

УДК 628.316.13

## АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© *М.И. Карабаева<sup>1\*</sup>, С.Р. Мирсалимова<sup>1</sup>, Д.С. Салиханова<sup>2</sup>, Н.Н. Убайдуллаева<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Ферганский политехнический институт, ул. Ферганская, 86, Фергана, 150107 (Узбекистан), e-mail: muslimaxon1990@mail.ru

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии АН РУз, ул. М. Улуэбека, 77а, Ташкент, 100170 (Узбекистан)

<sup>3</sup> Наманганский государственный университет, ул. Уйчинская, 316, Наманган, Наманганская область, 716019 (Узбекистан)

В настоящее время в мире одним из основных экологических вопросов является защита окружающей среды путем утилизации промышленных отходов и их рациональной переработки, что в свою очередь влияет на повышение благосостояния населения. Отметим, что бурное развитие промышленных предприятий сопровождается образованием значительного количества различных отходов, в том числе сточных вод. Очистка сточных вод от загрязнителей является значимой с экологической и экономической точки зрения. В то же время накопление растительных отходов – немаловажная проблема. Одним из ее решений служит получение экологически чистых адсорбентов на основе растительного сырья. В последнее десятилетие рекуперация биомассы и отходов биомассы привлекает внимание все большего числа ученых. Так, активированный уголь, используемый для удаления органических микрозагрязнителей на мировых очистных сооружениях, обычно производится из торфа, бурого или каменного угля, антрацита, древесных материалов, отходов бумажного производства, кожевенной промышленности и веществ животного происхождения, которые необходимо транспортировать на большие расстояния. Использование биомассы в качестве сырья может быть выгодным с точки зрения устойчивого развития.

Обзор посвящен анализу публикаций в данной области за последние годы. Рассмотрены основные сферы применения адсорбентов на основе шишек сосны. Приведены примеры реализации получения адсорбента на основе отходов растительного сырья и их использования для очистки воды от различных химических веществ.

*Ключевые слова:* активированный уголь, биосорбент, активация, свинец, мутность, фтор, цинк, метопролол.

### Введение

В последние годы биоугли были признаны важным объектом для улучшения состояния окружающей среды и обеспечения производства энергии. Биоуголь представляет собой материал, полученный в результате термохимических превращений биомассы в среде с ограниченным доступом кислорода, образованный в результате карбонизации биомассы, содержащей углерод. Продукты представляют собой материалы с большой площадью поверхности, большим объемом пор и множеством поверхностных функциональных групп, в связи с чем могут быть определены как продукты, которые имеют широкий спектр применений по сравнению с материалами, полученными после других химических процессов, которые являются экономически эффективными и могут быть легко получены из различных источников.

*Карабаева Муслима Ифтихоровна* – PhD, старший преподаватель кафедры химии и химической технологии, e-mail: muslimaxon1990@mail.ru

*Мирсалимова Саодат Рахматжановна* – кандидат химических наук, профессор кафедры химии и химической технологии, e-mail: s.mirsalimova@ferpi.uz

*Салиханова Дилноза Саидакбаровна* – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: salihanova79@mail.ru

*Убайдуллаева Навруза Нематжоновна* – докторант, e-mail: navruzaubaydullayeva82@mail.ru

Эти продукты – потенциальные источники для производства устойчивых энергоресурсов. Производство биоугля зависит от различных условий эксплуатации и параметров процесса, которые устанавливаются в результате термохимических процессов. Поэтому продукты имеют разные физические и химические свойства. При применении их в промышленных масштабах физико-химические характеристики биоугля играют важную роль.

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Например, биоуголь с низким содержанием углерода и высокой зольностью не подходит для энергетического продукта.

Загрязнение воды – еще одна экологическая проблема современности. Вода является природным ресурсом, наиболее уязвимым с точки зрения загрязнения, которая больше всего страдает от факторов окружающей среды. Необходимые для жизни, экономического развития и окружающей среды водные ресурсы ограничены. Из этого следует, насколько важен вопрос переработки сточных вод.

#### **Состав и сорбционные свойства хвойных шишек**

В работе [1] определены содержания различных компонентов в составе древесины сосны, ели, лиственницы, пихты и кедра. В литературе отсутствуют сведения о количественном химическом составе и емкостных характеристиках хвойных шишек, которые, в свою очередь, также являются легковозобновляемым растительным сырьем. Подготовленный для исследования образец еловых и сосновых шишек (Полоцкое лесничество), полученный из чешуек и сердцевин шишек, представлял собой частицы размером 0.2–1.0 мм.

Исследование химического состава шишек проводилось по известным методикам [2, 3]. Получены серии ионообменных материалов путем модифицирования еловых и сосновых шишек, действием концентрированных серных и фосфорных кислот. Полную статическую обменную емкость (ПСОЕ) определяли согласно ГОСТ 20255.1-84. В таблице 1 приведены сведения по содержанию некоторых компонентов шишек ели обыкновенной (*Picea excelsa*). Основные характеристики сорбентов приведены в таблице 2.

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что состав шишек ели обыкновенной состоит из лигнина и целлюлозы.

Как следует из сравнения данных таблицы 2, химическая модификация используемого в работе исходного фитоматериала приводит к увеличению полной статической обменной емкости фитосорбентов на их основе.

Проведенные исследования показали, что еловые шишки содержат органические вещества, способные восстанавливать  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  после эстрогенной обработки материала шишек. Учитывая, что соединения железа (III) более доступны, дешевы и устойчивее, чем соединения железа (II), и могут быть получены из отходов различных производств, была предпринята попытка использовать еловые шишки как доступный восстановитель, с помощью которого можно часть железа (III) в растворе перевести в железо (II), создав необходимое соотношение  $Fe(II) : Fe(III)$  для получения магнетита. Экстракцию проводили спирто-толуольной смесью (1 : 1) по известной методике в аппарате Сокслета. Для изучения процесса восстановления  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  измельченные шишки приводили в контакт с раствором хлорида железа (III) определенной концентрации и выдерживали при постоянном перемешивании. Установлено, что при повышении температуры увеличивается количество ионов  $Fe^{2+}$  (температурная зависимость этого процесса описывается уравнением  $y=0.06191nx-0.1689$ ), где  $y$  – концентрация ионов  $Fe^{2+}$ ,  $x$  – температура. При этом количество восстановленного железа (II) не зависит в интервале от 1 до 2 рН от исходного раствора  $FeCl_3$ .

Таблица 1. Химический состав шишек ели обыкновенной (*Picea excelsa*) (% от а.с.с)

Химикаты	Содержание (мас.%)
Экстрактивные вещества	5.2±0.5
Зола	0.4±0.1
Целлюлоза	43.8±2.0
Гемиллюлоза	27.2±0.1
Лигнин Класона	21.5±1.2
Кислоторастворимый лигнин	0.6±0.1

Таблица 2. Характеристики сорбентов

Сорбент	Емкость (ПСОЕ), ммоль/г	Набухание, %	Свободная насыпная плотность, г/мл	Кажущаяся насыпная плотность, г/мл
Сосновые шишки	2.5	53.8	0.39	0.43
Еловые шишки	2.6	45.0	0.47	0.50
Шишки еловые сульфированные (ШЕС)	3.6	44.0	0.47	0.49
Шишки еловые фосфорилированные (ШЕФ)	2.8	53.0	0.47	0.48
Шишки сосновые сульфированные (ШСС)	4.2	50.0	0.55	0.58
Шишки сосновые фосфорилированные (ШСФ)	3.2	27.2	0.47	0.48

Таким образом, выполненное исследование показало, что химически модифицированные шишки хвойных пород деревьев могут быть использованы в качестве ионообменников, а еловые шишки – и в качестве восстановителя при получении магнитного материала для магнитонаполненных сорбентов.

### **Удаление ионов свинца из водных растворов**

Загрязнение промышленных стоков ионами тяжелых металлов является одной из серьезных экологических проблем последних десятилетий [4]. Среди ионов тяжелых металлов наиболее опасен свинец из-за его острой токсичности [5, 6]. Согласно стандарту Агентства по охране окружающей среды, допустимое содержание ионов свинца в сточных водах составляет 0.5 мг на 1 л [7], следовательно, удаление ионов свинца из экосистемы является важным требованием. Сообщается, что различные методы, такие как коагуляция, мембранная фильтрация и адсорбция, очищают сточные воды, содержащие ионы свинца [7–12]. Благодаря своей практичности и низкому расходу реагентов адсорбция с использованием недорогого биосорбента в последние годы привлекла к себе большое внимание по сравнению с другими упомянутыми методами [12]. Такие недорогие биосорбенты, как сельскохозяйственные отходы, имеют в своей структуре функциональные группы, обладающие способностью к адсорбции загрязняющих веществ [13]. Однако применение сырого адсорбента имеет существенные недостатки, в частности, низкую адсорбционную способность [12, 13]. При обработке сельскохозяйственных отходов химическими реагентами (как кислоты или амины) можно загрузить дополнительную функциональную группу на поверхность адсорбента и тем самым повысить его эффективность [14–16]. Целью исследования [17] было модифицировать СШ изопропилиденмалонатом (в качестве этерифицирующего агента для органической части соответствующий химическому составу сосновой шишки) и изучить адсорбционную эффективность карбоксилат-модифицированной сосновой шишки (КМСШ) для удаления ионов свинца из водной среды. Процедура химической модификации оптимизирована. Различными методами, такими как автоэмиссионная сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская дифракция и ИК-Фурье-спектроскопия, получены характеристики адсорбента, с целью подтверждения наличия карбоксильных групп на поверхности сосновой шишки. Исследована эффективность биосорбента по удалению ионов свинца из водного раствора. Факторы, влияющие на характеристики приготовленного адсорбента, анализируются и оптимизируются в экспериментальных условиях. Результаты экспериментальных данных, полученных в этой работе, при оптимальных условиях выглядят следующим образом:

