

Оригинальная статья / Original article

УДК 628.164

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-213-222>

Исследования по использованию лузги гречихи для умягчения воды

© В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, А.В. Куталова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
г. Барнаул, Российская Федерация

Резюме: Представлен краткий обзор научной литературы по основным направлениям исследований в области сорбционного умягчения воды. Рассмотрены наиболее часто применяемые для этих целей материалы как минерального, так и органического происхождения. Отмечено, что перспективным сырьем для производства сорбентов являются различные природные материалы, а также отходы деревообработки и растениеводства. Поскольку в нативном виде они имеют невысокую сорбционную способность, требуется их активация, которую возможно проводить различными методами. Авторами проведены исследования по изучению сорбции солей жесткости (кальция и магния) из водных растворов в статических условиях на нативной и химически модифицированной лузге гречихи в диапазоне концентраций от 2 до 40 мг-экв/дм³. В качестве модификаторов использована соляная и ортофосфорная кислоты, а также гидроксид натрия. Изучение кинетики сорбции показало, что равновесие в системе достигается достаточно быстро – в течение 5 мин от начала сорбции. Также изучена возможность максимального извлечения жесткости из водных растворов. Установлено, что лучшие сорбционные свойства относительно солей жесткости проявляет лузга гречихи, модифицированная гидроксидом натрия, максимальное значение сорбционной емкости для которой составляет 2,4 мг-экв/дм³. Вместе с тем отмечено, что химическая модификация незначительно увеличивает сорбционную емкость лузги: для нативной она составила 2,0 мг-экв/дм³. Для всех типов полученных материалов построены изотермы сорбции жесткости в диапазоне исследуемых концентраций и отмечено, что данные изотермы относятся к типу S4 по классификации Гильса. Проведена математическая обработка по моделям сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Дубинина – Радушкевича. Выявлено, что процесс сорбции катионов кальция и магния с наибольшей вероятностью описывается уравнением Фрейндлиха.

Ключевые слова: умягчение воды, сорбция, сорбционная емкость, лузга гречихи

Информация о статье: Дата поступления 3 февраля 2020 г.; дата принятия к печати 29 мая 2020 г.; дата онлайн-размещения 30 июня 2020 г.

Для цитирования: Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Куталова А.В. Исследования по использованию лузги гречихи для умягчения воды. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. N 2. С. 213–222. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-213-222>

Study of buckwheat husk application for water demineralisation

Vladimir A. Somin, Larisa F. Komarova, Anastasiya V. Kutalova

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russian Federation

Abstract: In the present paper, a brief review of the scientific literature on the main research directions in the field of sorption filters used for water demineralisation is presented. Materials used for these purposes, both of mineral and organic origin, are considered. Various natural materials, including waste products from wood processing and agriculture, are promising raw materials for the production of sorbents. Since these materials are typically characterised by low sorption ability in their raw form, additional activation processes are required. In this connection, research was conducted by the authors on the sorption of hardness salts (calcium and magnesium) from aqueous solutions in static conditions using raw and chemically modified buckwheat husk in a concentration range from 2 to 40 mEq/dm³. Hydrochloric and phosphoric acids, as well as sodium hydroxide, were used as modifiers. A study of the sorption kinetics demonstrated that the system achieves equilibrium within 5 min from the start of sorption. Additionally, the possibility of maximum demineralisation of

aqueous solutions was studied. The best sorption properties with respect to hardness salts were demonstrated by buckwheat husks modified by sodium hydroxide, which had a maximum sorption capacity of 2.4 mEq/dm³ as compared to 2.0 mEq/dm³ for raw husks. For all types of obtained materials, mineral sorption isotherms were constructed in the range of studied concentrations. These isotherms were established to be of S4 type according to the Giles classification. Mathematical processing was carried out according to the sorption models of Langmuir, Freundlich, BET and Dubinin-Radushkevich. The sorption process for calcium and magnesium cations was revealed to be most accurately described by the Freundlich equation.

Keywords: water demineralisation, sorption, sorption capacity, buckwheat husk

Information about the article: Received February 3, 2020; accepted for publication May 29, 2020; available online June 30, 2020.

For citation: Somin VA, Komarova LF, Kutalova AV. Study of buckwheat husk application for water demineralisation. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(2):213–222. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-213-222>

ВВЕДЕНИЕ

Повышенная жесткость воды, обусловленная присутствием в ней значительного количества растворенных солей кальция и магния, является одной из актуальных проблем водопользования. Жесткость ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус, и приводит к возникновению желчекаменных и мочекаменных болезней. Норма физиологической полноценности солей жесткости по рекомендации ВОЗ составляет 1–4 мг-экв/дм³, а предельное содержание в питьевой воде, согласно СанПиН 2.1.4.1074-01, – 7 мг-экв/дм³.

