

УДК 544.723

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА (*JUGLANS REGIA*) В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

© *И.Г. Шайхиев¹, С.В. Свергузова^{2*}, К.И. Шайхиева¹, Ж.А. Сапронова²*

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия)*

² *Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 (Россия), e-mail: pe@intbel.ru*

Обобщены литературные данные по использованию измельченной скорлупы грецкого ореха в качестве сорбционного материала для удаления ионов металлов, красителей и некоторых органических соединений из водных сред. Деревья вида *Juglans regia* широко распространены на территории России, их скорлупа является природным ежегодно возобновляемым материалом, который имеет промышленное значение и может быть использован в качестве сорбционного материала для извлечения многих загрязняющих веществ из водных сред. В работе дана характеристика скорлупы грецких орехов, приведены показатели основных веществ, входящих в состав скорлупы (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза), указана примерная удельная поверхность по БЭТ и содержание функциональных групп. Рассмотрены результаты исследований процессов адсорбции ионов металлов и некоторых красителей скорлупой ореха. Приведены значения сорбционных показателей по исследуемым загрязняющим веществам. Показано, что повысить сорбционные характеристики возможно путем химической модификации скорлупы *Juglans regia*. Определено, что изотермы сорбции в большинстве случаев более полно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса во всех случаях подчиняется модели псевдвторого порядка.

Ключевые слова: скорлупа грецкого ореха, ионы металлов, красители, адсорбция, модификация.

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием оборудования Центра Высоких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

В настоящее время в мировом научном и промышленном сообществе весьма интенсивно развивается инновационное направление в области охраны природной среды – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства, а также природных минеральных соединений в качестве реагентов для удаления поллютантов из водных сред [1–17]. Особый интерес представляют отходы от переработки сельскохозяйственного сырья [18–27], а также компоненты и отходы от переработки древесной биомассы хвойных [28–36] и лиственных [37–43] пород деревьев. Показано, что измельченная кора [44], опилки [45], листья [46, 47] являются эффективными сорбционными материалами для извлечения из природных и сточных вод различных поллютантов.

Шайхиев Ильдар Гильманович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии, e-mail: ildars@inbox.ru

Свергузова Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии, e-mail: pe@intbel.ru

Шайхиева Карина Ильдаровна – студентка, e-mail: shaikhievak@gmail.ru

Сапронова Жанна Ануаровна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры промышленной экологии, e-mail: sapronova.2016@yandex.ru

При переработке плодов деревьев в промышленном производстве также образуются отходы в виде косточек, скорлупы орехов и кожуры. Последние исследованы в качестве сорбционных материалов для извлечения ионов металлов, красителей, нефтепродуктов и ряда других соединений из водных сред. В настоящем сообщении обобщены сведения литературных источников по ис-

* Автор, с которым следует вести переписку.

пользованию скорлупы грецких орехов, распространенных в различных регионах России и имеющих промышленное назначение, в качестве сорбционных материалов поллютантов.

Орех грецкий (Juglans regia) – вид деревьев рода Орех семейства Ореховые (*Juglandaceae*). Крупное дерево до 25 м высотой. Толстый ствол покрыт серой корой, ветви образуют обширную крону диаметром около 20 м. Обзор по использованию ядер, зеленой кожуры, скорлупы, цветков, листьев и древесины грецкого ореха приведен в работе [48].

Плоды – крупные костяновидные орехи имеют толстую кожисто-волокнистую зеленую кожуру (околоплодник) и крепкую яйцевидную или шаровидную косточку с двумя-пятью неполными перегородками. При наступлении зрелости кожура плода, высыхая, лопается на две части и сама собой отделяется, косточка сама собой не раскрывается. Внутри деревянистой скорлупы заключено съедобное ядро. Плоды созревают в сентябре-октябре, сильно различаются по размерам, форме, вкусу, твердости скорлупы, развитости перегородок, химическому составу и другим показателям. Вес одного ореха составляет 5–17 г, на ядро приходится 40–58% от общей массы плода [49]. Учитывая тот факт, что мировое производство грецких орехов составляет более 2.5 млн т (2545388 т в 2010 г [50]), количество образующейся скорлупы превышает 1 млн т ежегодно.

Определены общие показатели измельченной скорлупы грецких орехов, которые приведены в таблице 1 [51].

Наличие различных функциональных групп в составе скорлупы ореха грецкого делает его перспективным сорбционным материалом для извлечения ионов металлов из водных сред. Информация по удалению ионов металлов с помощью скорлупы *Juglans regia* за период с 2009 по 2014 г. приведена в обзоре китайских авторов [52], однако трудность вызывает освоение материала на языке оригинала.

Ионы As (III). Изучена адсорбция ионов мышьяка с использованием в качестве сорбционных материалов стружки из древесины голубой сосны, оболочек стручков нута и скорлупы грецкого ореха. Установлены параметры, при которых наблюдается наибольшая сорбционная емкость по ионам As^{3+} . Найдено, что при начальной концентрации ионов As^{3+} 100 мг/дм³, дозировке сорбента 40 г/дм³ степень удаления при 20 °С составляет 88% при pH=10–11 и 40 мин контактирования [53]. Найдено, что изотерма сорбции ионов As (III) скорлупой *Juglans regia* более адекватно описывается моделью Ленгмюра ($R^2=0.988$), чем моделью Фрейндлиха ($R^2=0.982$).

Ионы Cd (II). Исследован процесс сорбции ионов Cd^{2+} скорлупой грецкого ореха. Установлено, что максимальная сорбционная емкость 11.6 мг/г достигается в интервале значений pH=4–6. Доказано, что изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра, а кинетика сорбции лучше всего описывается моделью псевдотортого порядка. Структурные особенности адсорбента были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, которая подтвердила участие гидроксильных (-OH), карбоксильных (-C(O)OH) и карбонильных (C=O) групп в сорбции ионов Cd (II) [54].

Ионы Cr (VI). Адсорбции ионов Cr (VI) в статических и динамических условиях скорлупой грецкого ореха посвящен ряд работ [55–61]. Сведения о полученных результатах приведены в таблице 2.

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, эксперименты проводились в различных условиях. Однако процесс адсорбции характеризуется высокой степенью извлечения ионов Cr (VI). Значения максимальной сорбционной емкости скорлупы грецких орехов сильно различаются. Методом ИК-спектроскопии [60, 61] зафиксировано возникновение химических связей между функциональными группировками, входящими в состав биополимеров скорлупы *Juglans regia* и ионами хрома.

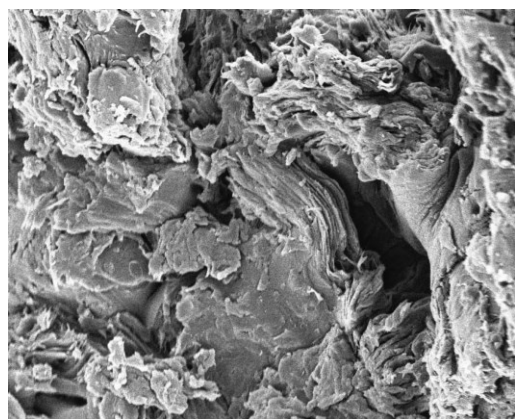
Ионы Cs (I). Исследовано извлечение ионов Cs (I) из модельных растворов, имитирующих морскую воду, с использованием скорлупы ореха грецкого, обработанного гексацианоферратом никеля [62, 63]. Сорбционный материал характеризовался различными методами. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что в процессе модификации меняется структура поверхности порошка скорлупы грецкого ореха (рис.).