- удаление ионов свинца из водных растворов увеличивалось с увеличением значения pH, и максимальное удаление происходило при значении pH= 4.8;
- адсорбция ионов свинца могла достичь равновесия через 25 мин. Быстрая адсорбция этого загрязняющего вещества может быть объяснена многочисленными функциональными группами, присутствующими в модифицированной карбоксилатом сосновой шишке;
- процесс адсорбции следовал кинетике псевдвторого порядка, свидетельствующей о протекании химической адсорбции;
- по сравнению с изотермой Фрейндлиха модель изотермы Ленгмюра может объяснить поведение адсорбции ионов свинца с более высокой точностью. Поэтому адсорбция ионов свинца представляется многослойной адсорбцией на неоднородной поверхности;
- в оптимальных экспериментальных условиях  $q_{\max}$  для адсорбции ионов свинца в адсорбенте оказалось равным 400.00 с, что было сравнимо или лучше значений, приведенных в литературе;
- термодинамические факторы, такие как  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta H^\circ$ , показали, что адсорбция ионов свинца была спонтанной и эндотермической;
- предлагаемый адсорбент может быть повторно использован не менее чем в трех циклах для удаления ионов свинца с использованием ЭДТА-2Na.

Таким образом, сосновая шишка – один из видов недорогих и доступных на местном уровне сельскохозяйственных отходов. В этой исследовательской работе продемонстрировано, что обработка сосновых шишек карбоксильными группами является эффективным методом производства, а также определения подходящего адсорбента и эффективного удаления ионов свинца из водных растворов.

### ***Адсорбционное удаление фенольных соединений из водных растворов***

В исследовании [18] для очистки сточных вод, загрязненных фенолом и хлорфенолами (ХФ), был использован новый недорогой биосорбент из порошка сосновых шишек. Биосорбент был тщательно охарактеризован с использованием измерений СНН и ВЕТ, а также анализов FTIR, SEM и XRD. Эксперименты по кинетической и равновесной биосорбции показали, что поглощение составляло более 80% в течение первых 30 мин контакта при рН 5.0. Биосорбция 4-ХФ на порошке сосновых шишек была выше, чем у фенола и 2-ХФ. Кинетические данные согласовывались с кинетической моделью псевдопервого порядка, а модель изотермы Ленгмюра лучше всего представляла равновесные данные. Максимальная биосорбционная емкость фенола, 2-ХФ и 4-ХФ составила 164.51, 189.44 и 220.12 мг/г соответственно при температуре  $30 \pm 1$  °С. Таким образом, порошок сосновых шишек является эффективным и недорогим сорбентом для очистки загрязненной воды от фенола и ХФ. Это исследование показало, что сосновая шишка – эффективный перспективный биосорбент для удаления фенола и ХФ из водных растворов. Процесс периодической адсорбции зависит от нескольких параметров, таких как рН раствора, время контакта, начальная концентрация и концентрация биосорбента. Оптимальное значение рН для удаления фенольных соединений (фенола, 2-ХФ и 4-ХФ) достигалось при 5.0. Процесс биосорбции протекал быстро, достигая равновесия в течение 60 мин. Равновесные и кинетические данные показали, что биосорбционная емкость фенола, 2-ХФ и 4-ХФ составляет 164.51, 189.44 и 220.12 мг/г соответственно, что хорошо согласуется с предсказанной изотермой Ленгмюра. Биосорбент из порошка сосновой шишки широко доступен по минимальной цене и демонстрирует быстрое поглощение и высокую способность к биосорбции фенольных соединений. Таким образом, порошок сосновой шишки является потенциальным альтернативным биосорбентом для удаления фенола, 2-ХФ и 4-ХФ из водных сред.

### ***Очистка мутной воды***

Грунтовые воды часто загрязнены взвешенными твердыми частицами. Очистка мутных вод обычно требует использования коагулянтов. Ряд неорганических и синтетических полимерных коагулянтов доступен для очистки воды. Однако эти коагулянты генерируют небiodegradable шлам, который не может быть легко переработан [19]. Более того, следы полимерных коагулянтов, оставленные в воде, могут представлять серьезную опасность для здоровья [20]. Следовательно, неорганические и синтетические коагулянты не могут обеспечить экологически безопасное и устойчивое решение для очистки мутной воды.

За последние несколько лет интерес исследователей вызвали природные коагулянты для очистки мутной воды. Эти коагулянты могут быть извлечены из различных отходов растительного или животного происхождения. Однако природные коагулянты, полученные из растительных источников (*Moringa Oleifera* [21], *Maize* [22] и *Cactus Latifaria* [23] и т.д.), более широко изучаются исследователями. Сточные воды можно эффективно очищать с помощью натуральных коагулянтов с легкой регенерацией и меньшей нагрузкой на окружающую среду [24].

Активность коагулянта зависит от различных факторов, таких как доза коагулянта, мутность воды, рН, плотность экстракта и время отстаивания. Оптимальная доза коагулянта и воды фиксируются помутнениями: 0.5 мл/л, 67 и 75 NTU соответственно. Самая высокая коагуляционная активность наблюдается при значениях рН 2 и 12. Далее коагуляционная активность экстракта сосновых шишек максимальна до 82% при плотности 1.8 г/см<sup>3</sup>. При этом большая часть коагуляционной активности происходит в первый час.

Исследования [25] показали высокий потенциал экстракта сосновой шишки для устранения помутнения воды. Благоприятные результаты коагуляционной активности отмечены при умеренной дозе коагулянта. Следовательно, только умеренные дозы обеспечивают достаточное количество белков, которые могут связывать все взвешенные частицы в мутной воде. Более того, только сильно кислые или щелочные значения рН могут активировать белки в коагулянте для достижения максимальной активности.

Экстракт коагулянта очень важен для максимального удаления мути. Самая высокая эффективность коагуляции (82%) достигнута за счет оптимизации управляющих параметров. Следовательно, делается вывод, что экстракт сосновых шишек можно использовать в качестве природного и устойчивого источника для очистки мутной воды.

### ***Удаление ионов фтора из водных растворов***

На сегодняшний день доступны различные методы дефторирования. Но удаление фторидов по-прежнему является проблемой, особенно в отдаленных сельских районах, поскольку доступные методы требуют

надлежащего контроля и в равной степени неэффективны из-за экономических проблем и кризиса с электричеством. Среди всех методов дефторирования эффективными являются методы адсорбции. В настоящем исследовании активированный уголь из сосновых шишек оценивался как адсорбирующий материал для дефторирования. Активированный уголь был приготовлен методом пиролиза при температуре 800 °С с использованием КОН для активации сосновой шишки. Максимальная адсорбционная способность фторида на активированном угле из сосновой шишки составила 1.34 мг/г при исходной концентрации фторида 2–12 мг/л, pH= 6.8–7.0 и при времени контакта 45 мин. Кроме того, на основе полученных результатов было проведено сравнение активированного угля из сосновых шишек с коммерческим активированным углем. Высказано предположение о том, что активированный уголь из сосновых шишек является эффективным и дешевым адсорбентом и может использоваться для удаления фторидов из питьевой воды в сельской местности.

Присутствие следов фторидов в воде необходимо для предотвращения кариеса зубов, но если они имеются в воде в больших концентрациях, то могут представлять угрозу для здоровья человека. Иногда избыточное поступление фторида с питьевой водой является причиной появления такого эпидемического заболевания у человека и других живых существ, как флюороз [26–29]. Помимо токсического действия фторида на кости и зубы, он также оказывает токсическое действие на функциональный механизм почек при поступлении в дозе 4 мг/л или 12 мг/сут [30–32]. Избыточное потребление фторидов может влиять и на интеллектуальный коэффициент (IQ) детей из-за сонливости и головокружения [33, 34] и вызывать функциональные нарушения нервной системы в развитии младенца [35]. Токсичность фторидов разрушает эритроциты и снижает уровень гемоглобина, а также оказывает токсическое действие на слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта из-за потери микроворсинок [36, 37]. Всемирная организация здравоохранения рекомендовала желательный и допустимый предел содержания фторидов в питьевой воде на уровне 0.5 мг/л и 1.5 мг/л соответственно. На сегодняшний день исследователи ищут эффективный и дешевый метод удаления фторидов [38–43]. Всемирная организация здравоохранения классифицировала фторид как основную загрязнитель питьевой воды.

В исследовании [44] адсорбент готовят с использованием сосновых шишек в качестве сырья. Непосредственные результаты анализа указывают на важность и пригодность сосновых шишек как богатого источника углерода; (около 21.3% связанного углерода), что является решающим фактором при приготовлении адсорбента. Исследования адсорбции, проведенные с использованием изотермических и кинетических моделей, показали, что его адсорбционная способность достаточно надежна по сравнению с имеющимся на рынке активированным углем. Максимальная адсорбционная способность активированного угля на основе шишек сосны (АУШС) исследована с помощью изотермы Ленгмюра и показывает весьма впечатляющую адсорбционную способность – 1.34 мг/г по сравнению с коммерческим активированным углем (КАУ) с адсорбционной способностью 0.667 мг/г в диапазоне pH 6.5–7.5. Кинетика адсорбции указывает на пригодность псевдотортого порядка, обеспечивая наиболее подходящую корреляцию для адсорбции. Согласно кинетической модели, АУШС показал максимальную адсорбционную способность по отношению к фториду, которая составляет 1.12 мг/г по сравнению с КАУ, имеющий скорость поглощения 0.531 мг/г фторида. Кроме того, результаты показали способность АУШС хорошо удалять фторид из питьевой воды. Также предполагается, что адсорбционная способность АУШС может быть дополнительно увеличена за счет возрастания площади поверхности по сравнению с существующими методами, которые могут увеличить скорость поглощения при пропитке другими химическими веществами или их комбинацией.

