, pp. 20344–20351. DOI: 10.1007/s11356-019-05396-4.
111. Mayakaduwa S.S., Herath I., Ok Y.S., Mohan D., Vithanage M. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, no. 29, pp. 22755–22763. DOI: 10.1007/s11356-016-7430-6.
112. Abigail M.E.A., Chidambaram R. *Ecological Engineering*, 2016, vol. 92, pp. 97–105. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.03.020.
113. Deng S., Niu L., Bei Y., Wang B., Huang J., Yu G. *Chemosphere*, 2013, vol. 91, no. 2, pp. 124–130. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.015.
114. Lingamdinne L.P., Roh H., Choi Y.-L., Koduru J. R., Yang J.-K., Chang Y.-Y. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol. 32, pp. 178–186. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.08.012.
115. Menya E., Olupot P.W., Storz H., Lubwama M., Kiros Y. *Biomass Conv. Bioref.*, 2020. DOI: 10.1007/s13399-020-01158-2.

Received February 2, 2022

Revised April 29, 2022

Accepted May 4, 2022

For citing: Kushnir A.A., Sypko K.S., Gubin A.S., Sizo K.O., Sukhanov P.T. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 5–26. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220310943.