Таблица 1. Показатели измельченной скорлупы грецких орехов [51]

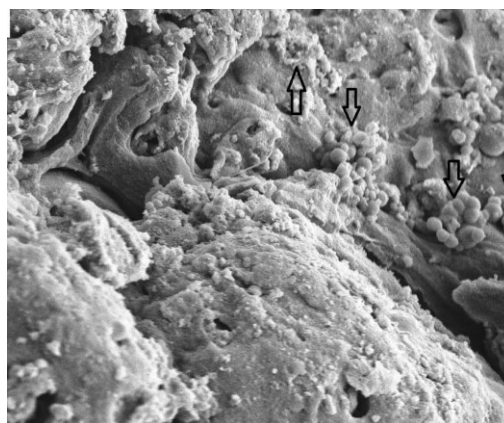
Показатели	Значения
Содержание, %:	
целлюлозы	23.55
гемицеллюлозы	29.28
лигнина	37.14
Содержание химических элементов, %:	
углерода	48.07
водорода	7.11
кислорода	42.84
Пористость, %	52.00
Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	2.79
Содержание функциональных групп, мг·экв/г:	
основных	0.52
карбоксильных	0.45
лактонных	0.49
фенольных	0.39
кислотных	1.33

Таблица 2. Условия проведения адсорбции ионов хрома (VI) скорлупой грецкого ореха и полученные результаты

Условия проведения экспериментов	Полученные сорбционные характеристики	Примечание	Источник
Статические условия, $C_{нач}=20$ мг/дм ³ , $T=25$ °С, $pH=1.0$, дозировка СМ – 1.0 г/дм ³ , $t=180$ мин, размер частиц – 1.0–1.6 мм	$C_{кон}=0,14$ мг/дм ³ , степень очистки – 99.3%	Изотерма сорбции описывается моделью Фрейндлиха	[55]
Статические условия, $C_{нач}=50$ мг/дм ³ , $pH=1.0$, дозировка СМ – 10.0 г/дм ³	Максимальная сорбционная емкость 20.54, 26.00 и 29.53 мг/г при $T=301$, 308 и 318 К. Мах степень удаления 93.59%	Изотерма сорбции описывается моделью Ленгмюра, кинетика – моделью второго порядка. Процесс является спонтанным эндотермическим и сопровождается окислительно-восстановительной реакцией	[56]
Статические условия, $pH=3.5$, $C_{нач}=0.5$ ммоль, $t=100$ мин	Максимальная сорбционная емкость 8.01 мг/г, степень удаления 85.32%	Изотерма сорбции описывается моделью Ленгмюра	[57]
Статические условия, $C_{нач}=100$ мг/дм ³ , $T=30$ °С, $pH=1.0$, дозировка СМ – 5.0 г/дм ³ , $t=420$ мин	Максимальная сорбционная емкость 24 мг/г	Изотерма сорбции описывается моделью Ленгмюра. $\Delta H^0=64.14$ кДж/моль, $\Delta S^0=287.4$ Дж/моль·К, $\Delta G^0=-23.03$, -25.63 и -28.77 кДж/моль при 303, 313 и 323 К	[58]
Статические условия, $C_{нач}=10$ мг/дм ³ , $pH=3.6$, дозировка СМ – 6.0 г/дм ³ , $t=5$ мин, $S=250$ об/мин, размер частиц – 105–210 мкм	Эффективность удаления 95%	Высушенные зеленые оболочки скорлупы ореха. Кинетика сорбции описывается моделью псевдо-первого порядка ($R^2=0.993$)	[59]
Статические условия, $C_{нач}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм ³ , $pH=2$, $T=25$ °С, дозировка СМ – 5 г/дм ³ , $t=120$ мин	Максимальная сорбционная емкость 0.596 ммоль/г	Модификация лимонной кислотой при 120 °С, $t=24$ ч при соотношении 1 : 1. Изотерма сорбции описывается моделью Дубинина-Радушкевича. $\Delta H^0=4.66$ кДж/моль, $\Delta S^0=22.3$ Дж/моль·К, $\Delta G^0=-1.99$, -2.21 и -2.88 кДж/моль при 298, 308 и 338 К	[60]
Динамические условия. $C_{нач}=10, 15$ и 20 мг/дм ³ , диаметр колонки – 2 см, высота слоя в колонке – 5.7 и 10 см, расход – 10, 15 и 22 см ³ /мин, опт. $pH=2$	Площадь СМ – 10.16 м ² /г	Кинетика сорбции описывается моделью Яна ($R^2=0.91-0.98$)	[61]



а



б

Изображения поверхности порошка скорлупы грецкого ореха: а) до и б) после модифицирования гексацианоферратом никеля (увеличение 2000 раз) [62]

Эксперименты проводились в статических условиях при следующих данных: начальная концентрация ионов Cs (I) – 10 мг/дм³, дозировка сорбционного материала – 10 г/дм³, время контактирования – 24 ч при температуре 298 К. Установлено, что при pH=2 максимальная сорбционная емкость модифицированной скорлупы ореха грецкого составляет 6.0 мг/г. Показано, что наличие ионов K⁺ и Na⁺ ингибирует процесс адсорбции ионов Cs⁺ [63]. Установлено, что изотерма сорбции хорошо (R²=0.93) описывается моделью Фрейндлиха, а кинетика сорбции соответствует модели псевдо-второго порядка (R²=0.981) [62]. Определены термодинамические параметры процесса адсорбции: $\Delta H^0=101.8$ кДж/моль, $\Delta S^0=385$ Дж/моль·К, $\Delta G^0=-12.9$, -16.8 и -20.6 кДж/моль при 298, 308 и 338 К соответственно, это свидетельствует о том, что процесс является эндотермическим и спонтанным.

Ионы Cu (II). Несколько работ посвящено изучению адсорбции скорлупой *Juglans regia* ионов Cu²⁺ [64–67]. Исследована адсорбция трех видов отходов от переработки плодов – скорлупа ореха, каштана и миндаля для извлечения ионов Cu(II) из модельных растворов. Определено, что при начальной концентрации названных ионов 0,02 моль/дм³, температуре раствора 25 °С, дозировке скорлупы 25 г/дм³ и времени контактирования 240 мин, максимальная сорбционная емкость – 6.74 мг/г для скорлупы *Juglans regia* наблюдается при pH=9 [64]. Определено, что изотермы сорбции одинаково описываются как моделью Ленгмюра, так и моделью Фрейндлиха (R²=0.98). В то же время в работе [65] указывается, что изотерма сорбции одинаково (R²=0.9927) описывается как моделью Ленгмюра, так и моделью Редлиха-Петерсона, а кинетика процесса соответствует модели псевдодвухго порядка.

Изучена адсорбция ионов Cu²⁺ скорлупой ореха грецкого и арахиса [66]. Определено, что при начальной концентрации ионов Cu(II) в модельном растворе 0.3 г/дм³, при времени контактирования 30 мин, температуре 25 °С и дозировке скорлупы ореха грецкого 2 г/дм³ степень удаления составила 40%. Найдено, что изотерма сорбции хорошо описывается моделью Фрейндлиха (R²=0.998) [66], а кинетика адсорбции подчиняется модели псевдодвухго порядка [67]. Методом планирования многофакторного эксперимента с варьированием значений pH, времени контакта и дозировки скорлупы определены параметры, при которых достигается наибольшая степень извлечения ионов меди [67].

Ионы Fe (III). Измельченная скорлупа грецкого ореха с размерами частиц 1.6–2.5 мм исследовалась для извлечения в статических условиях сорбции ионов Fe³⁺ с начальной концентрацией 3 мг/дм³. Найдено, что при дозировке адсорбента 10 г/дм³ при pH=7 степень удаления ионов Fe(III) составляет 92.7% через 240 мин контактирования. Определено, что сорбционная способность порошка скорлупы грецкого ореха увеличивается с повышением температуры, что указывает на протекание хемосорбции, а изотерма адсорбции соответствовала модели Фрейндлиха [68].

