

Разработка способа очистки сточной воды, образующейся при получении фенолзамещающей фракции из жидких продуктов быстрого пиролиза древесины

Г.М. Бикбулатова^a, А.Р. Валеева^b, А.И. Валиуллина^c, А.Н. Грачев^d,
Р.М. Хазиахмедова^e, И.Р. Шарафутдинов^f

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Россия

^a gm.bikbulatova@yandex.ru, ^b samirhanova@rambler.ru, ^c almi.sabirzyanova@ya.ru,

^d energolesprom@gmail.com, ^e rimmo4ka_0694@mail.ru, ^f isk3641@yandex.ru

^a <https://orcid.org/0000-0003-1076-6889>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-8656-7643>, ^c <https://orcid.org/0000-0003-0909-9126>,

^d <https://orcid.org/0000-0001-9790-4564>, ^e <https://orcid.org/0000-0002-9278-816X>, ^f <https://orcid.org/0000-0003-4001-0273>

Статья поступила 31.10.2022, принята 11.11.2022

Одним из эффективных способов переработки лигноцеллюлозной биомассы является пиролиз, который позволяет вне зависимости от состава лигноцеллюлозной биомассы перерабатывать ее в жидкие продукты. Бионефть, полученная в результате быстрого пиролиза, набирает популярность во всем мире как замена ископаемого топлива. В процессе переработки пиролизных конденсатов на топливо и химические продукты образуется сточная вода (древесный уксус), содержащая органические кислоты, фураны и фенолы. При масштабном лесохимическом производстве данный отход образуется в больших количествах, и его складирование или сжигание крайне затратны. Слив данного стока в центральные канализационные системы невозможен по причине высокой токсичности и мутагенного действия. В связи с этим целью данного исследования является использование совокупности методов очистки сточной воды для дальнейшей возможности слива в центральные канализационные системы. На основании проведенного анализа в качестве основных методов очистки сточной воды пиролиза древесины предложена совокупность методов, заключающихся в последовательном проведении стадий очистки в виде адсорбции биоуглем и ультрафильтрации стока. Большая эффективность (77,1 %) в ходе предварительных испытаний достигнута методом адсорбционной очистки в динамическом режиме. Полученные результаты дают основание для дальнейшей доочистки. Одними из предлагаемых методов могут быть биологическая очистка или же обратный осмос, возможно дальнейшее сжигание. Целесообразно провести исследования, при которых возможны активация биоугля, полученного при пиролизе отходов древесины, и дальнейшее его использование в качестве сорбента.

Ключевые слова: биоуголь; древесный уксус; пирлеиновая кислота; бионефть; очистка сточной воды; отходы древесины.

Development of a method for purification of waste water formed during production of phenol-substituting fraction from liquid products of rapid wood pyrolysis

G.M. Bikbulatova^a, A.R. Valeeva^b, A.I. Valiullina^c, A.N. Gracheva^d,
R.M. Khaziakhmedova^e, I.A. Sharafutdinov^f

Kazan National Research Technological University; 68, Karl Marx St., Kazan, Republic of Tatarstan

^a gm.bikbulatova@yandex.ru, ^b samirhanova@rambler.ru, ^c almi.sabirzyanova@ya.ru,

^d energolesprom@gmail.com, ^e rimmo4ka_0694@mail.ru, ^f isk3641@yandex.ru

^a <https://orcid.org/0000-0003-1076-6889>, ^b <https://orcid.org/0000-0002-8656-7643>, ^c <https://orcid.org/0000-0003-0909-9126>,

^d <https://orcid.org/0000-0001-9790-4564>, ^e <https://orcid.org/0000-0002-9278-816X>, ^f <https://orcid.org/0000-0003-4001-0273>