#### ***Удаление ионов цинка (II) из промышленных сточных вод путем адсорбции на активированном угле, полученном из сосновой шишки***

В промышленности используется множество процедур для удаления неорганических загрязнителей, наиболее эффективным является адсорбционный метод, который в настоящее время рассматривается как один из перспективных методов очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, в частности, можно говорить об адсорбции на активированном угле, полученном из сосновой шишки [45].

В последнее время загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами считается одной из наиболее важных экологических проблем. В связи с их воздействием удаление тяжелых металлов из окружающей среды является очень важной задачей. Адсорбция тяжелых металлов – это новая технология для очистки сточных вод, содержащих различные типы тяжелых металлов. Цель исследования [46] заключалась в применении адсорбентов с низкой стоимостью. В данной технологии сосновые шишки использовались в каче-

стве адсорбентов растительных отходов при очистке промышленных сточных вод (по методу периодического дозирования адсорбента и начальной концентрации адсорбата). Образец растительных отходов (сосновые шишки) был использован для проверки его эффективности, которая обеспечивает оптимальную производительность в удалении тяжелых металлов и других загрязняющих веществ (мутность, TSS и TDS). Активированный уголь, полученный из шишек сосны (АСРС), был принят в качестве адсорбента для удаления ионов цинка из сточных вод с промышленными загрязнителями. Для измерения распределения пор по размерам и удельной площади поверхности активированного угля, полученного из сосновых шишек, был проведен анализ поверхности. Исследованы оптимальные параметры: pH, время равновесия, дозировка адсорбента, температура и скорость перемешивания. С помощью моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Элвиса были оценены равновесные данные. Модель изотермы Ленгмюра обеспечила наибольшее соответствие равновесным данным.

Процесс адсорбции был обнаружен, как хорошо соответствующий изотерме Ленгмюра с максимальной адсорбционной емкостью по цинку 20 мг/л. Адсорбция Zn(II) была максимальной при pH=7. Эксперименты с реальными промышленными стоками продемонстрировали, что активированный уголь обладает хорошей адсорбционной способностью. Исследование показало, что активированный уголь, полученный из сосновых шишек, обладает высокой эффективностью удаления ионов металлов, хорошей адсорбцией и регенерацией. Максимальная адсорбция Zn(II) составила около 96%. Было установлено, что 180 мин было достаточно для достижения полной адсорбции.

#### ***Удаление метопролола из водных растворов активированным углем, приготовленным из сосновых шишек***

Метопролол (МТР) с его низкой биоразлагаемостью является одним из наиболее доминирующих микрозагрязнителей в сточных водах очистных сооружений. Целью данного исследования [47] было изучение удаления МТР из водных растворов активированным углем, приготовленным из сосновых шишек. Сосновые шишки были активированы методом термической активации. Характеристики адсорбента определялись с помощью метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В исследовании изучалось влияние различных параметров, таких как pH, время контакта, начальная концентрация МТР, доза адсорбента, температура, изотермы адсорбции и кинетика. Максимальная эффективность удаления МТР (89.2%) была получена при pH=8.5, дозе адсорбента – 1.5 г, времени контакта – 60 мин и начальной концентрации – 50 мг/л. При увеличении дозы адсорбента эффективность удаления также увеличивалась, но адсорбционная емкость уменьшалась, однако при увеличении начальной концентрации эффективность удаления уменьшалась, но адсорбционная емкость увеличивалась. Экспериментальные данные изотермы для метопролола лучше всего соответствовали модели Ленгмюра, а кинетические данные лучше описывались кинетической моделью псевдосекундного порядка. Термодинамическое исследование показало, что адсорбция МТР адсорбентом была осуществимой, спонтанной и эндотермической. В результате проделанной работы было установлено, что активированный уголь, приготовленный из сосновых шишек, подходит для удаления МТР из водных растворов с точки зрения стоимости, эффективности и способа производства.

#### ***Синтез и характеристика медленного пиролиза биоугля из сосновых шишек при удалении органических и неорганических загрязнителей из водного раствора***

Рассмотрим процесс синтеза и характеристику медленного пиролиза биоугля из сосновых шишек при удалении органических и неорганических загрязнителей из водного раствора. Биоуголь из сосновых шишек [48] был синтезирован методом медленного пиролиза при температуре 500 °С, охарактеризован и использован в качестве эффективного активного адсорбента при удалении органического красителя метиленового синего (МС) и неорганических ионов металлического никеля (Ni(II)) – из водной фазы. Кинетические и изотермические модели показывают, что адсорбция обоих адсорбатов на биоугле из сосновых шишек происходила в основном путем хемосорбции. Установлено, что по модели Ленгмюра адсорбционная способность при удалении МС и ионов Ni(II) составляет 106.4 и 117.7 мг/г соответственно. Термодинамические параметры свидетельствовали о том, что адсорбция была эндотермической. Эти результаты указывают на экологически безопасную применимость сосновой шишки в качестве дешевого сырья.

### ***Удаление анионного красителя Конго красного из водного раствора***

Сосновая шишка является натуральным недорогим побочным продуктом сельского хозяйства в Австралии, она была изучена на предмет потенциального применения в качестве адсорбента в сыром виде и в форме, модифицированной соляной кислотой. В работе [49] изучение поверхности сосновой шишки и обработанной сосновой шишки проводилось с использованием инфракрасного преобразования Фурье (FTIR) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Процесс модификации привел к увеличению удельной площади поверхности и уменьшению среднего размера частиц сосновой шишки, обработанной кислотой, по сравнению с сырой биомассой сосновой шишки. Для удаления анионного красителя конго красного из водного раствора проводили эксперименты по периодической адсорбции. Было обнаружено, что степень адсорбции конго красного как сырой биомассой, обработанной кислотой, увеличивается с исходной концентрацией красителя, временем контакта, температурой, но снижается с увеличением pH раствора и количества адсорбента в системе. В целом кинетические исследования показали, что процесс адсорбции красителя следует кинетике псевдвторого порядка, основанной на моделях псевдопервого порядка и диффузии внутри частиц. Различные кинетические параметры, включая константу скорости, время полуадсорбции и коэффициент диффузии, определяли в различных физико-химических условиях. Равновесные данные лучше всего представлены моделью изотермы адсорбции Фрейндлиха среди рассмотренных моделей изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха. Было замечено, что адсорбция зависит от pH, максимальная адсорбция, составляющая 32.65 мг/г, происходит при pH=3.55. Для обработанной кислотой сосновой шишки максимальная адсорбция составляет 40.19 мг/г для тех же условий эксперимента. Константа Фрейндлиха также указывает на благоприятную адсорбцию. Были рассчитаны такие термодинамические параметры, как  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  и  $\Delta S_0$ . Также представлена конструкция одноступенчатого адсорбера периодического действия для адсорбции Конго красного на биомассе сосновых шишек, основанная на уравнении модели изотермы Фрейндлиха.

### ***Применение угольных адсорбентов на основе шишек сосны для очистки сточных вод в масложировой отрасли***

Для проведения опыта в качестве адсорбентов использовали образцы активированного угля из шишек сосны без предварительной обработки. Содержание воды в воздушно-сухих материалах определяли гравиметрическим методом, оно составляло 3–5%. Сырье, шишки сосны, подвергалось предварительной термообработке без доступа воздуха в пиролизной установке нагревалось до 800 °С соответственно со скоростью 10 °С/мин и выдерживались при этой температуре в течение 1 ч [50–52].

Адсорбентом служила сточная вода масложиркомбината (МЖК), расположенного в г. Ургенч (Республика Узбекистан). Сточные воды данного МЖК состоят в основном из остатков мыла, жиров, красящих веществ и др.

Адсорбцию проводили при комнатной температуре. Навеска адсорбента составляла 2.5, 3.0, 4.0, 5.0 г, объем раствора – 50 мл, концентрация рабочих растворов воды – 5, 6, 8, 10 мг/л, время адсорбции – 30 мин.

Мутность воды устанавливали при помощи Lovibond® TB 211 IR, который предназначен для точного и быстрого анализа. В соответствии с EN ISO 7027 измеряли рассеянный свет под углом 90°. Измерению поддаются как бесцветные, так и окрашенные пробы воды, т.к. оно выполняется с применением инфракрасного света.

Повышение концентрации адсорбента приводит к увеличению степени прозрачности воды. Так, при концентрации 5 мг/л значение мутности понижается от 29.9 до 4.07, при концентрации 10 мг/л этот показатель равен 1.8.

Результаты исследования указывают на целесообразность проведения процесса адсорбции для очистки сточных вод масложировых предприятий при концентрации 10 мг/л с целью получения глубоко очищенных сточных вод.

### ***Удаление Pb(II), Cd(II), Cu(II) и Cr(VI)***

Удаление тяжелых металлов, таких как Cd(II), Cu(II), Cr(VI), и Pb(II) из промышленных сточных вод является серьезной проблемой для общества, учитывая отсутствие у них биоразлагаемости и токсичности, особенно опасны как для экосистем, так и для здоровья человека [53].