Ионы Mn (II). Изучалась адсорбция ионов Mn²⁺ с начальной концентрацией 2 мг/дм³ скорлупой *Juglans regia* в статических условиях. Найдено, что при дозировке адсорбента 40 г/дм³ при pH=7 степень удаления ионов Fe(III) составляет 89.7% через 300 мин контактирования. Определено, что сорбционная способность порошка скорлупы грецкого ореха увеличивается с повышением температуры, что указывает на протекание хемосорбции, а изотерма адсорбции соответствовала модели Фрейндлиха [69].

Ионы Pb (II). Исследованию адсорбции ионов Pb²⁺ в статических и динамических условиях скорлупой грецкого ореха посвящен ряд работ [70–77]. Сведения о полученных результатах приведены в таблице 3.

Проведены ИК-спектроскопические исследования нативной скорлупы грецкого ореха и после проведения сорбции ионов Pb²⁺ в условиях, приведенных в работах [73–77]. Предполагается наряду с протеканием физической адсорбции протекание ионообменных процессов с функциональными группировками, входящими в состав сорбционного материала [77].

Ионы Zn (II). Исследована адсорбция ионов Zn²⁺ выщелоченной скорлупой грецкого ореха, каштана и миндаля с варьированием параметров процесса. В частности, определено, что при начальной концентрации ионов цинка 1000 мг/дм³ при изменении массы скорлупы *Juglans regia* с 2 до 12 г/дм³ увеличивается с 28.91% до 70.41% при времени контактирования 120 мин. Проведенными расчетами определено, что кинетика адсорбции подчиняется модели псевдодвухго порядка (R²=0.997) [68]. Методом планирования эксперимента после обсчета полученных результатов выявлено, что максимальная степень удаления ионов Zn²⁺ (84.2%) наблюдается при pH=6.53, дозировке скорлупы 8.1 г/дм³ и времени контактирования 15.67 мин.

Изучена сорбция ионов цинка скорлупой орехов каштана и грецкого ореха. Определено, что при начальной концентрации ионов Zn²⁺ 20 мг/дм³ при pH=6.03 и времени контактирования с сорбатом 120 мин при дозировке последнего 0.85 г/г степень удаления ионов цинка может достигать 97.38% [78].

Таблица 3. Условия проведения адсорбции ионов Pb(II) скорлупой грецкого ореха и полученные результаты

Условия проведения экспериментов	Сорбционные характеристики	Примечание	Источник
Статические условия, $C_{нач}=50$ мг/дм ³ , $T=25$ °С, рН=5.0, дозировка СМ – 15.0 г/дм ³ , размер частиц – 0–0.3 мм	Степень удаления ионов Pb ²⁺ – 96.98%. Максимальные сорбционные емкости при 283, 293 и 303 К – 18.25, 18.27 и 20.94 мг/г соответственно	Изотерма сорбции подчиняется модели SIPS. Процесс адсорбции является экзотермическим, хаотическим, спонтанным, кинетика сорбции соответствует модели псевдвторого порядка	[70]
Статические условия, рН=2–6, $t=0–120$ мин, дозировка биосорбента – 2–20 г/дм ³ , $C_{нач}=10–120$ мг/дм ³ , $T=25$ °С, перемешивание – 120 об./мин	Степень удаления ионов Pb ²⁺ при $C_{нач}=15$ мг/дм ³ , рН=4–5, $T=50$ мин и дозировке СМ 6 г/дм ³ составляет 84%. Максимальная сорбционная емкость – 19.23 мг/г	Высушенные зеленые оболочки плодов грецкого ореха. Изотерма сорбции описывается моделью Ленгмюра ($R^2=0.990$)	[71]
Статические условия, рН=4, $t=0–120$ мин, дозировка биосорбента – 1 г/дм ³ , $C_{нач}=100$ мг/дм ³ , $T=25$ °С, перемешивание – 250 об./мин	Максимальная сорбционная емкость – 9.91 мг/г	Изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра ($R^2=0.996$), кинетика сорбции описывается моделью псевдвторого порядка	[72]
Статические условия, рН=4, $t=60$ мин, дозировка биосорбента – 5 г/дм ³ , $C_{нач}=15.6$ мг/дм ³ , $T=20–45$ °С, перемешивание – 120 об./мин	Степень удаления ионов Pb ²⁺ – 60.8–78.7%. Максимальная сорбционная емкость – 23.1 мг/г	Изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра ($R^2=0.984$)	[73–75]
Статические условия, рН=6.3, $C_{нач}=45.3$ мг/дм ³ , оптимальная дозировка биосорбента – 13.5 г/дм ³	Наибольшая степень удаления ионов Pb ²⁺ – 98.24 мг/г	Модификация скорлупы грецкого ореха 1 М раствором NaOH при $T=25$ °С. Полный 2 ⁴ факторный эксперимент	[76]
Статические условия с варьированием параметров	Максимальная сорбционная емкость 32 мг/г	Изотерма сорбции описывается моделью Ленгмюра, кинетика сорбции – моделью псевдвторого порядка	[54]

Исследовалась адсорбция ионов Zn²⁺ скорлупой пекана обыкновенного (*Caryaillinoensis*) – вида древесных растений семейства Ореховые (*Juglandaceae*), модифицированной лимонной кислотой в концентрации 0.5–2.0 М. Дозировка скорлупы составила 20 г в 200 см³ модифицирующего раствора. Результаты исследований показали, что максимальная адсорбционная емкость скорлупы пекана по отношению к ионам Zn(II) достигается при использовании концентрации лимонной кислоты 2 М. Определено, что модификация скорлупы *Caryaillinoensis* увеличивает в 2.5 раза ее максимальную адсорбционную емкость по ионам Zn²⁺ (27.86 мг/г) вследствие увеличения концентрации карбоксильных групп на поверхности адсорбента. Выявлено, что адсорбционная способность скорлупы резко возросла за счет повышения рН раствора от 3 до 6 [79].

Много ИТМ. Несколько публикаций посвящено исследованию адсорбции скорлупой грецкого ореха трех и более ИТМ. Так, в частности, в работе [75] исследовалась адсорбция ионов Al³⁺, Cd²⁺ и Cr⁶⁺ с начальными концентрациями 5 мг/дм³ различными СМ из отходов от переработки сельскохозяйственного сырья, в том числе и скорлупой *Juglans regia*. Дозировка СМ составляла 3 г/дм³. Определено, что степень удаления названных ионов через 150 мин сорбционного процесса составляет 96, 90 и 80% соответственно.

Изучена адсорбция ионов Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn⁴⁺, Zn²⁺ и Ni²⁺ с использованием в качестве СМ различных сельскохозяйственных отходов, в том числе и скорлупы грецкого ореха. При начальной концентрации ИТМ 100 мг/дм³ и времени контактирования при комнатной температуре 24 ч сорбционную емкость по названным ионам металлов авторы расположили в следующий ряд: Ni<Cu<Zn<Mn<Cd<Fe [81]. Проведенными расчетами изотерм сорбции определено, что последние более точно описываются моделью Ленгмюра, чем моделью Фрейндлиха, а кинетика процесса соответствует модели псевдвторого порядка.