Использование воды с повышенной жесткостью в промышленности приводит к образованию накипи на стенках нагревательных приборов (котлов, батарей и др.), что существенно ухудшает их теплотехнические характеристики. Кроме того, длительный контакт внутренних поверхностей оборудования и трубопроводов с жесткой водой уменьшает их внутреннее сечение из-за отложения солей жесткости.

Для удаления жесткости из воды применяют различные методы, которые используются самостоятельно (кипячение, реагентная обработка) или в сочетании с другими: термически, мембранными, ионообменными, а также различные их комбинации. Каждый из этих методов позволяет в той или иной степени подготовить воду для использования в технических целях или как питьевую. Выбор метода обусловлен параметрами исходной воды, требованиями к очищенной, а также заданной производительностью.

В настоящее время традиционным способом удаления жесткости из воды является умягчение с использованием ионообменных смол. Однако наряду с эффективностью метода ему свойственны и некоторые недостатки: высокие требования к качеству подаваемой на ионный обмен воды, большой расход реагентов при регенерации, сложность утилизации элюатов, а также высокая стоимость ионообменных

смол. Все это приводит к значительным затратам на обслуживание ионообменных установок.

В этой связи перспективным представляется использование материалов различного природного происхождения, способных заменить дорогостоящие смолы. К ним можно отнести различные минералы, имеющие в своей структуре обменные катионы. В частности, авторами работ [1, 2] для удаления из воды загрязнений в ионной форме предложено использовать глауконит. Перспективными также являются бентонитовые глины [3–5], цеолиты [6].

К одним из последних поколений сорбентов можно отнести материалы из углеродных нанотрубок, синтезированных с применением различных катализаторов [7, 8].

В качестве сырья для создания материалов, способных извлекать соли металлов, в том числе жесткости, могут быть использованы различные органические отходы, образующиеся в сельском хозяйстве, лесоперерабатывающем комплексе и др. Такое сырье весьма экологично и имеет незначительную стоимость, при этом одновременно решается проблема его утилизации. Так, дешевое сырье представляют отходы обмолота проса, хлопкосодержащее волокно [9] и хитозан [10], которые показали высокую эффективность (до 99,9 %) при удалении ионов металлов. В качестве сорбционного материала может быть использован листовая опад различных пород деревьев [11]. Интерес также представляют листья томата [12], баклажана [13], имеющие широкую доступность.

Продукт переработки древесины – лигнин, находит применение при извлечении из воды ртути, цинка и кадмия [14, 15]. Для этих же целей могут использоваться иголки хвойных пород деревьев [16, 17], волокно семян тополя [18].

Из отходов растениеводства перспективными являются шелуха риса [19], гречихи [20] и пшеницы [21], скорлупа грецкого ореха [22], стебли банана [23], бамбука [24], кукурузы [25],

виноградной лозы [26], а также кожура банана [27] и граната [28].

Использование соломы различных зерновых культур для целей очистки воды исследовалось авторами работ [29–32]. Также при получении сорбционных материалов была показана возможность использования лузги подсолнечника [33, 34]. Немалый интерес представляет и лузга гречихи, в большом количестве образующаяся на перерабатывающих предприятиях Алтайского края и не находящая широкого применения.

Целью представленной работы являлось изучение возможности использования лузги гречихи для удаления соединений жесткости из воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для целей исследования использовались модельные растворы с содержанием общей жесткости (сульфата магния и хлорида кальция) от 2 до 40 мг-экв/г. Сорбцию проводили при температуре 22 °С и фиксированной массе сорбента (1 г) с применением механического перемешивания. Значение общей жесткости определялось по методике, изложенной в ГОСТ 31954-2012 («Вода питьевая. Методы определения общей жесткости»), – комплексонометрическим титрованием пробы раствором трилона Б в присутствии индикатора (в нашем случае использовался эриохром черный в виде порошка в смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100). Высокие концентрации растворов перед анализом предварительно разбавлялись дистиллированной водой.

С целью увеличения сорбционной способности лузги гречихи была проведена ее предварительная модификация растворами орто-

фосфорной и соляной кислот (0,5 н), гидроксида натрия (500 мг/дм³).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием модельных растворов с разной начальной концентрацией соединений жесткости в лабораторных условиях были исследованы кинетические и статические характеристики полученных сорбентов. Первоначально была изучена кинетика сорбции исследуемых катионов при их начальной концентрации – 10 мг-экв/дм³. Исследования проводили на нативной лузге. В результате было определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «ион металла – раствор» в процессе сорбции. Из графика, представленного на рис. 1, видно, что равновесие в системе достигается достаточно быстро – в течение 5 мин от начала сорбции.