В исследовании [54] для удаления ионов металлов, таких как Pb(II), Cu(II), Cd(II) и Cr(VI) использовалась измельченная сосновая шишка.

Обильное производство сосновых шишек по всему миру приводит к большому количеству отходов, остаток которых может быть успешно использован для создания экологически ценного процесса, разработанного в этом исследовании для удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод, таких как высокотоксичные полиметаллосодержащие сточные воды, сбрасываемые от гальванических производств.

Молотая сосновая шишка является эффективным биосорбентом для удаления ионов двухвалентных металлов из-за высокого сродства этих ионов к карбоксильной и гидроксильной группе, присутствующих на поверхности адсорбента. Из-за доступности и низкой стоимости сосновые шишки вызывают интерес для переработки в промышленных масштабах. Эффективность удаления при  $\text{pH}=5.5$  концентрации  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Cr(VI)}$  металлов (конц металла 5 мг/л) достигнута соответственно в следующем количестве: 82.24, 93.71, 94.67 и 88.8%.

#### ***Адсорбция Ремазола бриллиантового синего Р***

Красители являются одним из важнейших экологических загрязняющих веществ в источниках воды из-за наличия канцерогенного воздействия на живые организмы, а также они устойчивы к условиям окружающей среды благодаря низкой скорости биоразложения. Поэтому необходимо очищать сточные воды, содержащие красители, до того как они попадут в природу. В работе [55] в качестве адсорбента для удаления Ремазола бриллиантового синего Р из водного раствора исследовали активированный уголь на основе сосновой шишки. Адсорбция Ремазола бриллиантового синего Р из водного раствора увеличивалась с повышением исходной концентрации красителя, времени контакта, температуры, дозы адсорбента, но снижалась с увеличением  $\text{pH}$ . Результаты этого исследования показали, что активированная сосновая шишка обладает эффективными адсорбционными свойствами для удаления Ремазола бриллиантового синего Р.

#### ***Адсорбции метилового оранжевого и улавливания $\text{CO}_2$***

В этом исследовании пиролиз сосновой шишки, лигноцеллюлозной биомассы проводился в реакторе с неподвижным слоем. Полученный продукт биоугля активировали методом химической активации. В качестве активатора использовали КОН при соотношении пропитки  $\frac{1}{4}$ . Активированные биоугли сосновых шишек были охарактеризованы с использованием таких методов анализа, как SEM, BET и FT-IR. Потенциал использования активированного биоугля с площадью поверхности  $1714.5 \text{ м}^2/\text{г}$  был исследован в двух различных областях применения. В качестве первой области применения была измерена способность активированного биоугля удерживать  $\text{CO}_2$  с использованием метода термогравиметрического анализа. Адсорбционная способность активированного биоугля по  $\text{CO}_2$  была определена как  $160 \text{ мг/г}$  ( $3.64 \text{ ммоль/г}$ ) при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве второй области применения была исследована эффективность активированного биоугля при удалении красителя (метилового оранжевого) из водных растворов. Адсорбционная способность активированного биоугля по метиловому оранжевому в оптимальных условиях ( $\text{pH} 2$ , температура  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , исходная концентрация  $100 \text{ мг/л}$ , количество адсорбента  $0.8 \text{ г/л}$ ) составила  $109.5 \text{ мг/г}$ . Изотермическое моделирование и кинетические исследования показали, что модели Фрейндлиха и модели псевдоторгового порядка хорошо описывают адсорбционное равновесие и кинетическое поведение. В результате этот тип биомассы может быть успешно апробирован при удалении как метилового оранжевого красителя, представляющего потенциальный риск загрязнения водной среды, так и  $\text{CO}_2$ , ответственного за изменение климата и парникового эффекта в атмосфере.

Как следует из таблицы 3, чрезвычайно высокое увеличение удельной поверхности и адсорбции  $\text{CO}_2$  наблюдалось для образцов, модифицированных КОН, по сравнению с кислотной активацией. При кислотной активации, особенно площадь поверхности и адсорбционная способность продукта биоугля, активированного HF был довольно низким по сравнению с биоуглем, активированным  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Таким образом, можно заключить, что продукты биоугля, активированные КОН, более полезны для улавливания  $\text{CO}_2$ . В частности, адсорбционная способность  $\text{CO}_2$  активного биоугля, приготовленного из сосновой шишки, в рамках исследования была выше, чем у многих других продуктов биоугля, о которых сообщалось в литературе [64, 65]. Благодаря активации КОН увеличена площадь поверхности и адсорбционная способность биоугля, что делает его сопоставимым с адсорбционной способностью других биоуглей, о которых сообщалось в литературе. Экспериментальные результаты работы показали, что этот материал можно использовать для улавливания  $\text{CO}_2$ .

При удалении МО значения адсорбционной емкости были довольно высокими по сравнению с несколькими другими адсорбентами, о которых сообщалось в литературе (табл. 4).

Таблица 3. Удельная поверхность различных типов биомассы при химической активации

Тип биомассы	Метод активации	С <sub>в</sub> ет(м <sup>2</sup> /г)	Степень улавливания CO <sub>2</sub>	Литературный источник
Сосновая шишка	КОН	1714,5	3.64	[56]
Шелуха риса	HF	451	1.80	[57]
Косточки винограда	КОН	1439	1.98	[58]
Камелия японская	КОН	3537	2.80	[59]
Шелуха риса	КОН	2695	3.71	[60]
Скорлупа кокоса	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1322	3.73	[61]
Скорлупа граната	КОН	585	4.00	[62]
Скорлупа кедрового ореха	КОН	1486	5.00	[63]

Таблица 4. Адсорбционные емкости различных видов биомассы

Адсорбент	Адсорбционная емкость (мг/г)	Источник литературы
Хитозан	50.8	[66]
Модифицированный зол	67.9	[67]
Коммерческий активированный уголь	77.0	[68]
Сосновые опилки	91.9	[69]
Гранулированный активированный уголь	46.1	[70]
Биоуголь сосновой шишки	109.5	[56]

Сделан вывод, что биоуголь на основе сосновой шишки, активированный химическим методом, был превосходным адсорбентом. Значительное увеличение площади поверхности (с 259.74 до 1714.5 м<sup>2</sup>/г) достигается активацией КОН.

Экспериментальные результаты показали, что биоуголь сосновой шишки является высокоэффективным и потенциальным адсорбентом, который может использоваться как для очистки воды, так и для снижения выбросов CO<sub>2</sub>. Кроме того, учитывая, что биоугли могут быть регенерированы или переработаны с помощью термических, паровых и химических методов, неоспоримым фактом является то, что эти материалы являются экономически эффективными.

### **Адсорбция радиоцезия**

Активированные угли представляют собой высококристаллические материалы с большим объемом пор и площадью поверхности со множеством различных функциональных групп. Их свойства, в особенности сорбционная емкость, определяют тип прекурсора, а также способ и условия процесса, ведущие к получению конечного продукта [71, 72]. Активированные угли получают физической (термической) [73] или химической активацией [74, 75]. Физическая активация обычно требует пиролиза сырья с последующей газификацией полученного полукокса или прямой активации сырья активирующими агентами в виде пара, кислорода или CO<sub>2</sub>. Эти процессы приводят к селективному отщеплению атомов углерода и генерации структуры продукта. Химическая активация занимает место при более низких температурах и требует более короткого времени, чем физическая активация, к тому же она способствует получению активных углей с более развитой пористой структурой. Выход углерода, получаемого химической активацией, обычно выше, чем активирующие агенты (КОН, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), проявляют свойства дегидрирования и тем самым замедляют образование смол и летучих веществ [76, 77].

В работе [78] было изучена смесь толуола с этанолом в качестве химических модификаторов для порошка сосновых шишек (ПШИ), а также изучались оптимальные соотношения модификаторов и способы применения полученных адсорбентов для очистки водных сред. Поверхностные свойства, площадь поверхности, объемная плотность и отрицательный заряд поверхности были рассчитаны по модели Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ). Полученные модифицированные адсорбенты были использованы для удаления ионов цезия из водного раствора. В результате выяснилось, что химически модифицированный активированный уголь на основе сосновых шишек имел лучшие свойства поверхности, чем необработанный уголь. Площадь поверхности по БЭТ и спектры рентгеновской дифракции (XRD) показали, что площадь поверхности увеличилась, а кристалличность целлюлозы снижена. Адсорбция цезия химически модифицированным активированным адсорбентом была значительно выше, чем необработанным адсорбентом. Были также проведены исследования десорбции для оценки механизма адсорбции. Были проведены эксперименты по проверке эффективности сорбентов для удаления цезия из водной среды. Установлено, что адсорбционная емкость цезия (q<sub>e</sub>, мг/г) сырой сосновой шишки

составляет 1.46 мг/г, в то же время при модификации смесью толуол-этанол адсорбционная емкость по цезию оказалась равной 1.83 мг/г. На основании этих результатов можно сказать, что модификация толуол-этанола улучшила адсорбционную способность адсорбента.