Исследована адсорбция ионов Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cr(III) и Cr(VI) нативной и обработанной лимонной кислотой скорлупой ореха грецкого. Найдено, что максимальная сорбционная емкость нативной скорлупы по названным ИТМ, за исключением ионов хрома, наблюдается при рН=7–8, кислотообработанной – при рН=8. Определены значения максимальной сорбционной емкости скорлупы *Juglans regia* по

приведенным ИТМ, которые возможно расположить в следующий ряд: $Pb > Cr(VI) > Cu > Cd > Cr(III) > Zn > Ni > Co$. При использовании скорлупы грецкого ореха, модифицированной лимонной кислотой, наблюдается существенное увеличение сорбционных характеристик, а исследуемые ИТМ по сорбционной емкости расположились в следующий ряд: $Pb > Cd > Cu > Cr(VI) > Cr(III) > Co > Zn > Ni$ [82]. Определены термодинамические параметры процесса адсорбции. Определено, что изотермы сорбции наиболее полно описываются моделью Дубинина-Радушкевича.

Красители. Многие отходы от переработки сельскохозяйственного сырья исследовались в качестве сорбционных материалов для удаления красителей из водных сред [14, 83–85]. Скорлупа грецкого ореха также исследовалась в качестве сорбционного материала различных красителей [51, 86–93]. Сведения о полученных результатах приведены в таблице 4.

Установлено, что изотермы сорбции в большинстве случаев наиболее адекватно описываются уравнением Ленгмюра [51, 88, 90, 91], реже – уравнениями Фрейндлиха [92] и Дубинина-Радушкевича [89]. Кинетика процесса адсорбции во всех случаях подчиняется модели псевдо-второго порядка.

Таблица 4. Условия проведения адсорбции красителей скорлупой грецкого ореха и полученные результаты

Марка красителя	Условия проведения экспериментов	Сорбционные характеристики	Примечание	Источник
MaxilonRed GRL	Статические условия, pH=8, дозировка CM – 1–5 г/дм ³ , C _{нач} – 80 мг/дм ³ , T=25–45 °C	Максимальная сорбционная емкость по указанному красителю составляет 71.43 мг/г	Термодинамические параметры процесса: $\Delta H^0=26.544$ кДж/моль, $\Delta S^0=0.092$ Дж/моль·К, $\Delta G^0=-0.947$, -1.753 и -2.795 кДж/моль при 298, 308 и 318 К	[51]
MethyleneBlue	Статические условия, время контакта ~2 ч, pH~6, размер частиц ~80 меш, концентрация красителя 20 мг/дм ³ и сорбционного материала – 1.25 г/дм ³	Эффективность удаления 97.1%	Термодинамические параметры адсорбции: $\Delta H^0=-12.22$ кДж/моль, $\Delta S^0=-29.71$ Дж/моль·К, $\Delta G^0=-3.78$, -2.75 и -2.08 кДж/моль при 298, 308 и 328 К	[89]
Malachitegreen	Статические условия, pH=2.5–10, начальная концентрация красителя 0.02–0.06 г/20 см ³ , t=24 ч.	Максимальная сорбционная емкость 90.8 мг/г		[90]
Reactive brilliant red K-2BP	Статические условия, pH – 0.5–11, C _{нач} – 20–1000 мг/дм ³ , дозировка CM – 0.1–6 г/дм ³ , T=283–313 К, 180 об./мин.	Максимальная сорбционная емкость 658.68 мг/г		[91]
AcidRed 97	Статические условия, pH=5.45, C _{нач} – 50 мг/дм ³ , 60 мин времени контакта, скорость перемешивания – 140 об/мин, доза CM – 12 г/дм ³ при 291 К	Площадь поверхности CM – 1.28 м ² /г, объем пор – $6.89 \cdot 10^{-3}$ см ³ /г. Эффективность удаления красителя – 73.33%	Термодинамические параметры: ΔH^0 от -26.57 до -13.24 кДж/моль, ΔS^0 от -87.39 до -36.90 Дж/моль·К при T=18–50 °C и концентрации красителя 30–60 мг/дм ³	[92]
Dispersmavi 106	Статические условия, pH=9–11, T=30 мин, размер фракций 358 и 855 мкм, C _{нач} = $2.5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм ³ .	Степень удаления красителя в зависимости от начальной концентрации, pH среды и размера CM составляет от 7.44 до 89.52%		[93]
Cryystal violet	Статические условия, pH=2–11, дозировка CM – 0.25–1 г/дм ³ , T=120 мин	Эффективность извлечения красителя составляет от 61.3 до 98.6 %		[88]

Также изучен процесс адсорбции органических хлорпроизводных – хлорфенолов [94] и трихлорфенола [95] измельченной скорлупой грецкого ореха. В частности, выявлено, что максимальные сорбционные характеристики при извлечении 2-, 3- и 4-хлорфенолов достигаются при $\text{pH}=2$, времени контактирования 240 мин. Определено, что изотермы адсорбции описываются моделью Фрейндлиха, а кинетика сорбции описывается моделью псевдвторого порядка [94]. При адсорбции 2,4,6-трихлорфенола из модельных растворов с начальной концентрацией 0.1–0.5 ммоль/дм³ при дозировке скорлупы грецкого ореха 5–25 г/дм³ и $\text{pH}=6$, что кинетика сорбции описывается более точно моделью псевдвторого порядка, а изотермы сорбции наиболее полно подчиняются модели Фрейндлиха [95]. Максимальная сорбционная емкость составила 27.85 мг/г.

Измельченная скорлупа *Juglans regia*, обработанная кислотой или щелочью, использовалась также в качестве сорбционного материала для извлечения сульфаметаказола из модельных растворов. Определено, что изотермы сорбции при $\text{pH}=2$ более адекватно описываются моделью Фрейндлиха.

Таким образом, приведенными выше материалами обобщены литературные данные по использованию измельченной скорлупы грецкого ореха в качестве сорбционного материала для удаления ионов металлов, красителей и некоторых органических соединений из водных сред. Установлено, что изотермы сорбции в большинстве случаев более полно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса во всех случаях подчиняется модели псевдвторого порядка. Приведены значения сорбционных показателей по исследуемым загрязняющим веществам. Показано, что повысить сорбционные характеристики возможно путем химической модификации скорлупы *Juglans regia*.

Список литературы

1. Yagub M.T., Sen T.K., Afroz S., Ang H.M. Dye and its Removal from aqueous solution by adsorption: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 209. Pp. 172–184. DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
2. Malik D.S., Jain C.K., Yadav A.K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review // *Applied Water and Science*. 2017. Vol. 7. Pp. 2113–2136. DOI: 10.1007/s13201-016-0401-8.
3. Suhas, Gupta V.K., Carrott P.J.M., Singh R., Chaudhary M., Kushwaha S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent // *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 216. Pp. 1066–1076. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.106.
4. Abdolali A., Guo W.S., Ngo H.H., Chen S.S., Nguyen N.C., Tung K.L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 160. Pp. 57–66. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.037.
5. Gisi S.D., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review // *Sustainable Materials and Technologies*. 2016. Vol. 9. Pp. 10–40. DOI: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
6. Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 270. Pp. 244–271. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.135.
7. Ray P.Z., Shipley H.J. Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review // *Royal Society of Chemistry Advances*. 2015. Vol. 5. Pp. 29885–29907. DOI: 10.1039/C5RA02714D.
8. Devi P., Saroha A.K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review // *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 578. Pp. 16–33. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.220.
9. Dawood S., Sen T.K. Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents // *Journal of Chemical and Process Engineering*. 2014. Vol. 1. Pp. 1–11. DOI: 10.17303/jce.2014.105.
10. Mu B., Wang A. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. Vol. 4. N1. Pp. 1274–1294. DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.036.
11. Свергузова С.В., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, шелухой пшеницы // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2014. №6. С. 183–186.
12. Свергузова С.В., Спиринов М.Н. Очистка маслосодержащих сточных вод отходами производства сахара // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2014. №5. С. 187–191.
13. Свергузова С.В., Тарасова Г.И., Малахатка Ю.Н. О возможности использования пыли производства строительных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2012. №4. С. 169–172.
14. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В. Очистка сточных вод производства соевого молока отходом сталеплавильного производства // *Российско-китайский научный журнал «Содружество»*. 2017. №13. С. 32–37.
15. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В. Технология получения железосодержащего коагулянта из отходов сталеплавильного производства для очистки ливневых вод // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. №12. С. 160–164.

16. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Шайхиев И.Г., Валиев Р.Р. Использование отходов переработки габбро-диабазы для очистки сточных вод // Вестник Камчатского государственного технического университета. 2018. Вып. 45. С. 6–11.
17. Свергузова С.В., Беловодский Е.А., Бомба И.В., Колесникова И.В. Пылевые отходы заводов ЖБИ как альтернативный материал для очистки сточных вод // Актуальные вопросы охраны окружающей среды: сб. докл. Всероссийск. науч.-техн. конф. Белгород, 2018. С. 10–13.
18. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. N14. Pp. 6017–6027. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.064.
19. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 157. Pp. 220–229. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
20. Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A., Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review // Desalination. 2011. Vol. 280. Pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
21. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. Pp. 5043–5053. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.030.
22. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Ч. I // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №3. С. 15–25.
23. Шайхиев И.Г. Использование растительных сельскохозяйственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Ч. II // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №4. С. 30–40.
24. Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Yue Q.Y., Li Q., Nguyen T.V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater // Bioresource Technology. 2013. Vol. 148. Pp. 574–585. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.124.
25. Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpaa M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity // Water Research. 2016. Vol. 91. Pp. 156–173. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008.
26. Tanweer A., Mond R., Arniza G., Othman S., Rokiah H. Oil Palm Biomass – Based Adsorbents for the Removal of Water Pollutants – A Review // Journal of Environmental Science and Health, Part C. 2011. Vol. 29. N3. Pp. 177–222. DOI: 10.1080/10590501.2011.601847.
27. Galblaub O.A., Shaikhiev I.G., Stepanova S.V., Timirbaeva G.R. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices // Process Safety and Environmental Protection. 2016. Vol. 101. Pp. 88–92. DOI: 10.1016/j.psep.2015.11.002.
28. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 1. Сосновые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №4. С. 127–141.
29. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 2. Еловые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №5. С. 161–165.
30. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 3. Пихтовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №6. С. 160–164.
31. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 4. Лиственничные // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №11. С. 199–202.
32. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 5. Кедровые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №16. С. 177–179.
33. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 6. Кипарисовые // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №22. С. 162–167.
34. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 7. Псевдотсуговые // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №2. С. 165–167.
35. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И. Использование компонентов хвойных деревьев для удаления поллютантов из водных сред. 8. Араукариевые // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №10. С. 152–154.
36. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Шайхиева К.И. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефтей и масел с водной поверхности // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №3. С. 183–186.
37. Шайхиев И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №5. С. 151–160.
38. Шайхиев И.Г., Ким Т.Н.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых металлов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №3. С. 171–179.
39. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В. Роль естественной гидрофобности растений в очистке нефте-содержащих эмульсий // Вода: химия и экология. 2018. №7–9. С. 84–90.
40. Svergzova S.V., Saproнова Z.A., Sulim K., Svtatchenko A.V., Chebotaeva E. Sewage treatment in megacities by modified chestnut tree waste // IOP conference series: materials science and engineering – XXI International Scientific Conference on Advanced in Civil Engineering "Construction – The Formation of Living Environment". Moscow, 2018. Vol. 365. Article 022058.

41. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Святченко А.В. О возможности применения листового опада каштанов для очистки водных систем от ионов меди // Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды: материалы Международной научно-технической конференции. Часть II. Белгород, 2018. С. 212–217.
42. Шайхиев И.Г., Ким Т.Н.Т., Шайхиева К.И. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 2. Органические соединения // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №11. С. 153–155.
43. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. №24. С. 145–158.
44. Sen A., Pereira H., Olivella M.A., Villaescusa I. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent // International Journal of Environmental Science and Technology. 2015. Vol. 12. Pp. 391–404. DOI: 10.1007/s13762-014-0525-z.
45. Shukla A., Zhang Y., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water // Journal of Hazardous Materials. 2002. Vol. 95. N1–2. Pp. 137–152. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00089-4.
46. Alekseeva A.A., Fazullin D.D., Kharlyamov D.A., Mavrin G.V., Shaikhiyev I.G., Stepanova S.V., Shaimardanova A.S. The use of leaves of different tree species as a sorption material for extraction of heavy metal ions from aqueous media // International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. Vol. 8. N2. Pp. 14375–14391.
47. Алексеева А.А., Шайхиев И.Г., Степанова С.В. Очистка вод от ионов тяжелых металлов биосорбционными материалами на основе опада лиственных деревьев // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. №3. С. 19–30.
48. Lu J., Zhao A., Cheng C. Nutrient composition, physiological activity, and development and utilization on walnut // Food and Machinery (China). 2014. N6. Pp. 238–242.
49. Орех грецкий [Электронный ресурс]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Орех_грецкий.
50. FAOSTAT [Электронный ресурс]. URL: <http://faostat.fao.org>.
51. Deniz F. Potential use of shell biomass (*Juglans regia* L.) for dye removal: Relationships between pseudo-second-order kinetic model parameters and biosorption efficiency // Desalination and Water Treatment. 2014. Vol. 52. Pp. 219–226. DOI: 10.1080/19443994.2013.784879.
52. Zhang Y., Zhang X., Qin B., Xia M., Yan Y. Adsorption of heavy metal ions from wastewater using walnut shell-based adsorbent // Journal of Yanan University (Natural Science Edition). 2014. Vol. 33. N4. Pp. 69–73.
53. Saqib A.N.S., Waseem A., Khan A.F., Mahmood Q., Khan A., Habib A., Khan A.R. Arsenic bioremediation by low cost materials derived from Blue Pine (*Pinus wallichiana*) and Walnut (*Juglans regia*) // Ecological Engineering. 2013. Vol. 51. Pp. 88–94. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.12.063.
54. Almasi A., Omidi M., Khodadadian M., Khamutian R., Gholivand M.B. Lead(II) and cadmium(II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: kinetic and equilibrium study // Toxicological and Environmental Chemistry. 2012. Vol. 94. N4. Pp. 660–671. DOI: 10.1080/02772248.2012.671328.
55. Zhong L., Lu X., Meng F. Static absorption experimental study on Cr(VI) removal in wastewater by walnut shells // Journal of East China Jiaotong University. 2011. N1. Pp. 52–56.
56. Li R., Zhang Y., Zhang Q., Meng Z., Tang C. The characteristics of Cr(VI) adsorbed by walnuts shell powder // Journal of Agro-Environment Science (China). 2009. N8. Pp. 1693–1700.
57. Pehlivan E., Altun T. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 155. N1–2. Pp. 378–384. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.071
58. Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull // Journal of Environmental Management. 2009. Vol. 90. Pp. 721–729. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.01.011.
59. Zafarani H.R., Bahrololoom M.E., Noubactep C., Tashkhourian J. Green walnut shell as a new material for removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions // Desalination and Water Treatment. 2015. Vol. 55. Pp. 431–439. DOI: 10.1080/19443994.2014.917986.
60. Altun T., Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells // Food Chemistry. 2012. Vol. 132. Pp. 693–700. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.10.099.
61. Banerjee M., Basu R.K., Das S.K. Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility // Process Safety and Environmental Protection. 2018. Vol. 116. Pp. 693–702. DOI: 10.1016/j.psep.2018.03.037.
62. Ding D., Zhao Y., Yang S., Shi W., Zhang Z., Lei Z., Yang Y. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue - walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies // Water Research. 2013. Vol. 47. N7. Pp. 2563–2571. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.014.
63. Ding D., Lei Z., Yang Y., Feng C., Zhang Z. Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue-walnut shell // Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 270. Pp. 187–195. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.056.
64. Altun T., Pehlivan E. Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells // Clean. 2007. Vol. 35. N6. Pp. 601–606. DOI: 10.1002/clen.200700046.
65. Kazmi M., Feroze N., Javed H., Zafar M., Ramzan N. Biosorption of copper (II) on dry fruit by product: characterization, kinetic and equilibrium studies // Journal of Chemical Society of Pakistan. 2012. Vol. 34. N6. Pp. 1356–1365.