На втором этапе изучалась возможность максимального извлечения жесткости из водных растворов. Исследования проводились как на нативной лузге гречихи, так и на лузге, модифицированной растворами ортофосфорной и соляной кислот и гидроксида натрия. Сорбционная емкость рассчитывалась по формуле:

$$A = \frac{(C_s - C_p) \cdot V}{m},$$

где A – сорбционная емкость, мг-экв/г; C_s , C_p – начальная и равновесная концентрация жесткости соответственно в исходном растворе и после завершения процесса, мг-экв/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса навески адсорбента, г.

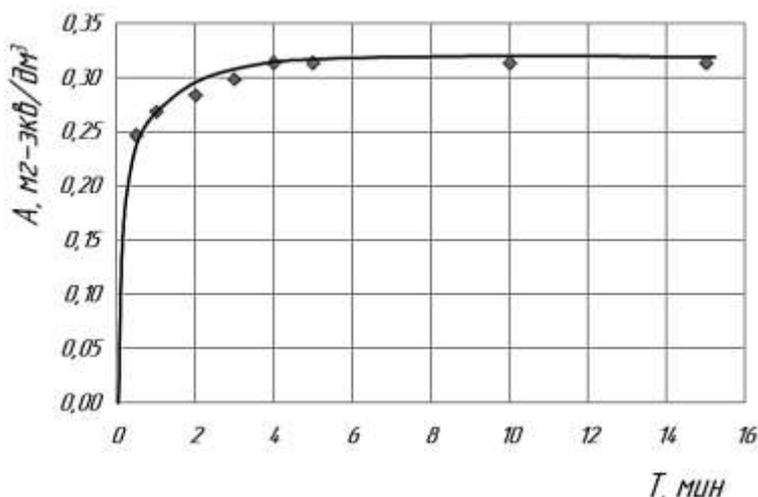


Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции соединений жесткости на нативной лузге гречихи

Fig. 1. Kinetic of sorption of stiffness compounds on native buckwheat husk

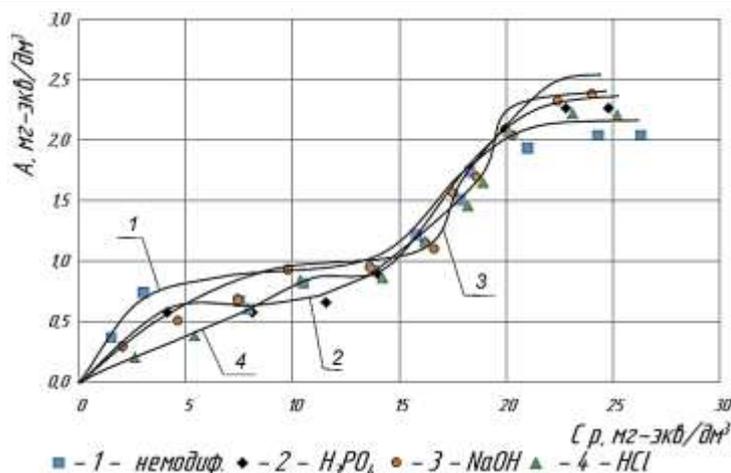


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости (A) лузги гречихи от равновесной концентрации (Cp) жесткости в растворе

Fig. 2. Relationship between the sorption capacity (A) of buckwheat husk and the equilibrium concentration (Cp) of stiffness in solution

Полученные в результате изотермы сорбции представлены на рис. 2.

Как видно, все изотермы, представленные на рис. 2, имеют практически одинаковый характер: выгнутый начальный участок и точку перегиба в диапазоне равновесных концентраций от 5 до 15 мг-экв/дм³. Все зависимости можно отнести к типу S4 по классификации Гильса. Отмечено, что химическая модификация незначительно увеличивает сорбционную емкость лузги: для нативной она составила 2,0 мг-экв/дм³, а максимальная отмечена у лузги, обработанной гидроксидом натрия – 2,4 мг-экв/дм³ (на 15 % больше). Эффективность удаления катионов кальция и магния составила от 31 % для растворов с высокой концентрацией, до 62 % – для слабо концентрированных.

С целью количественного описания процесса сорбции полученные данные подвергнуты линеаризации по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Дубинина – Радужкевича.