В производственной практике эксперименты по десорбции цезия имеют кардинальные значения для определения механизма процесса сорбции и его применимости. Десорбционные характеристики сорбента можно оценить, извлекая адсорбированные ионы металлов различными растворителями. Если адсорбированный ион металла может быть десорбирован водой, считается, что присоединение иона металла к адсорбенту осуществляется слабыми связями (физическими связями). Если сильное основание, такое как гидроксид калия (KOH) или NaOH, может десорбировать ион металла, то присоединение металла осуществляется ионным обменом. Если раствор уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH) может десорбировать металл, то биосорбция металла происходит путем хемосорбции. Были проведены эксперименты по периодической десорбции. Процентное содержание ионов цезия, десорбированных из необработанного и обработанного толуол-этанолом адсорбента, сравнивается для всех пяти использованных десорбирующих агентов [NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH и H<sub>2</sub>O]. Сравнения показали, что растворы KOH и NaOH десорбировали самый высокий процент цезия в обоих образцах. Этот механизм объясняет наибольшую долю цезия, десорбированного обоими образцами на основе шишек сосны.

Десорбция цезия KOH и NaOH имела самый высокий процент в сыром ПХФ (87.2%), (56.8%), чем ПХФ, обработанный толуол-этанолом (63.6%), (36.1%) соответственно. Изменения свойств поверхности наблюдали после модификации поверхности экстракцией растворителем. Было обнаружено, что значения отрицательного заряда поверхности, уменьшаются после экстракции растворителем, что указывает на то, что растительные пигменты и экстрактивные вещества были удалены во время модификации, что привело к открытию поровых пространств и экстракции органических компонентов, несущих органические функциональные группы. Модели БЭТа, Ленгмюра подтвердили увеличение площади поверхности при модификации. Установленный XRD-спектрограф исходного и модифицированного адсорбента показал, что модификация сосновой шишки смесью толуола и этанола существенно снижает кристаллизацию целлюлозы. Выявлена адсорбция цезия с использованием как сырого, так и модифицированного адсорбента, и результаты показали, что модифицированный образец удалил из раствора больше ионов цезия, чем необработанный образец. Следовательно, установлено, что модификация толуол-этанолом увеличивает адсорбцию цезия. Исследования десорбции показали, что на катионный обмен приходится большой процент механизма связывания цезия.

#### ***Обесцвечивание водных растворов металлсодержащих красителей с помощью сосновой шишки***

В исследованиях [79] изучены способности удаления металлсодержащих красителей на основе сосновой шишки (СШ) из водных сред.

Желтый 2R (LY2R) использовали в качестве модельного металлсодержащего красителя. Исследовано влияние различных параметров, таких как pH, дозировка и размер адсорбента, концентрация красителя, температура, время контакта и ионная сила на адсорбцию красителя. Данные равновесия были хорошо представлены моделью изотермы Ленгмюра. Максимальная адсорбционная способность СШ для LY2R была определена в количестве 41.15 мг/г. Кинетика адсорбции соответствовала псевдодвторому порядку. Термодинамические испытания показали, что адсорбция была самопроизвольной и проходила в эндотермическом процессе. Соответственно, СШ можно использовать в качестве многообещающей альтернативы адсорбентам для удаления красителя из водных растворов.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности использования натуральной сосновой шишки (СШ) в качестве адсорбента из-за его низкой стоимости, высокой эффективности и доступности для снятия с образца металлсодержащего красителя Lanazol Yellow 2R (LY2R) из водных растворов и влияние различных рабочих параметров на удаление красителя. Равновесие получено в результате кинетических и термодинамических параметров из приложений различных математических моделей. Данные о равновесии хорошо согласуются с моделью изотермы Ленгмюра. Адсорбционная способность монослоя СШ было равно 41.15 мг/г. Кинетические данные лучше всего описаны моделью псевдодвторого порядка. Термодинамические параметры указывали на то, что эта адсорбционная система была самопроизвольной и эндотермической. По результатам анализа видно, что СШ является экологически чистым и дешевым адсорбентом и может быть подходящей альтернативой по удалению LY2R из водной среды.

### Удаление свободного цианида из водных растворов

В работе [80] изучали удаление свободного цианида из водных растворов адсорбцией с адсорбентами на основе сосновой шишки (СШ). В результате проведения экспериментов было определено, что химический состав СШ составляет 48.91% С, 6.12% Н, 0.5% N и 44.47% О. Площадь поверхности, общий объем пор и средний диаметр пор образца были определены по модели БЭТа и как 0.657 м<sup>2</sup>/г, 0.020114 см<sup>3</sup>/г и 122.41 нм соответственно. Изотерма адсорбции N<sub>2</sub> напоминала тип стандартной изотермы адсорбции III, предложенные ИЮПАК. Анализ SEM-WDX показывает, что СШ представляет собой адсорбент на основе углерода, а анализ FTIR подтвердил наличие кислой и щелочной поверхности функциональной группы на его поверхности. Равновесные исследования показали, что нагрузочная способность СШ в сторону CN<sup>-</sup> увеличивается с 1.16 до 6.64 мг/г, а процент удаления снижается с 87.5 до 25% за счет увеличения начального концентрации от 26 до 531 мг/л. Равновесие и кинетические данные лучше всего моделируются изотермой Редлиха-Петерсона и кинетическими моделями псевдвторого порядка соответственно. Основные поверхностные функциональные группы играют основную роль в адсорбции CN<sup>-</sup> на СШ и этап, ограничивающий скорость, был определен как пленочная диффузия. Исследование показало, что СШ может быть эффективным и экономически целесообразным биосорбентом для удаления CN<sup>-</sup>.

### Вывод

Таким образом, выполненный литературный обзор показал, что сосновые шишки являются альтернативной сырьевой базой для получения адсорбентов, которые применяются для очистки сточных вод с разным составом. Результаты обзора свидетельствуют, что сосновая шишка – экологически чистый и дешевый адсорбент.

### Список литературы

1. Шарков В.И., Куйбина Н.И., Соловьева Ю.П., Павлова Т.А. Количественный химический анализ растительного сырья. М., 1976. 72 с.
2. Мирсалимова С.Р., Салиханова Д.С., Карабаева М.И. Изучение свойств и методов активации углеродсодержащего сырья (обзор) // *Universum: технические науки*. 2021. №4 (85). С. 24–26.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 310 с.
4. Tian A., Xiaojun J., Qingyu L. Novel adsorbents based upon carboxylic acid-modified *Phyllostachys pubescens* powder: preparation, characterization and application for adsorbing lead (II) from aqueous solution // *Sep. Sci. Technol.* 2020. Vol. 55. Pp. 1249–1259.
5. Kaur M., Kumari S., Sharma P. Removal of Pb (II) from aqueous solution using nanoadsorbent of *Oryza sativa* husk: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies // *Biotechnol. Rep.* 2019. Vol. 25. e00410. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00410.
6. Adewuyi A., Pereira F.V. Underutilized *Luffa cylindrica* sponge: A local bio-adsorbent for the removal of Pb (II) pollutant from water system // *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 2017. Vol. 6(2). P. 118.
7. Khoshsang H., Ghaffarinejad A. Rapid removal of lead (II) ions from aqueous solutions by saffron flower waste as a green biosorbent // *J. Environ. Chem. Engin.* 2018. Vol. 6(5). P. 6021.
8. Vieira R.M., Vilela P.B., Becegato V.A., Paulino A.T. Chitosanbased hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions accommodated in aqueous solutions // *J. Environ. Chem. Engin.* 2018. Vol. 6. P. 2713.
9. Bowman N., Patel D., Sanchez A.X.U.W., Alsaffar A., Tiquia-Arashiro S.M. Lead absorption mechanisms in bacteria as strategies for lead bioremediation // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2018. Vol. 102. P. 2391.
10. Chanthapon N., Sarkar S., Kidkhunthod P., Padungthon S. Lead removal by a reusable gel cation exchange resin containing nanoscale zero valent iron // *J. Chem. Engin.* 2018. Vol. 331. P. 545.
11. Ashrafi M., Bagherian G., Chamjangali M.A., Goudarzi N., Amin A.H. Simultaneous removal of Pb<sup>2+</sup> and methylene blue from aqueous solution by a new carboxylic acid functionalized walnut shell: Optimization by multivariate method // *Mater. Res. Express.* 2018. Vol. 5. 056103. DOI: 10.1088/2053-1591/aac0c3.
12. Ashrafi M., Borzuie H., Bagherian G., Chamjangali M.A., Nikoofard H. Artificial neural network and multiple linear regression for modeling sorption of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions onto modified walnut shell // *Sep. Sci. Technol.* 2020. Vol. 55. P. 222.
13. Altundoğan H.S., Topdemir A., Çakmak M., Bahar N. Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. Vol. 58. Pp. 219–225.
14. Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Yue Q.Y., Nguyen T.V. Applicability of agricultural waste and byproducts for adsorptive removal of heavy metals from wastewater // *Bioresour. Technol.* 2013. Vol. 148. P. 574.
15. Chen B., Liu Y., Chen S., Zhao X., Meng X., Pan X. Magnetically recoverable cross-linked polyethylenimine as a novel adsorbent for removal of anionic dyes with different structures from aqueous solution // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. Vol. 67. P. 191.