Received 31.10.2022, accepted 11.11.2022

One of the effective ways of processing lignocellulose biomass is pyrolysis, which allows, regardless of the composition of lignocellulose biomass, to process it into liquid products - bio-oil obtained as a result of rapid pyrolysis is gaining popularity worldwide as a substitute for fossil fuels. In the process of processing pyrolysis condensates for fuel and chemical products, waste water (wood vinegar) is formed, containing organic acids, furans and phenols. With large-scale forest chemical production, this waste is formed in large quantities and the possibility of storage or incineration is extremely expensive. Drainage of this effluent to the central sewage systems is not possible due to high toxicity and mutagenic action. In this regard, the purpose of this study is to use a set of methods of wastewater treatment for further discharge into central sewer systems. Based on the analysis, a set of methods is proposed as the main methods of wastewater treatment of wood pyrolysis, consisting in the sequential stages of purification in the form of: bio-carbon adsorption and ultrafiltration of runoff. A high efficiency of 77.1% during preliminary tests is achieved by the method of adsorption purification in dynamic mode. The results obtained provide the basis for further post-treatment, one of the proposed methods may be biological purification or reverse osmosis, further incineration is possible. It is advisable to conduct research in which it is possible to activate the bio-coal obtained during the pyrolysis of wood waste and its further use as a sorbent.

Keywords: bio-coal; wood vinegar; pyrleic acid; bio-oil; waste water treatment; wood waste.

Введение. Лигноцеллюлоза является самым распространенным компонентом биомассы, она содержится в сельскохозяйственных отходах, древесине, отходах целлюлозно-бумажной промышленности. Более того, она является возобновляемым сырьем. Использование лигноцеллюлозных материалов, особенно из сельскохозяйственного и лесного секторов, может помочь снизить чрезмерную зависимость от нефтехимических ресурсов, обеспечивая при этом устойчивую альтернативу управлению отходами. Существует огромное множество вариантов применения лигноцеллюлозной биомассы, такие как биопереработка для производства биотоплива и биохимии, биомедицинские, фармацевтические препараты, биопластики, многофункциональные углеродные материалы и другие экологически чистые продукты [1–4]. Одним из эффективных способов переработки лигноцеллюлозной биомассы является пиролиз, который позволяет вне зависимости от состава лигноцеллюлозной биомассы перерабатывать ее в жидкие продукты. Бионефть, полученная в результате быстрого пиролиза, набирает популярность во всем мире как замена ископаемого топлива [5–11]. Бионефть имеет теплотворную способность почти половины дизельного топлива, т. е. 16–19 МДж/кг, но худшие свойства, такие как высокое содержание воды, высокая вязкость, низкий pH и плохая стабильность, что препятствует применению бионефти в качестве топлива. Наличие кислородосодержащих компонентов в бионефти и является основным ухудшающим показателем для обширного ее использования. Процентное содержание воды в бионефти варьируется от 15 до 35 % в зависимости от типа сырья и условий пиролиза [11]. Однако в связи с тем, что бионефть имеет разнообразный состав и связную структуру, выделить лишь воду не представляется возможным.

При каждом из методов модернизации бионефти неминуемо образуется водорастворимая фракция, которая будет иметь в своем составе растворенные вещества, такие как кислоты, фенолы, фураны, сахара и др. Их выделение не имеет смысла, так как большую часть составляет вода — до 95 %. Выход водорастворимой фракции (древесного уксуса) среди продуктов пиролиза составляет более 20 %. Это означает, что при обработке 1 т сырья будет произведено более 200 кг древесного уксуса. При проведении аналитического обзора выявлено, что выделение данных продуктов из водорастворимой фракции (древесный уксус) возможно, но экономически нецелесообразно, так как их содержание мало, и большая часть состава (до 95 %) — это вода.

Также выявлено возможное использование древесного уксуса в сельскохозяйственной промышленности в качестве органической добавки, стимулирующей рост растений, улучшение вкуса плодов, ускорение прорастания семян, уменьшение количества сорняков, удаление грибка и плесени,

отпугивание насекомых и др. Данные исследования позволяют предположить, что древесный уксус может быть применен на больших полях и посевах для выращивания различных видов растений.