Модель Ленгмюра позволяет учесть наиболее сильные отклонения от закона Генри, связанные с ограниченностью поверхности адсорбента, что приводит к адсорбционному насыщению его поверхности по мере увеличения концентрации распределяемого вещества. Это положение уточняется следующим: адсорбция локализована на отдельных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата с образованием монослоя; адсорбционные центры энергетически эквивалентны, а адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Данные, полученные при линеаризации экспериментальных данных по модели Ленгмюра, показали, что модель не применима к описанию сорбционного процесса соединений жесткости лузгой гречихи из-за малого значе-

ния коэффициента аппроксимации ($R^2 < 0,5$) и говорит о том, что сорбция протекает не в одном слое.

Модель сорбции Фрейндлиха используется для описания процессов сорбции веществ на гетерогенном слое сорбента с неопределенным количеством активных центров связывания. При использовании этой модели нельзя рассчитать количество активных центров на единицы связывающего агента. Уравнение изотермы модели Фрейндлиха выведено из предположения, что адсорбционные центры обладают различными величинами энергии, следовательно, в первую очередь происходит заполнение активных центров с максимальной энергией, то есть с сильной связывающей способностью, а прочность сцепления уменьшается с увеличением степени заполнения. Уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме имеет вид:

$$\ln A = \ln K + 1/n \ln C,$$

где K – коэффициент, отражающий количество и прочность образующихся связей между сорбатом и сорбентом; n – коэффициент, характеризующий интенсивность течения сорбционных процессов и распределение активных центров.

Модель Фрейндлиха позволяет оценить прочность и скорость образования химических связей между сорбатом и сорбентом. Однако она не дает предельного значения сорбции при насыщении.

Результаты, полученные при линеаризации экспериментальных данных по модели Фрейндлиха для лузги гречихи, представлены в таблице. Отмечено, что они достаточно хорошо линеаризуются в области как больших, так и малых концентраций ($R^2 = 0,842 - 0,968$).

Линеаризация изотерм сорбции по модели Фрейндлиха

Linearization of sorption isotherms according to the Freundlich model

Материал	Линейная форма уравнения	R ²
Гречиха нативная	$\ln A = 0,560 \cdot \ln C_1 - 0,535$	0,842
Гречиха, модифицированная: NaOH	$\ln A = 0,830 \cdot \ln C_2 - 0,840$	0,933
HCl	$\ln A = 1,075 \cdot \ln C_3 - 1,174$	0,968
H ₃ PO ₄	$\ln A = 0,796 \cdot \ln C_4 - 0,827$	0,854

Представления о многослойной адсорбции отражены в теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), которая рассматривает поверхность как совокупность одинаковых адсорбционных мест, которые служат основанием для вертикальных групп адсорбированных молекул, являющихся центрами дальнейшей адсорбции.

Каждая группа рассматривается как отдельная система, то есть процессы адсорбции-десорбции в соседних группах происходят независимо, что означает отсутствие боковых взаимодействий. Предполагается, что любое место в *i*-м слое может быть занято только в том случае, если все нижележащие места заняты.

Применительно к адсорбции из растворов уравнение БЭТ записывается следующим образом:

$$A = a_m \frac{K}{\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right) \left(1 + (K-1) \frac{C_p}{C_s}\right)} \cdot \frac{C_p}{C_s},$$

где a_m – предельная адсорбционная способность (емкость монослоя); K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции; C_p и C_s – равновесная и начальная концентрации растворов соответственно.

Результаты, полученные при линеаризации экспериментальных данных по теории БЭТ, показали, что в области изучаемых концентраций коэффициент аппроксимации низкий ($R^2 < 0,2$), что говорит о неприменимости данной модели при сорбции соединений жесткости из воды.

Теория объемного заполнения микропор, которую предложил М.М. Дубинин, предполагает, что весь объем пор радиусом менее 1 нм заполнен адсорбционным полем. Поэтому поры заполняются не послойно, а объемно. Адсорбируемое вещество при этом диспергировано в

сети пустот, имеющих размеры, соизмеримые с размерами самих адсорбируемых веществ, количество которых является линейной функцией объема пор. Поэтому ни в одной точке твердой матрицы микропористого сорбента нельзя пренебречь влиянием сил его взаимодействия с сорбатом. Однако данная модель может лишь формально применяться к описанию сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами, поскольку заполнение объема микропор ионами металлов невозможно из-за сил электростатического отталкивания между одноименно заряженными катионами.

При обработке полученных данных в линеаризованном виде по этой теории отмечено, что для изучаемого диапазона концентраций сорбция не может быть описана данной моделью (R^2 находится в диапазоне от 0,091 до 0,207).