16. Kyzas G.Z., Siafaka P.I., Pavlidou E.G., Chrissafis K.J., Bikiaris D.N. Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures // *Chem. Engin. J.* 2015. Vol. 259. P. 438.
17. Ghadamali B., Elham N., Mansour C., Motahare A. Removal of lead ions from aqueous solutions using functionalized pine cone powder // *Journal of the Iranian Chemical Society.* 2021. Vol. 18. Pp. 2369–2379. DOI: 10.1007/s13738-021-02196-x.
18. Kumar N.S., Asif M., Al-Hazzaa M.I. Adsorptive removal of phenolic compounds from aqueous solutions using pine cone biomass: kinetics and equilibrium studies // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2018. Vol. 25(22). Pp. 21949–21960. DOI: 10.1007/s11356-018-2315-5.
19. Ramavandi B. Treatment of water turbidity and bacteria by using a coagulant extracted from *Plantago ovata* // *Water Resour. Ind.* 2014. Vol. 6. Pp. 36–50. DOI: 10.1016/j.wri.2014.07.001.
20. Mallevialle J., Bruchet A., Fiessinger F. How Safe Are Organic Polymers in Water Treatment? // *Journal American Water Works Association.* 1984. Vol. 76. Pp. 87–93. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1984.tb05354.x.
21. Ndabigengesere A., Narasiah K.S., Talbot B.G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera* // *Water Res.* 1995. Vol. 29. Pp. 703–710.
22. Raghuwanshi P.K., Mandloi M., Sharma A.J., Malviya H.S., Chaudhari S. Improving filtrate quality using agrobased materials as coagulant aid // *Water Qual. Res. J. Can.* 2002. Vol. 37. Pp. 745–756.
23. Diaz F.C., Rincon N., Escorihuela A., Fernandez N., Chacin E. A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indogeneous to Venezuela // *Process Biochem.* 1999. Vol. 35. Pp. 391–395.
24. Sciban M., Klasnja M., Antov M., Skrbic B. Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100. Pp. 6639–6643.
25. Hussain S., Ghouri A.S., Ahmad A. Pine cone extract as natural coagulant for purification of turbid water // *Heliyon.* 2019. Vol. 5. e01500. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01500.
26. Ayoob S., Gupta A.K. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects // *Crit. Rev. Environ Sci. Technol.* 2006. Vol. 36. Pp. 433–487. DOI: 10.1080/10643380600678112.
27. Ghosh A., Mukherjee K., Ghosh S.K., Saha B. Sources and toxicity of fluoride in the environment // *Res. Chem. Intermed.* 2013. Vol. 39. Pp. 2881–2915. DOI: 10.1007/s11164-012-0841-1.
28. Jha S.K., Mishra V.K., Sharma D.K., Damodaran T. Fluoride in the environment and its metabolism in humans // *Reviews of environmental contamination and toxicology.* Springer, New York, 2011. Vol. 211. Pp. 121–142.
29. Meenakshi M.R.C. Fluoride in drinking water and its removal // *J. Hazard Mater.* 2006. Vol. 137. Pp. 456–463. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.024.
30. Cases A., Coll E. Dyslipidemia and the progression of renal disease in chronic renal failure patients // *Proc. Second Int. Conf. New Insights Progress Chronic Kidney Dis.* 2005. Vol. 68. Pp. 87–93. DOI: 10.1111/j.1523-1755.2005.09916.x.
31. National Research Council, Division on Earth and Life Studies, Board on Environmental Studies and Toxicology, Committee on Fluoride in Drinking Water. Fluoride in Drinking Water: A Scientific Review of EPA's Standards. National Academies Press, 2007. 530 p.
32. Singh P.P., Barjatiya M.K., Dhing S. Evidence suggesting that high intake of fluoride provokes nephrolithiasis in tribal populations // *Urol. Res.* 2001. Vol. 29. Pp. 238–244. DOI: 10.1007/s002400100192.
33. Li Y., Li X., Wei S. Effect of excessive fluoride intake on mental work capacity of children and a preliminary study of its mechanism // *J. West China Univ. Med. Sci.* 1994. Vol. 25. Pp. 188–191.
34. Mullenix P.J., Denbesten P.K., Schunior A., Kernan W.J. Neurotoxicity of sodium fluoride in rats // *Neurotoxicol Teratol.* 1995. Vol. 17. Pp. 169–177. DOI: 10.1016/0892-0362(94)00070-T.
35. Susheela A.K., Toteja G. Prevention & control of fluorosis & linked disorders: developments in the twenty-first Century reaching out to patients in the community & hospital settings for recovery // *Indian J. Med. Res.* 2018. Vol. 148. P. 539.
36. Gupta I.P., Das T.K., Susheela A.K. Fluoride as a possible aetiological factor in non-ulcer dyspepsia // *J. Gastroenterol Hepatol.* 1992. Vol. 7. Pp. 355–359. DOI: 10.1111/j.1440-1746.1992.tb00996.x.
37. Jagtap S., Yenkie M.K., Labhsetwar N., Rayalu S. Fluoride in drinking water and defluoridation of water // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. Pp. 2454–2466. DOI: 10.1021/cr2002855.
38. Alagumuthu G., Rajan M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 158. Pp. 451–457. DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.017.
39. Araga R., Soni S., Sharma C.S. Fluoride adsorption from aqueous solution using activated carbon obtained from KOH treated jamun (*Syzygium cumini*) seed // *J. Environ Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. Pp. 5608–5616. DOI: 10.1016/j.jece.2017.10.023.
40. Delgadillo-Velasco L., Hernández-Montoya V., Cervantes F.J. Bone char with antibacterial properties for fluoride removal: preparation, characterization and water treatment // *J. Environ Manage.* 2017. Vol. 201. Pp. 277–285. DOI: 10.1016/j.jenvm.2017.06.038.
41. Ravulapalli S., Kunta R. Defluoridation studies using active carbon derived from the barks of *Ficus racemosa* plant // *J. Fluor. Chem.* 2017. Vol. 193. Pp. 58–66. DOI: 10.1016/j.jfuc.2016.11.013.
42. Sivasankar V., Rajkumar S., Muruges S., Darchen A. Influence of shaking or stirring dynamic methods in the defluoridation behavior of activated tamarind fruit shell carbon // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 197. Pp. 162–172. DOI: 10.1016/j.cej.2012.05.023.

43. Talat M. Effective removal of fluoride from water by coconut husk activated carbon in fixed bed column: experimental and breakthrough curves analysis // *Groundw Sustain Dev*. 2018. Vol. 7. Pp. 48–55. DOI: 10.1016/j.gsd.2018.03.001.
44. Thakur R.S., Katoch S.S., Modi A. Assessment of pine cone derived activated carbon as an adsorbent in defluoridation // *SN Applied Sciences*. 2020. Vol. 2(8). 1407. DOI: 10.1007/s42452-020-03207-x.
45. Ali H.A., Algon A.A.A., Chyad S.S., Al-Mulla E.A. Perilipin-1 level as risk marker of insulin resistance in morbidly obese patients // *Nano Biomed. Eng J*. 2017. Vol. 9(4). Pp. 285–290.
46. Chyad T.F., Al-Hamadani R.F.C., Hammood Z.A., Ali G.A. Removal of Zinc (II) ions from industrial wastewater by adsorption on to activated carbon produced from pine cone // *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 80. Pp. 2706–2711. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.07.016.
47. Naghipour D., Amouei A., Taher Ghasemi K., Taghavi K. Removal of metoprolol from aqueous solutions by the activated carbon prepared from pine cones // *Environmental Health Engineering and Management*. 2019. Vol. 6(2). Pp. 81–88. DOI: 10.15171/EHEM.2019.09.
48. Dawood S., Sen T.K., Phan C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic // *Bioresource Technology*. 2017. Vol. 246. Pp. 76–81. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.019.
49. Dawood S., Sen T.K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design // *Water Research*. 2012. Vol. 46. Pp. 1933–1946. DOI: 10.1016/j.watres.2012.01.009.
50. Какие страны испытывают недостаток пресной воды [Электронный ресурс]. URL: <https://magictemple.ru/kakie-strany-ispytyvajut-nedostatok-presnoj-vody/>.
51. Карабаева М.И., Мирсалимова С.Р., Салиханова Д.С. Получение активированных углей на основе растительного сырья // *Узбекский химический журнал*. 2021. №5. С. 50–55.
52. Karabayeva M.I. Study of properties and methods of carbon-containing raw material activation // *ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal*. 2020. Vol. 10. N11. Pp. 442–445.
53. Ofomaja A.E., Naidoo E.B., Modise S.J. Biosorption of copper(II) and lead(II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder // *Journal of Environmental Management*. 2010. Vol. 91. N8. Pp. 1674–1685.
54. Amar M.B., Walha K., Salvadó V. Valorisation of Pine Cone as an Efficient Biosorbent for the Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Cr(VI) // *Adsorption Science and Technology*. 2021. 6678530. DOI: 10.1155/2021/6678530.
55. Geçgel Ü., Kolanclar H. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R on activated carbon prepared from a pine cone // *Natural Product Research*. 2012. Vol. 26. Pp. 659–664.
56. Kaya N., Uzun Z.Y. Investigation of effectiveness of pine cone biochar activated with KOH for methyl orange adsorption and CO<sub>2</sub> capture // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. Vol. 11. Pp. 1067–1083.
57. Zhang X., Zhang S., Yang H. Effects of hydrofluoric acid pre-deashing of rice husk on physicochemical properties and CO<sub>2</sub> adsorption performance of nitrogen-enriched biochar // *Energy*. 2015. Vol. 91. Pp. 903–910. DOI: 10.1016/j.energy.2015.08.028.
58. Manyà J.J., González B., Azuara M., Arner G. Ultramicroporous adsorbents prepared from vine shoots-derived biochar with high CO<sub>2</sub> uptake and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity // *Chem. Eng. J*. 2018. Vol. 345. Pp. 631–639. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.092.
59. Matabosch Coromina H., Walsh D., Mokaya R. Biomass-derived activated carbon with simultaneously enhanced CO<sub>2</sub> uptake for both pre and post combustion capture applications // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4. Pp. 280–289. DOI: 10.1039/C5TA09202G.
60. Li D., Ma T., Zhang R. Preparation of porous carbons with high low-pressure CO<sub>2</sub> uptake by KOH activation of rice husk char // *Fuel*. 2015. Vol. 139. Pp. 68–70. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.027.
61. Vargas D.P., Giraldo L., Silvestre-Albero J., Moreno-Piraján J.C. CO<sub>2</sub> adsorption on binderless activated carbon monoliths // *Adsorption*. 2011. Vol. 17. Pp. 497–504. DOI: 10.1007/s10450-010-9309-z.
62. Serafin J., Narkiewicz U., Morawski A.W. Highly microporous activated carbons from biomass for CO<sub>2</sub> capture and effective micropores at different conditions // *J. CO<sub>2</sub> Util*. 2017. Vol. 18. Pp. 73–79. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.01.006.
63. Deng S., Wei H., Chen T. et al. Superior CO<sub>2</sub> adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures // *Chem. Eng. J*. 2014. Vol. 253. Pp. 46–54. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.115.
64. Creamer A.E., Gao B., Zhang M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood // *Chem. Eng. J*. 2014. Vol. 249. Pp. 174–179. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.105.
65. Tan X., Liu S., Liu Y. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage // *Bioresour Technol*. 2017. Vol. 227. Pp. 359–372. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.12.083.
66. Chen J., Shi X., Zhan Y. Construction of horizontal stratum landform-like composite foams and their methyl orange adsorption capacity // *Appl. Surf. Sci*. 2017. Vol. 397. Pp. 133–143. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.211.
67. Gao M., Ma Q., Lin Q. Combined modification of fly ash with Ca(OH)<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> and its adsorption of methyl orange // *Appl. Surf. Sci*. 2015. Vol. 359. Pp. 323–330. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.10.135.
68. Martini B.K., Daniel T.G., Corazza M.Z., de Carvalho A.E. Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization // *J. Environ Chem. Eng*. 2018. Vol. 6. Pp. 6669–6679. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.013.
69. Yakout S., Hassan M., El-Zaidy M. Kinetic study of methyl orange adsorption on activated carbon derived from pine (*pinus strobus*) sawdust // *Bioresources*. 2020. Vol. 14. Pp. 4560–4574.