66. Santos M.T., Puna J.F., Barreiros A.M., Matos M. Agricultural wastes for wastewater treatment // CYPRUS2016 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. Limassol, 2016. URL: http://uest.ntua.gr/cyprus2016/proceedings/pdf/Santos_Puna_Agriculture_wastes_for_wastewater_treatment.pdf.
67. Gamze T.N., Mesci B. Adsorption of copper (II) and zinc (II) ions by various agricultural by-products. Experimental studies and modeling // *Environment Protection Engineering*. 2011. Vol. 37. N4. Pp. 143–161.
68. Lu. X., Rao T., Zhong L. Static absorption of Fe in simulated micro-polluted water by waste walnut shell powder // *Environmental Pollution & Control (China)*. 2011. N1. Pp. 66–69.
69. Lu. X., Rao T., Zhang P. Static absorption of walnut shells to Mn^{2+} in simulated micro-polluted water // *Hubei Agricultural Sciences (China)*. 2011. Vol. 2. Pp. 270–276.
70. Xu Z., Li Y., Jiang Y. Adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by walnut shell powder // *Journal of Environmental Engineering*. 2012. Vol. 6. N12. Pp. 4504–4512.
71. Markovic D.Z., Bojic D.V., Bojic A.L., Nikolic G.S. Biosorpcionipotecijalotpadnebiomasemladogplodaorahazajoneolova: kinetickairavnoteznaispitivanja // *Hemijska Industrija*. 2016. Vol. 70. N1. Pp. 243–255.
72. Çelebi H., Gök O. Evaluation of lead adsorption kinetics and isotherms from aqueous solution using natural walnut shell // *International Journal of Environmental Research*. 2017. Vol. 11. N1. Pp. 83–90. DOI: 10.1007/s41742-017-0009-3.
73. Bozecka A., Sanak-Rydlewska S. Sorption of Pb^{2+} ions from aqueous solutions on organic wastes (Part I) // *Archives of Mining Science*. 2013. Vol. 58. N4. Pp. 1241–1250. DOI: 10.2478/amsc-2013-0085.
74. Gala A., Sanak-Rydlewska S. Sorpcja jonów Pb^{2+} z roztworów wodnych na łupinach orzecha włoskiego // *Przemysł Chemiczny*. 2010. Vol. 89. N9. Pp. 1225–1229.
75. Gala A., Sanak-Rydlewska S. A comparison of Pb^{2+} sorption from aqueous solutions on walnut shells and plum stones // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2011. Vol. 20. N4. Pp. 877–883.
76. Saadat S., Karimi-Jashni A. Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies // *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 173. Pp. 743–749. DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.042.
77. Bozecka A., Bozecki P., Sanak-Rydlewska S. Study of chemical surface structure of natural sorbents used for removing of Pb^{2+} ions from model aqueous solutions (Part II) // *Archives of Mining Science*. 2014. Vol. 59. N1. Pp. 217–223. DOI: 10.2478/amsc-2014-0015.
78. Li N., Liu R., Zhang Y., Zhu G., Wang J., Xu Y., Wang S., Liu Y. Study on adsorption conditions of waste chestnut shell and walnut shell for zinc ions in aqueous solution // *Environmental Science and Technology*. 2014. NS1. Pp. 129–131.
79. Segovia-Sandovala S.J., Ocampo-Pérez R., Berber-Mendoza M.S., Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Medellín-Castillo N.A. Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II) // *Journal of Water Process Engineering*. 2018. Vol. 25. Pp. 45–53. DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.06.007.
80. Orhan Y., Büyüküngör H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes // *Water Science and Technology*. 1993. Vol. 28. N2. Pp. 247–255.
81. Feizi M., Jalali M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015. Vol. 54. Pp. 125–136. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.03.027.
82. Altun T. Düşük maliyetli bazı doğal adsorbanlar kullanılarak ağır metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunun incelenmesi // *Doktora Tezi*. Konya, 2009. 234 p.
83. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review // *Bioresource Technology*. 2006. Vol. 97. N9. Pp. 1061–1085. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
84. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 177. N1–3. Pp. 70–80. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
85. Gupta V.K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review // *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 90. N8. Pp. 2313–2342. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
86. Li F., Liu G., Peng N., Lyu W., Yao K., Kang Y. The characteristics of reactive Brilliant Blue KN-R adsorbed by peanut shells and walnut shells // *Industrial Safety and Environmental Protection*. 2015. N1. Pp. 14–15.
87. Kang Y., Liu G., Li F., Peng N., Lü W., Yao K., Huang H. Research on the kinetics and thermodynamics for Reactive Brilliant Blue KN-R adsorption on peanut hull and walnut hull // *Environmental Engineering*. 2014. NS1. Pp. 31–33.
88. Tang R., Li W., Fan S., Shang H., Wang C., Zhao Y. Adsorptive property of cationic dye crystal violet onto walnut shell // *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*. 2018. Vol. 38. N3. Pp. 36–43.
89. Tang R., Dai C., Li C., Liu W., Gao S., Wang C. Removal of methylene blue from aqueous solution using agricultural residue walnut shell: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies // *Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 2017. Article 8404965. DOI: 10.1155/2017/8404965.
90. Dahri M.K., Kooh M.R.R., Lim L.B.L. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. Vol. 2. Pp. 1434–1444. DOI: 10.1016/j.jece.2014.07.008.
91. Cao J., Lin J., Fang F., Zhang M., Hu Z. A new adsorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 163. Pp. 199–205. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.04.046.
92. Ghazi Mokri H.S., Modirshahla N., Behnajady M.A., Vahid B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015. Vol. 12. Pp. 1401–1408. DOI: 10.1007/s13762-014-0725-6.

93. Kaya N., Yücel A.T., Konkan A., Mocur D., Gültekin M. Ceviz kabuğu ve fındık kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden dispers azo boyaların giderimi // Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University. 2011. Vol. 26. N3. Pp. 509–514.
94. Kuśmierk K., Świątkowski A. Removal of chlorophenols from aqueous solutions by sorption onto walnut, pistachio and hazelnut shells // Polish Journal of Chemical Technology. 2015. Vol. 17. N1. Pp. 23–31. DOI: 10.1515/pjct-2015-0005.
95. Kuśmierk K., Świątkowski A., Dabek L. Removal of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions using agricultural waste as low-cost adsorbents // Environment Protection Engineering. 2017. Vol. 43. N4. Pp. 149–163. DOI: 10.5277/epe170412.
96. Teixeira S., Delerue-Matos C., Santos L. Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells // Environmental Science and Pollution Research. 2012. Vol. 19. N8. Pp. 3096–3106. DOI: 10.1007/s11356-012-0853-9.

Поступила в редакцию 30 мая 2019 г.

После переработки 3 июля 2019 г.

Принята к публикации 29 ноября 2019 г.