Анализ данных математической обработки показал, что характер поглощения соединений жесткости лузгой гречихи с большей вероятностью описывается сорбционной моделью Фрейндлиха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате исследования сорбционных свойств нативной и химически модифицированной различными растворами лузги гречихи по отношению к соединениям жесткости установлено, что эффективность умягчения воды составляет от 31 % для растворов с высокой концентрацией, и до 62 % – для слабо концентрированных. Отмечено, что изотермы сорбции относятся к первому типу S4 по классификации Гильса. Полученные изотермы адсорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Дубинина – Радускевича; лучше всего сорбция описывается уравнением Фрейндлиха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Морщинина И.В. Закономерности сорбции катионов Ca(II) и Mg(II) концентратом глауконита ГБМТО // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. N 2. С. 286–295.
2. Вигдорович В.И., Есина М.Н., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е., Попова А.Н. Сорбция катионов

кальция и магния глауконитом из проточных хлоридных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. N 4. С. 533–543.

3. Сомин В.А., Куртукова Л.В., Комарова Л.Ф. Умягчение подземных вод с использованием нового сорбента на основе бентонито-

вых глин // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. N 1. С. 30–33.

4. Мосталыгина Л.В., Елизарова С.Н., Тихонова А.Ю., Костин А.В. Регуляция концентрации ионов кальция и магния природным сорбентом бентонитовой глиной // Известия Самарского научного центра РАН. 2010. Т. 2. N 1 (4). С. 1042–1045.

5. Сомин В.А., Бетц С.А., Комарова Л.Ф. Использование сорбентов на основе природного сырья для очистки фенолсодержащих вод // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. N 12. С. 14–17. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-12-14-17>

6. Шилина А.С., Бахтин В.Д., Бурухин С.Б., Асхадуллин С.Р. Сорбция катионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред новым синтетическим цеолитоподобным сорбентом // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2017. N 1. С. 116–126. <https://doi.org/10.26583/nre.2017.1.11>

7. Wang B., Li F., Yang P., Yang Y., Hu J., Wei J., et al. In Situ Synthesis of Diatomite-Carbon Nanotube Composite Adsorbent and Its Adsorption Characteristics for Phenolic Compounds // Journal of Chemical and Engineering Data. 2019. Vol. 64. Issue 1. P. 360–371. <https://doi.org/10.1021/acs.iced.8b00874>

8. Ahsan A., Jabbari V., Islam M.T., Turley R.S., Dominguez N., Kim H., et al. Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of Bisphenol A from water // Science of the Total Environment. 2019. Vol. 673. P. 306–317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.219>

9. Смятская Ю.А., Политаева Н.А., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Композиционные сорбционные материалы для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. N 2. С. 215–219.

10. Смятская Ю.А., Фазуллина А.А., Политаева Н.А., Жажков В.В., Павлушкина Ю.Е., Долбня И.В. Использование и утилизация сорбентов хитозан – остаточная биомасса микроводорослей *Chlorella Sorokiniana* // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. N 9. С. 18–23. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-9-18-23>

11. Шаймарданова А.Ш., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование возможности многократного использования листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. N 2. С. 164–172. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-164-172>

12. Yuvaraja G., Munagapati V.S., Nauhad M., Abburi K. Removal of Ni(II) from aqueous

solution by *Lycopersicum esculentum* (Tomato) leaf powder as a low-cost biosorbent // Desalination and Water Treatment. 2015. Vol. 54. Issue 1. P. 200–208. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.880160>

13. Yuvaraja G., Krishnaiah N., Subbaiah M.V., Krishnaiah A. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2014. Vol. 114. P. 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.039>

14. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Применение серосодержащего сорбента на основе лигнина для извлечения ртути из водных растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. N 3. С. 169–177. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-3-169-177>

15. Асламова В.С., Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Руссавская Н.В. Регрессионный анализ закономерностей извлечения ионов цинка и кадмия из водных растворов серосодержащим сорбентом на основе лигнина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. N 4. С. 174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

16. Камалова Н.А., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Садыкова С.В., Гречина А.С. Сорбция ионов меди и никеля иголками *Larix Sibirica* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. N 19. С. 121–124.