70. León G., García F., Miguel B., Bayo J. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of methyl orange removal by adsorption onto granular activated carbon // *Desalin Water Treat.* 2016. Vol. 57(36). Pp. 17104–17117. DOI: 10.1080/19443994.2015.1072063.
71. Guo J., Lua A.C. Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH impregnation // *Microporous and mesoporous materials.* 1999. Vol. 32. N1-2. Pp. 111–117.
72. Hayashi J. et al. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: preparation and characterization // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2002. Vol. 55. Pp. 63–68.
73. Nowicki P., Pietrzak R. Carbonaceous adsorbents prepared by physical activation of pine sawdust and their application for removal of NO<sub>2</sub> in dry and wet conditions // *Bioresource technology.* 2010. Vol. 101. Pp. 5802–5807.
74. Adinata D., Daud W.M.A.W., Aroua M.K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *Bioresource technology.* 2007. Vol. 98. Pp. 145–149.
75. Guo Y., Rockstraw D.A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation // *Bioresource Technology.* 2007. Vol. 98. Pp. 1513–1521.
76. Ichcho S. et al. Influence of the experimental conditions on porosity and structure of adsorbents elaborated from Moroccan oil shale of Timahdit by chemical activation // *Journal of hazardous materials.* 2005. Vol. 118. Pp. 45–51.
77. Karim M.M., Das A.K., Lee S.H. Treatment of colored effluent of the textile industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons // *Analytica chimica acta.* 2006. Vol. 576. Pp. 37–42.
78. Naidoo E.B., Pholosi A., Ofomaja A.E. Adsorption of radiocesium from aqueous solution using chemically modified pine cone powder // *Pure and Applied Chemistry.* 2013. Vol. 85. Pp. 2209–2215.
79. Deniz F. Color removal from aqueous solutions of metal-containing dye using pine cone // *Desalination and Water Treatment.* 2013. Vol. 51. Pp. 4573–4581.
80. Behnamfard A., Alaei R., Chegni K., Veglio F. Removal of free cyanide from aqueous solutions by pine cone scale (PCS) // *Desalination and Water Treatment.* 2019. Vol. 153. Pp. 121–129.

*Поступила в редакцию 28 декабря 2022 г.*

*После переработки 10 апреля 2023 г.*

*Принята к публикации 15 мая 2023 г.*

**Для цитирования:** Карабаева М.И., Мирсалимова С.Р., Салиханова Д.С., Убайдуллаева Н.Н. Адсорбционная очистка воды адсорбентами на основе растительного сырья // *Химия растительного сырья.* 2023. №3. С. 47–62. DOI: 10.14258/jcprm.20230312428.

*Karabayeva M.I.<sup>1\*</sup>, Mirsalimova S.R.<sup>1</sup>, Salikhanova D.S.<sup>2</sup>, Ubaydullayeva N.N.<sup>3</sup> ADSORPTION WATER TREATMENT WITH ADSORBENTS BASED ON VEGETABLE RAW MATERIALS*

<sup>1</sup> *Fergana Polytechnic Institute, st. Ferganskaya, 86, Fergana, 150107 (Uzbekistan),  
e-mail: muslimaxon1990@mail.ru*

<sup>2</sup> *Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
st. M. Ulugbeka, 77a, Tashkent, 100170 (Uzbekistan)*

<sup>3</sup> *Namangan State University, st. Uychinska, 316, Namangan, Namangan region, 716019 (Uzbekistan)*

Currently, the world of environmental protection through the disposal of industrial waste and their rational processing is one of the main problems at the global level, aimed at improving the well-being of the population. However, the rapid development of industrial enterprises is accompanied by the formation of a significant amount of various wastes, including wastewater. Wastewater treatment from various pollutants is important from an environmental and economic point of view. At the same time, the accumulation of plant waste is an unimportant problem. One of the solutions to this problem is the production of environmentally friendly adsorbents based on plant materials. Recent years The recovery of biomass and waste biomass in the last decade has attracted the attention of an increasing number of scientists. Activated carbon (AC), used to remove organic micro-pollutants in the world's wastewater treatment plants, is usually produced from non-renewable resources such as peat, lignite, coal, anthracite, wood materials, waste paper, leather industry and animal products that needs to be transported over long distances. The use of biomass as feedstock can be beneficial in terms of sustainability. The review is devoted to the analysis of publications in this field in recent years. The main areas of application of adsorbents based on pine cones are considered. Examples of the implementation of the production of an adsorbent based on plant wastes and their use for water purification from various chemicals are given.

*Keywords:* activated carbon, biosorbent, activation, lead, turbidity, fluorine, zinc, metoprolol.

\* Corresponding author.