Для цитирования: Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Шайхиева К.И., Сапронова Ж.А. Использование скорлупы грецкого ореха (*Juglans regia*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из природных и сточных вод // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 5–18. DOI: 10.14258/jcprn.2020025622.

Shaykhiyev I.G.¹, Svergzova S.V.^{2}, Shaykhiyeva K.I.¹, Sapronova Zh.A.¹ USE OF THE WALNUT SHELL (*JUGLANS REGIA*) AS A SORPTION MATERIAL TO REMOVE POLLUTANTS FROM NATURAL AND WASTE WATER*

¹ Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa, 68, Kazan, 420015 (Russia)

² Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, ul. Kostyukova, 46, Belgorod, 308012 (Russia), e-mail: pe@intbel.ru

The literature data on the crushed walnut shells usage as a sorption material for metal ions, dyes and some organic compounds removal from aqueous media are summarized. Trees of the *Juglans regia* species are widespread in Russia; their shells are natural annually replenished material that is of industrial importance and can be used as sorption material for the extraction of many pollutants from aquatic environments. The paper gives a characteristic of the walnut shell, shows the indicators of the main substances that make up the shell (cellulose, lignin, hemicellululose), indicates the approximate specific surface area for BET and the content of functional groups. The results of studies of the adsorption of metal ions and some dyes adsorption by walnut shells are considered. The values of sorption indices for the studied pollutants are given. It is shown that it is possible to increase the sorption characteristics by chemical modification of the *Juglans regia* shell. It is determined that sorption isotherms in most cases are more fully described by the Langmuir model, and the process kinetics in all cases obeys the pseudo-second order model.

Keywords: walnut shell, metal ions, dyes, adsorption, modification.

* Corresponding author.

References

1. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 209, pp. 172–184, DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
2. Malik D.S., Jain C.K., Yadav A.K. *Applied Water and Science*, 2017, vol. 7, pp. 2113–2136, DOI: 10.1007/s13201-016-0401-8.
3. Suhas, Gupta V.K., Carrott P.J.M., Singh R., Chaudhary M., Kushwaha S. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 216, pp. 1066–1076, DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.106.
4. Abdolali A., Guo W.S., Ngo H.H., Chen S.S., Nguyen N.C., Tung K.L. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 160, pp. 57–66, DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.037.
5. Gisi S.D., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. *Sustainable Materials and Technologies*, 2016, vol. 9, pp. 10–40, DOI: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
6. Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 270, pp. 244–271, DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.135.
7. Ray P.Z., Shipley H.J. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, vol. 5, pp. 29885–29907, DOI: 10.1039/C5RA02714D.
8. Devi P., Saroha A.K. *Science of The Total Environment*, 2017, vol. 578, pp. 16–33, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.220.
9. Dawood S., Sen T.K. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 2014, vol. 1, pp. 1–11, DOI: 10.17303/jce.2014.105.
10. Mu B., Wang A. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 1274–1294, DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.036.
11. Svergzuzova S.V., Stepanova S.V., Shaykhiyev I.G. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*, 2014, no. 6, pp. 183–186. (in Russ.).
12. Svergzuzova S.V., Spirin M.N. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*, 2014, no. 5, pp. 187–191. (in Russ.).
13. Svergzuzova S.V., Tarasova G.I., Malakhatka Yu.N. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*, 2012, no. 4, pp. 169–172. (in Russ.).
14. Svergzuzova S.V., Saprionova Zh.A., Svyatchenko A.V. *Rossiysko-kitayskiy nauchnyy zhurnal "Sodruzhestvo"*, 2017, no. 13, pp. 32–37. (in Russ.).
15. Svergzuzova S.V., Saprionova Zh.A., Svyatchenko A.V. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*, 2016, no. 12, pp. 160–164. (in Russ.).
16. Svergzuzova S.V., Saprionova Zh.A., Shaykhiyev I.G., Valiyev R.R. *Vestnik Kamchatskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018, no. 45, pp. 6–11. (in Russ.).
17. Svergzuzova S.V., Belovodskiy Ye.A., Bomba I.V., Kolesnikova I.V. *Aktual'nyye voprosy okhrany okruzhayushchey sredy: sbornik dokladov Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. [Actual issues of environmental protection: a collection of reports of the All-Russian Scientific and Technical Conference]. Belgorod, 2018, pp. 10–13. (in Russ.).
18. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no. 14, pp. 6017–6027, DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.064.
19. Demirbas A. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 157, pp. 220–229, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
20. Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A., Idris A. *Desalination*, 2011, vol. 280, pp. 1–13, DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
21. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, pp. 5043–5053, DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.030.
22. Shaykhiyev I.G. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2010, no. 3, pp. 15–25. (in Russ.).
23. Shaykhiyev I.G. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2010, no. 4, pp. 30–40. (in Russ.).
24. Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Yue Q.Y., Li Q., Nguyen T.V. *Bioresource Technology*, 2013, vol. 148, pp. 574–585, DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.124.
25. Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpää M. *Water Research*, 2016, vol. 91, pp. 156–173, DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008.
26. Tanweer A., Mond R., Arniza G., Othman S., Rokiah H. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 2011, vol. 29, no. 3, pp. 177–222, DOI: 10.1080/10590501.2011.601847.
27. Galblaub O.A., Shaikhiyev I.G., Stepanova S.V., Timirbaeva G.R. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol. 101, pp. 88–92, DOI: 10.1016/j.psep.2015.11.002.
28. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 4, pp. 127–141. (in Russ.).
29. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 5, pp. 161–165. (in Russ.).
30. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 6, pp. 160–164. (in Russ.).
31. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 11, pp. 199–202. (in Russ.).
32. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 16, pp. 177–179. (in Russ.).
33. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 22, pp. 162–167. (in Russ.).
34. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 2, pp. 165–167. (in Russ.).
35. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 10, pp. 152–154. (in Russ.).
36. Shaykhiyev I.G., Stepanova S.V., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 3, pp. 183–186. (in Russ.).
37. Shaykhiyev I.G. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 5, pp. 151–160. (in Russ.).