17. Jeon C., Solis K.L., An H-R., Hong Y., Igalavithana A.D., Ok Y.S. Sustainable removal of Hg(II) by sulfur-modified pine-needle biochar // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 388. 122048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122048>

18. Xu Y., Su Q., Shen H., Xu G. Physicochemical and sorption characteristics of poplar seed fiber as a natural oil sorbent // Textile Research Journal. 2019. Vol. 89. Issue 19-20. P. 4186–4194. <https://doi.org/10.1177/0040517519829001>

19. Adekola F.A., Hodonou D.S.S., Adegoke H.I. Thermodynamic and kinetic studies of biosorption of iron and manganese from aqueous medium using rice husk ash // Applied Water Science. 2016. Vol. 6. Issue 4. P. 319–330. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0227-1>

20. Pena J., Villot A., Gerente C. Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas // Biomass and Bioenergy. 2020. Vol. 132. 105435. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105435>

21. Politaeva N., Smyatskaya Y., Safonova E., Barsukova N. Influence of wheat husk modification on sorption properties of heavy metal ions //

IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. Vol. 288 (1). 012023. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/288/1/012023>

22. Cheng L., Sun L., Xue W., Zeng Z., Li S. Adsorption equilibrium and kinetics of Pb(II) from aqueous solution by modified walnut shell // *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 2016. Vol. 35. Issue 6. P. 1724–1731. <https://doi.org/10.1002/ep.12424>

23. Sahibzada K.I., Saeed A., Kalim I., Iqbal M. Ion-exchange mechanism in biosorption of Pb²⁺ ions from contaminated water by banana stalk waste // *Environmental Engineering and Management Journal*. 2016. Vol. 15. Issue 12. P. 2741–2751.

24. Kibami D. Kinetics and adsorption studies of lead (II) onto activated carbon using low cost adsorbents // *Global NEST Journal*. 2018. Vol. 20. Issue 2. P. 381–388. <https://doi.org/10.30955/gnj.002532>

25. Yang F., Li W., Liu C., Wang M., Li Q., Sun Y. Impact of total carbon/sulfate on methane production and sulfate removal from co-digestion of sulfate-containing wastewater and corn stalk // *Journal of Environmental Management*. 2019. Vol. 243. P. 411–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.129>

26. Erdem M., Duran H., Şahin M., Ozdemir I. Kinetics, thermodynamics, and isotherms studies of Cd(II) adsorption onto grape stalk // *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 54. Issue 12. P. 3348–3357. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.907753>

27. Ali A., Saeed K., Mabood F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent // *Alexandria Engineering Journal (AEJ)*. 2016. Vol. 55. Issue 3. P. 2933–2942. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.011>

28. Abedi M., Salmani M.H., Mozaffari S.A. Adsorption of Cd ions from aqueous solutions by

iron modified pomegranate peel carbons: kinetic and thermodynamic studies // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016. Vol. 13. Issue 8. P. 2045–2056. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1002-7>

29. Yarusova S.B., Gordienko P.S., Panasenko A.E., Barinov N.N., Zemnukhova L.A. Sorption Properties of Sodium and Potassium Aluminosilicates from Alkaline Hydrolyzates of Rice Straw // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2019. Vol. 93. Issue 2. P. 333–337. <https://doi.org/10.1134/S003602441902033X>

30. Chen J., Yang P., Song D., Yang S., Zhou L., Han L., Lai B. Biosorption of Cr(VI) by carbonized Eupatorium adenophorum and Buckwheat straw: thermodynamics and mechanism // *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. 2014. Vol. 8. Issue 6. P. 960–966. <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0612-2>

31. Song D., Pan K., Tariq A., Li Z., Xiong Q. Adsorptive removal of toxic chromium from wastewater using wheat straw and Eupatorium adenophorum // *PLoS ONE*. 2016. Vol. 11. Issue 12. e0167037. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0167037>

32. Li Y., Tsend N., Li T., Liu H., Yang R., Gai X., et al. Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals // *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 273. P. 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.056>

33. Somin V.A., Komarova L.F., Kutalova A.V. Protection of water objects against pollution with the use of sunflower growing waste // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 408. P. 012038. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/408/1/012038>

34. Сомин В.А., Бетц С.А., Комарова Л.Ф. Использование отходов растениеводства при очистке воды от фенола // *Вода: химия и экология*. 2016. N 4 (94). С. 48–53.