## References

1. Sharkov V.I., Kuybina N.I., Solov'yeva Yu.P., Pavlova T.A. *Kolichestvennyy khimicheskiy analiz rastitel'nogo syr'ya*. [Quantitative chemical analysis of plant raw materials]. Moscow, 1976, 72 p. (in Russ.).
2. Mirsalimova S.R., Salikhanova D.S., Karabayeva M.I. *Universum: tekhnicheskiye nauki*, 2021, no. 4 (85), pp. 24–26. (in Russ.).
3. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 310 p. (in Russ.).
4. Tian A., Xiaojun J., Qingyu L. *Sep. Sci. Technol.*, 2020, vol. 55, pp. 1249–1259.
5. Kaur M., Kumari S., Sharma P. *Biotechnol. Rep.*, 2019, vol. 25, e00410. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00410.
6. Adewuyi A., Pereira F.V. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, 2017, vol. 6(2), p. 118.
7. Khoshsang H., Ghaffarinejad A. *J. Environ. Chem. Engin.*, 2018, vol. 6(5), p. 6021.
8. Vieira R.M., Vilela P.B., Becegato V.A., Paulino A.T. *J. Environ. Chem. Engin.*, 2018, vol. 6, p. 2713.
9. Bowman N., Patel D., Sanchez A.X.U.W., Alsaffar A., Tiquia-Arashiro S.M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2018, vol. 102, p. 2391.
10. Chanthapon N., Sarkar S., Kidkhunthod P., Padungthon S. *J. Chem. Engin.*, 2018, vol. 331, p. 545.
11. Ashrafi M., Bagherian G., Chamjangali M.A., Goudarzi N., Amin A.H. *Mater. Res. Express.*, 2018, vol. 5, 056103. DOI: 10.1088/2053-1591/aac0c3.
12. Ashrafi M., Borzuei H., Bagherian G., Chamjangali M.A., Nikoofard H. *Sep. Sci. Technol.*, 2020, vol. 55, p. 222.
13. Altundoğan H.S., Topdemir A., Çakmak M., Bahar N. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, vol. 58, pp. 219–225.
14. Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Yue Q.Y., Nguyen T.V. *Bioresour. Technol.*, 2013, vol. 148, p. 574.
15. Chen B., Liu Y., Chen S., Zhao X., Meng X., Pan X. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, vol. 67, p. 191.
16. Kyzas G.Z., Siafaka P.I., Pavlidou E.G., Chrissafis K.J., Bikiaris D.N. *Chem. Engin. J.*, 2015, vol. 259, p. 438.
17. Ghadamali B., Elham N., Mansour C., Motahare A. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2021, vol. 18, pp. 2369–2379. DOI: 10.1007/s13738-021-02196-x.
18. Kumar N.S., Asif M., Al-Hazzaa M.I. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2018, vol. 25(22), pp. 21949–21960. DOI: 10.1007/s11356-018-2315-5.
19. Ramavandi B. *Water Resour. Ind.*, 2014, vol. 6, pp. 36–50. DOI: 10.1016/j.wri.2014.07.001.
20. Mallevialle J., Bruchet A., Fiessinger F. *Journal American Water Works Association*, 1984, vol. 76, pp. 87–93. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1984.tb05354.x.
21. Ndabigengesere A., Narasiah K.S., Talbot B.G. *Water Res.*, 1995, vol. 29, pp. 703–710.
22. Raghuwanshi P.K., Mandloi M., Sharma A.J., Malviya H.S., Chaudhari S. *Water Qual. Res. J. Can.*, 2002, vol. 37, pp. 745–756.
23. Diaz F.C., Rincon N., Escorihuela A., Fernandez N., Chacin E. *Process Biochem.*, 1999, vol. 35, pp. 391–395.
24. Sciban M., Klasnja M., Antov M., Skrbic B. *Bioresour. Technol.*, 2009, vol. 100, pp. 6639–6643.
25. Hussain S., Ghouri A.S., Ahmad A. *Heliyon*, 2019, vol. 5, e01500. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01500.
26. Ayoob S., Gupta A.K. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 36, pp. 433–487. DOI: 10.1080/10643380600678112.
27. Ghosh A., Mukherjee K., Ghosh S.K., Saha B. *Res. Chem. Intermed.*, 2013, vol. 39, pp. 2881–2915. DOI: 10.1007/s11164-012-0841-1.
28. Jha S.K., Mishra V.K., Sharma D.K., Damodaran T. *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer, New York, 2011, vol. 211, pp. 121–142.
29. Meenakshi M.R.C. *J. Hazard Mater.*, 2006, vol. 137, pp. 456–463. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.024.
30. Cases A., Coll E. *Proc. Second Int. Conf. New Insights Progress Chronic Kidney Dis.*, 2005, vol. 68, pp. 87–93. DOI: 10.1111/j.1523-1755.2005.09916.x.
31. *National Research Council, Division on Earth and Life Studies, Board on Environmental Studies and Toxicology, Committee on Fluoride in Drinking Water. Fluoride in Drinking Water: A Scientific Review of EPA's Standards*. National Academies Press, 2007, 530 p.
32. Singh P.P., Barjatiya M.K., Dhing S. *Urol. Res.*, 2001, vol. 29, pp. 238–244. DOI: 10.1007/s002400100192.
33. Li Y., Li X., Wei S. *J. West China Univ. Med. Sci.*, 1994, vol. 25, pp. 188–191.
34. Mullenix P.J., Denbesten P.K., Schunior A., Kernan W.J. *Neurotoxicol Teratol.*, 1995, vol. 17, pp. 169–177. DOI: 10.1016/0892-0362(94)00070-T.
35. Susheela A.K., Toteja G. *Indian J. Med. Res.*, 2018, vol. 148, p. 539.
36. Gupta I.P., Das T.K., Susheela A.K. *J. Gastroenterol Hepatol.*, 1992, vol. 7, pp. 355–359. DOI: 10.1111/j.1440-1746.1992.tb00996.x.
37. Jagtap S., Yenkie M.K., Labhsetwar N., Rayalu S. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 2454–2466. DOI: 10.1021/cr2002855.
38. Alagumuthu G., Rajan M. *Chem. Eng. J.*, 2010, vol. 158, pp. 451–457. DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.017.
39. Araga R., Soni S., Sharma C.S. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, pp. 5608–5616. DOI: 10.1016/j.jece.2017.10.023.
40. Delgadillo-Velasco L., Hernández-Montoya V., Cervantes F.J. *J. Environ. Manage.*, 2017, vol. 201, pp. 277–285. DOI: 10.1016/j.jenvm.2017.06.038.
41. Ravulapalli S., Kunta R. *J. Fluor. Chem.*, 2017, vol. 193, pp. 58–66. DOI: 10.1016/j.jfuc.2016.11.013.

42. Sivasankar V., Rajkumar S., Murugesh S., Darchen A. *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 197, pp. 162–172. DOI: 10.1016/j.cej.2012.05.023.
43. Talat M. *Groundw Sustain Dev.*, 2018, vol. 7, pp. 48–55. DOI: 10.1016/j.gsd.2018.03.001.
44. Thakur R.S., Katoch S.S., Modi A. *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2(8), 1407. DOI: 10.1007/s42452-020-03207-x.
45. Ali H.A., Algon A.A.A., Chyad S.S., Al-Mulla E.A. *Nano Biomed. Eng J.*, 2017, vol. 9(4), pp. 285–290.
46. Chyad T.F., Al-Hamadani R.F.C., Hammood Z.A., Ali G.A. *Materials Today: Proceedings*, 2023, vol. 80, pp. 2706–2711. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.07.016.
47. Naghipour D., Amouei A., Taher Ghasemi K., Taghavi K. *Environmental Health Engineering and Management*, 2019, vol. 6(2), pp. 81–88. DOI: 10.15171/EHEM.2019.09.
48. Dawood S., Sen T.K., Phan C. *Bioresource Technology*, 2017, vol. 246, pp. 76–81. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.019.
49. Dawood S., Sen T.K. *Water Research*, 2012, vol. 46, pp. 1933–1946. DOI: 10.1016/j.watres.2012.01.009.
50. *Kakiye strany ispytyvayut nedostatok presnoj vody* [Which countries are experiencing a lack of fresh water]. URL: <https://magictemple.ru/kakie-strany-ispytyvajut-nedostatok-presnoj-vody/>. (in Russ.).
51. Karabayeva M.I., Mirsalimova S.R., Salikhanova D.S. *Uzbekskiy khimicheskiy zhurnal*, 2021, no. 5, pp. 50–55. (in Russ.).
52. Karabayeva M.I. *ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal*, 2020, vol. 10, no. 11, pp. 442–445.
53. Ofomaja A.E., Naidoo E.B., Modise S.J. *Journal of Environmental Management*, 2010, vol. 91, no. 8, pp. 1674–1685.
54. Amar M.B., Walha K., Salvadó V. *Adsorption Science and Technology*, 2021, 6678530. DOI: 10.1155/2021/6678530.
55. Geçgel Ü., Kolanclar H. *Natural Product Research*, 2012, vol. 26, pp. 659–664.
56. Kaya N., Uzun Z.Y. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, vol. 11, pp. 1067–1083.
57. Zhang X., Zhang S., Yang H. *Energy*, 2015, vol. 91, pp. 903–910. DOI: 10.1016/j.energy.2015.08.028.
58. Manyà J.J., González B., Azuara M., Arner G. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 345, pp. 631–639. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.092.
59. Matabosch Coromina H., Walsh D., Mokaya R. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 280–289. DOI: 10.1039/C5TA09202G.
60. Li D., Ma T., Zhang R. *Fuel*, 2015, vol. 139, pp. 68–70. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.027.
61. Vargas D.P., Giraldo L., Silvestre-Albero J., Moreno-Piraján J.C. *Adsorption*, 2011, vol. 17, pp. 497–504. DOI: 10.1007/s10450-010-9309-z.
62. Serafin J., Narkiewicz U., Morawski A.W. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2017, vol. 18, pp. 73–79. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.01.006.
63. Deng S., Wei H., Chen T. et al. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 253, pp. 46–54. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.115.
64. Creamer A.E., Gao B., Zhang M. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 249, pp. 174–179. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.105.
65. Tan X., Liu S., Liu Y. *Bioresour Technol.*, 2017, vol. 227, pp. 359–372. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.12.083.
66. Chen J., Shi X., Zhan Y. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 397, pp. 133–143. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.211.
67. Gao M., Ma Q., Lin Q. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, vol. 359, pp. 323–330. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.10.135.
68. Martini B.K., Daniel T.G., Corazza M.Z., de Carvalho A.E. *J. Environ Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, pp. 6669–6679. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.013.
69. Yakout S., Hassan M., El-Zaidy M. *Bioresources*, 2020, vol. 14, pp. 4560–4574.
70. León G., García F., Miguel B., Bayo J. *Desalin Water Treat.*, 2016, vol. 57(36), pp. 17104–17117. DOI: 10.1080/19443994.2015.1072063.
71. Guo J., Lua A.C. *Microporous and mesoporous materials*, 1999, vol. 32, no. 1-2, pp. 111–117.
72. Hayashi J. et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, vol. 55, pp. 63–68.
73. Nowicki P., Pietrzak R. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101, pp. 5802–5807.
74. Adinata D., Daud W.M.A.W., Aroua M.K. *Bioresource technology*, 2007, vol. 98, pp. 145–149.
75. Guo Y., Rockstraw D.A. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, pp. 1513–1521.
76. Ichcho S. et al. *Journal of hazardous materials*, 2005, vol. 118, pp. 45–51.
77. Karim M.M., Das A.K., Lee S.H. *Analytica chimica acta*, 2006, vol. 576, pp. 37–42.
78. Naidoo E.B., Pholosi A., Ofomaja A.E. *Pure and Applied Chemistry*, 2013, vol. 85, pp. 2209–2215.
79. Deniz F. *Desalination and Water Treatment*. 2013, vol. 51, pp. 4573–4581.
80. Behnamfard A., Alaei R., Chegini K., Veglio F. *Desalination and Water Treatment*, 2019, vol. 153, pp. 121–129.

Received December 28, 2022

Revised April 10, 2023

Accepted May 15, 2023

**For citing:** Karabayeva M.I., Mirsalimova S.R., Salikhanova D.S., Ubaydullayeva N.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 3, pp. 47–62. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230312428.