38. Shaykhiyev I.G., Kim T.N.T., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 3, pp. 171–179. (in Russ.).
39. Sverguzova S.V., Sapronova Zh.A., Svyatchenko A.V. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2018, no. 7–9, pp. 84–90. (in Russ.).
40. Sverguzova S.V., Sapronova Z.A., Sulim K., Svtatchenko A.V., Chebotaeva E. *IOP conference series: materials science and engineering – XXI International Scientific Conference on Advanced in Civil Engineering "Construction – The Formation of Living Environment"*. Moscow, 2018, vol. 365, article 022058.
41. Sverguzova S.V., Sapronova Zh.A., Svyatchenko A.V. *Innovatsionnyye puti resheniya aktual'nykh problem prirodopol'zovaniya i zashchity okruzhayushchey sredy: materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Chast' II*. [Innovative ways of solving urgent problems of environmental management and environmental protection: materials of the International scientific and technical conference. Part II]. Belgorod, 2018, pp. 212–217. (in Russ.).
42. Shaykhiyev I.G., Kim T.N.T., Shaykhiyeva K.I. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 11, pp. 153–155. (in Russ.).
43. Denisova T.R., Shaykhiyev I.G. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 24, pp. 145–158. (in Russ.).
44. Sen A., Pereira H., Olivella M.A., Villaescusa I. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 12, pp. 391–404, DOI: 10.1007/s13762-014-0525-z.
45. Shukla A., Zhang Y., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. 95, no. 1–2, pp. 137–152, DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00089-4.
46. Alekseeva A.A., Fazullin D.D., Kharlyamov D.A., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Stepanova S.V., Shaimardanova A.S. *International Journal of Pharmacy and Technology*, 2016, vol. 8, no. 2, pp. 14375–14391.
47. Alekseeva A.A., Shaikhiev I.G., Stepanova S.V. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2015, no. 3, pp. 19–30. (in Russ.).
48. Lu J., Zhao A., Cheng C. *Food and Machinery (China)*, 2014, no. 6, pp. 238–242.
49. *Orekh gretskiy* [Walnut] [Electronic resource]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Орех_грецкий. (in Russ.).
50. *FAOSTAT* [Electronic resource]. URL: <http://faostat.fao.org>.
51. Deniz F. *Desalination and Water Treatment*, 2014, vol. 52, pp. 219–226, DOI: 10.1080/19443994.2013.784879.
52. Zhang Y., Zhang X., Qin B., Xia M., Yan Y. *Journal of Yanan University (Natural Science Edition)*, 2014, vol. 33, no. 4, pp. 69–73.
53. Saqib A.N.S., Waseem A., Khan A.F., Mahmood Q., Khan A., Habib A., Khan A.R. *Ecological Engineering*, 2013, vol. 51, pp. 88–94, DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.12.063.
54. Almasi A., Omidi M., Khodadadian M., Khamutian R., Gholivand M.B. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2012, vol. 94, no. 4, pp. 660–671, DOI: 10.1080/02772248.2012.671328.
55. Zhong L., Lu X., Meng F. *Journal of East China Jiaotong University*, 2011, no. 1, pp. 52–56.
56. Li R., Zhang Y., Zhang Q., Meng Z., Tang C. *Journal of Agro-Environment Science (China)*, 2009, no. 8, pp. 1693–1700.
57. Pehlivan E., Altun T. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 155, no. 1–2, pp. 378–384, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.071.
58. Wang X.S., Li Z.Z., Tao S.R. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 721–729, DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.01.011.
59. Zafarani H.R., Bahrololoom M.E., Noubactep C., Tashkhourian J. *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 55, pp. 431–439, DOI: 10.1080/19443994.2014.917986.
60. Altun T., Pehlivan E. *Food Chemistry*, 2012, vol. 132, pp. 693–700, DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.10.099.
61. Banerjee M., Basu R.K., Das S.K. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, vol. 116, pp. 693–702, DOI: 10.1016/j.psep.2018.03.037.
62. Ding D., Zhao Y., Yang S., Shi W., Zhang Z., Lei Z., Yang Y. *Water Research*, 2013, vol. 47, no. 7, pp. 2563–2571, DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.014.
63. Ding D., Lei Z., Yang Y., Feng C., Zhang Z. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, vol. 270, pp. 187–195, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.056.
64. Altun T., Pehlivan E. *Clean*, 2007, vol. 35, no. 6, pp. 601–606, DOI: 10.1002/clen.200700046.
65. Kazmi M., Feroze N., Javed H., Zafar M., Ramzan N. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 2012, vol. 34, no. 6, pp. 1356–1365.
66. Santos M.T., Puna J.F., Barreiros A.M., Matos M. *CYPRUS2016 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, Limassol, 2016, URL: http://uest.ntua.gr/cyprus2016/proceedings/pdf/Santos_Puna_Agriculture_wastes_for_wastewater_treatment.pdf.
67. Gamze T.N., Mesci B. *Environment Protection Engineering*, 2011, vol. 37, no. 4, pp. 143–161.
68. Lu X., Rao T., Zhong L. *Environmental Pollution & Control (China)*, 2011, no. 1, pp. 66–69.
69. Lu X., Rao T., Zhang P. *Hubei Agricultural Sciences (China)*, 2011, vol. 2, pp. 270–276.
70. Xu Z., Li Y., Jiang Y. *Journal of Environmental Engineering*, 2012, vol. 6, no. 12, pp. 4504–4512.
71. Markovic D.Z., Bojic D.V., Bojic A.L., Nikolic G.S. *Hemijaska Industrija*. 2016, vol. 70, no. 1, pp. 243–255.
72. Çelebi H., Gök O. *International Journal of Environmental Research*, 2017, vol. 11, no. 1, pp. 83–90, DOI: 10.1007/s41742-017-0009-3.
73. Bozecka A., Sanak-Rydlewska S. *Archives of Mining Science*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 1241–1250, DOI: 10.2478/amsc-2013-0085.
74. Gala A., Sanak-Rydlewska S. *Przemysł Chemiczny*, 2010, vol. 89, no. 9, pp. 1225–1229.
75. Gala A., Sanak-Rydlewska S. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2011, vol. 20, no. 4, pp. 877–883.

76. Saadat S., Karimi-Jashni A. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 173, pp. 743–749, DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.042.
77. Bozecka A., Bozecki P., Sanak-Rydlowska S. *Archives of Mining Science*, 2014, vol. 59, no. 1, pp. 217–223, DOI: 10.2478/amsc-2014-0015.
78. Li N., Liu R., Zhang Y., Zhu G., Wang J., Xu Y., Wang S., Liu Y. *Environmental Science and Technology*, 2014, no. S1, pp. 129–131.
79. Segovia-Sandoval S.J., Ocampo-Pérez R., Berber-Mendoza M.S., Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Medellín-Castillo N.A. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, vol. 25, pp. 45–53, DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.06.007.
80. Orhan Y., Büyükgüngör H. *Water Science and Technology*, 1993, vol. 28, no. 2, pp. 247–255.
81. Feizi M., Jalali M. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, vol. 54, pp. 125–136, DOI: 10.1016/j.jtice.2015.03.027.
82. Altun T. *Doktora Tezi*. Konya, 2009, 234 p.
83. Crini G. *Bioresource Technology*. 2006, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
84. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
85. Gupta V.K., Suhas. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
97. Li F., Liu G., Peng N., Lyu W., Yao K., Kang Y. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2015, no. 1, pp. 14–15.
86. Kang Y., Liu G., Li F., Peng N., Lü W., Yao K., Huang H. *Environmental Engineering*, 2014, no. S1, pp. 31–33+94.
87. Tang R., Li W., Fan S., Shang H., Wang C., Zhao Y. *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*, 2018, vol. 38, no. 3, pp. 36–43.
88. Tang R., Dai C., Li C., Liu W., Gao S., Wang C. *Journal of Chemistry*, 2017, vol. 2017, article 8404965, DOI: 10.1155/2017/8404965.
89. Dahri M.K., Kooh M.R.R., Lim L.B.L. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, pp. 1434–1444, DOI: 10.1016/j.jece.2014.07.008.
90. Cao J., Lin J., Fang F., Zhang M., Hu Z. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 163, pp. 199–205, DOI: 10.1016/j.biortech.2014.04.046.
91. Ghazi Mokri H.S., Modirshahla N., Behnajady M.A., Vahid B. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 12, pp. 1401–1408, DOI: 10.1007/s13762-014-0725-6.
92. Kaya N., Yücel A.T., Konkan A., Mocer D., Gültekin M. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 2011, vol. 26, no. 3, pp. 509–514.
93. Kuśmierek K., Świątkowski A. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 23–31, DOI: 10.1515/pjct-2015-0005.
94. Kuśmierek K., Świątkowski A., Dabek L. *Environment Protection Engineering*, 2017, vol. 43, no. 4, pp. 149–163, DOI: 10.5277/epel170412.
95. Teixeira S., Delerue-Matos C., Santos L. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, vol. 19, no. 8, pp. 3096–3106, DOI: 10.1007/s11356-012-0853-9.

Received May 30, 2019

Revised July 3, 2019

Accepted November 29, 2019

For citing: Shaykhiyev I.G., Sverguzova S.V., Shaykhiyeva K.I., Saponova Zh.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 5–18. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020025622.