REFERENCES

1. Vigdorovich VI, Tsygankova LE, Morshinina IV. Regularities of Ca (II) and Mg (II) cations sorption by GBMTO glauconite concentrate. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy = Sorption and Chromatography Processes*. 2014;14(2):286–295. (In Russian)

2. Vigdorovich VI, Esina MN, Shel NV, Tsygankova LE, Popova AN. Sorption of calcium and magnesium cations on glauconite from running chloride solutions. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy = Sorption and Chromatography Processes*. 2016;16(4):533–543. (In Russian)

3. Somin VA, Kurtukova LV, Komarova LF. Groundwater softening using a new sorbent based on bentonite clays. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2015;19(1):30–33. (In Russian)

4. Mostalygina LV, Elizarova SN, Tikhonova AYU, Kostin AV. Regulation of calcium and magnesium ions concentration by natural sorbent – bentonitic clay. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN = Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2010;2(1):1042–1045. (In Russian)

5. Somin VA, Betz SA, Komarova LF. The Use of Sorbents Based on Natural Raw Materials for the Purification of Phenol-Containing Waters. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2016;20(12):14–17. (In Russian) <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-12-14-17>

6. Shilina AS, Bakhtin VD, Burukhin SB, Askhadullin SR. Sorption of cations the heavy metals and radionuclides from the aqueous medium with new synthetic zeolite-similar sorbent.

Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika. 2017;1:116–126. (In Russian) <https://doi.org/10.26583/npe.2017.1.11>

7. Wang B, Li F, Yang P, Yang Y, Hu J, Wei J, et al. In Situ Synthesis of Diatomite-Carbon Nanotube Composite Adsorbent and Its Adsorption Characteristics for Phenolic Compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data.* 2019;64(1):360–371. <https://doi.org/10.1021/acs.iced.8b00874>

8. Ahsan A, Jabbari V, Islam MT, Turley RS, Dominguez N, Kim H, et al. Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of Bisphenol A from water. *Science of the Total Environment.* 2019;673:306–317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.219>

9. Smyatskaya YA, Politaeva NA, Shaikhiev IG, Sverguzova SV. Sorption composites cleaning waste water of heavy-metal ions. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta.* 2018;21(2):215–219. (In Russian)

10. Smyatskaya YuA, Fazullina AA, Politaeva NA, Zhazhkov VV, Pavlushkina YuE, Dolbnya IV. The Use and Utilization of Chitosan Sorbents – the Residual Biomass of Microalgae *Chlorella Sorokiniana.* *Ekologia i promyshlennost Rossii = Ecology and Industry of Russia.* 2019;23(9):18–23. (In Russian) <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-9-18-23>

11. Shaimardanova ASH, Stepanova SV, Shaikhiev IG. Study of reusability of leaf litter as a sorption material in relation to iron ions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya I Biotekhnologia = Proceeding of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2017;7(2):164–172. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-164-172>

12. Yuvaraja G., Munagapati V.S., Nausahad M., Abburi K. Removal of Ni(II) from aqueous solution by *Lycopersicum esculentum* (Tomato) leaf powder as a low-cost biosorbent. *Desalination and Water Treatment.* 2015;54(1):200–208. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.880160>

13. Yuvaraja G., Krishnaiah N., Subbaiah M.V., Krishnaiah A. Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2014;114:75–81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.039>

14. Chernysheva EA, Grabelnykh VA, Levanova EP, Korchevin NA. The using of sulfur-containing lignin based sorbent for extraction of mercury from aqueous solutions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologia = Proceeding of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2017;7(3):169–177. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-3-169-177>

15. Aslamova VS, Chernysheva EA, Grabelnykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV. Regression analysis of zinc and cadmium ion extraction from aqueous solutions using a lignin-based sulphur-containing sorbent. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya I Biotekhnologia = Proceeding of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2018;8(4):174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

16. Kamalova NA, Galimova RZ, Shaykhiev IG, Sadykova SV, Grechina AS. Sorption of copper and nickel ions by *Larix Sibirica* needles. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta.* 2017;20(19):121–124. (In Russian)

17. Jeon C, Solis KL, An H-R, Hong Y, Igalavithana AD, Ok YS. Sustainable removal of Hg(II) by sulfur-modified pine-needle biochar. *Journal of Hazardous Materials.* 2020;388:122048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122048>

18. Xu Y, Su Q, Shen H, Xu G. Physicochemical and sorption characteristics of poplar seed fiber as a natural oil sorbent. *Textile Research Journal.* 2019;89(19-20):4186–4194. <https://doi.org/10.1177/0040517519829001>

19. Adekola FA, Hodonou DSS, Adegoke HI. Thermodynamic and kinetic studies of biosorption of iron and manganese from aqueous medium using rice husk ash. *Applied Water Science.* 2016;6(4):319–330. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0227-1>

20. Pena J, Villot A, Gerente C. Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas. *Biomass and Bioenergy.* 2020;132:105435. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105435>

21. Politaeva N, Smyatskaya Y, Safonova E, Barsukova N. Influence of wheat husk modification on sorption properties of heavy metal ions. In: 10th International Scientific and Practical Conference: Water Power Energy Forum 2018, 29 October – 2 November 2018, Kazan: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science; 2019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/288/1/012023>

22. Cheng L, Sun L, Xue W, Zeng Z, Li S. Adsorption equilibrium and kinetics of Pb(II) from aqueous solution by modified walnut shell. *Environmental Progress and Sustainable Energy.* 2016;35(6):1724–1731. <https://doi.org/10.1002/ep.12424>

23. Sahibzada KI, Saeed A, Kalim I, Iqbal M. Ion-exchange mechanism in biosorption of Pb²⁺ ions from contaminated water by banana stalk waste. *Environmental Engineering and Management Journal.* 2016;15(12):2741–2751.

24. Kibami D. Kinetics and adsorption studies of lead (II) onto activated carbon using low cost adsorbents. *Global NEST Journal.* 2018;20(2):381–388. <https://doi.org/10.30955/gnj.002532>

25. Yang F, Li W, Liu C, Wang M, Li Q, Sun Y. Impact of total carbon/sulfate on methane production and sulfate removal from co-digestion of sulfate-containing wastewater and corn stalk. *Journal of Environmental Management*. 2019;243: 411–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.129>

26. Erdem M, Duran H, Şahin M, Ozdemir I. Kinetics, thermodynamics, and isotherms studies of Cd(II) adsorption onto grape stalk. *Desalination and Water Treatment*. 2015;54(12):3348–3357. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.907753>

27. Ali A, Saeed K, Mabood F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal (AEJ)*. 2016;55():2933–2942. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.011>

28. Abedi M, Salmani MH, Mozaffari SA. Adsorption of Cd ions from aqueous solutions by iron modified pomegranate peel carbons: kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016;13(8):2045–2056. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1002-7>

29. Yarusova SB, Gordienko PS, Panasenko AE, Barinov NN, Zemnukhova LA. Sorption Properties of Sodium and Potassium Aluminosilicates from Alkaline Hydrolyzates of Rice Straw. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2019;93(2):333–

337. <https://doi.org/10.1134/S003602441902033X>

30. Chen J, Yang P, Song D, Yang S, Zhou L, Han L, Lai B. Biosorption of Cr(VI) by carbonized Eupatorium adenophorum and Buckwheat straw: thermodynamics and mechanism. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. 2014;8(6):960–966. <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0612-2>

31. Song D, Pan K, Tariq A, Li Z, Xiong Q. Adsorptive removal of toxic chromium from wastewater using wheat straw and Eupatorium adenophorum. *PLoS ONE*. 2016;11(12):e0167037. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0167037>

32. Li Y, Tsend N, Li T, Liu H, Yang R, Gai X, et al. Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals. *Bioresource Technology*. 2019;273:136–143. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.056>

33. Somin VA, Komarova LF, Kutalova AV. Protection of water objects against pollution with the use of sunflower growing waste. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019;408:012038. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/408/1/012038>

34. Somin VA, Betts SA, Komarova LF. Using of crop waste in the purification of water from phenol. *Voda: khimiya i ekologiya = Water: chemistry and ecology*. 2016;4:48–53. (In Russian)

Критерии авторства

Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Куталова А.В. выполнили экспериментальную работу. Авторы совместно обобщили результаты, написали рукопись, имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Сомин Владимир Александрович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой химической техники и инженерной экологии, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, Российская Федерация, e-mail: vladimir_somin@mail.ru

Contribution

Vladimir A. Somin, Larisa F. Komarova, Anastasiya V. Kutalova carried out the experimental work. The authors on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. All authors have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir A. Somin, Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technique and Environmental Engineering, Polzunov Altai State Technical University, 46, Lenin Ave., Barnaul, 656038, Russian Federation, e-mail: vladimir_somin@mail.ru

Комарова Лариса Федоровна,
д.т.н., профессор кафедры химической
техники и инженерной экологии,
Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46,
Российская Федерация,
e-mail: htie@mail.ru

Куталова Анастасия Вячеславна,
магистрант,
Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46,
Российская Федерация,
e-mail: nastyakotalova@yandex.ru

Larisa F. Komarova,
Dr. Sci. (Engineering), Professor
Department of Chemical Technique
and Environmental Engineering,
Polzunov Altai State Technical University,
46, Lenin Ave., Barnaul, 656038,
Russian Federation,
e-mail: htie@mail.ru

Anastasiya V. Kotalova,
Master Student,
Polzunov Altai State Technical University,
46, Lenin Ave., Barnaul, 656038,
Russian Federation,
e-mail: nastyakotalova@yandex.ru