Также следует учитывать, что количество образуемой при быстром пиролизе водорастворимой фракции несопоставимо при использовании ее только в качестве органической добавки, и более того, потенциальные производители могут отказаться от данного использования. Встает острый вопрос коммерциализации процесса пиролиза, утилизации древесного уксуса как сточной воды (СВ). Данное исследование направлено на решение задачи о возможности утилизации стока в центральные канализационные системы.

Постановка и решение задачи. Учеными Римского университета Ла Сапиенца были проведены исследования по биологической очистке сточных вод пиролиза тополя, где оценивалось влияние концентрации органических веществ, pH и температуры [12]. В качестве микроорганизмов использовалась биомасса от очистки городских сточных вод. Результаты исследования показали эффективность снижения органических соединений от 49 до 62 %. Тем не менее, ввиду необходимости поддержания постоянного нейтрального значения водородного показателя, низких концентраций загрязняющих веществ и оптимальной температуры для микроорганизмов метод био-окисления в случае нашей СВ является мало-приемлимым.

Имеются исследования по очистке сточных вод при пиролизе пластиковых отходов методами каталитического озонирования [13]. Исследования показали снижение уровня ХПК примерно на 32 и 38 % после 1 ч обработки с использованием подходов каталитического озонирования в щелочной среде [14], что проблематично для кислого стока пиролизной жидкости.

Мембранные методы позволяют разделять смеси различного состава с помощью селективно проницаемой пористой перегородки — мембраны под воздействием движущих сил, что особенно актуально для многокомпонентных углеводородных отходов бионефти. Одним из наиболее распространенных мембранных процессов, осуществляемых под воздействием давления, является ультрафильтрация, предназначенная для отделения дисперсных примесей с размером частиц ≈ 2 –100 нм. Недостаток мембран заключается в их забиваемости, с чем борются большинство исследователей в данной области путем модификации фильтров. Проведенными исследованиями [15–17] показана эффективность разделения водомасляных эмульсий более 99 %.

Исследователи [18; 19] предположили о возможности очистки сточной воды мелкодисперсным углем, получаемым при технологии пиролиза, тем самым осуществляя дополнительную утилизацию отхода производства. Работа направлена на получение

активированного угля из биоугля и применение его как сорбента при очистке сточных вод, образующихся при пиролизе древесины тополя. Доказана повышенная сорбционная способность (в 2,5 раза) активированного биоугля, полученного из пиролизной установки, в отличие от покупного активированного угля. Недостатком метода является необходимость периодической регенерации адсорбента.

На основании проведенного анализа в качестве основных методов очистки СВ пиролиза древесины предложена многостадийность методов, которая представляет собой стадии очистки в виде адсорбции биоуглем и ультрафильтрации стока.

Методики исследования. В настоящей работе проведено исследование очистки сточной воды с применением сорбента и ультрафильтрации. На территории РФ имеется инновационная модульная установка быстрого пиролиза для переработки отходов различных видов производств в товарный продукт (бионефть и биоуголь). Данная установка может

перерабатывать до 500 кг/ч сухого лигноцеллюлозного сырья в бионефть и уголь. Возможность переработки отходов сельскохозяйственных и деревообрабатывающих производств на местах, а также применение полученных продуктов в замкнутом цикле производства весьма актуальна. Продукты пиролиза были получены на данной установке [20–23]. В качестве модельной сточной воды использовался вакуумный дистиллят жидких продуктов быстрого пиролиза древесины. Вакуумная дистилляция осуществлялась при остаточном давлении 20 КПа и температуре 80 °С в реакторе с мешалкой.

Для возможности очистки сточной воды были исследованы ее состав и свойства (плотность стока 1,0–1,15 г/см³, рН 2,5–3,0). Состав был определен методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС), проводился на приборе GCMS-QP2010 фирмы Shimadzu на колонке HP-1 MS. Состав представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав и свойства сточной воды, полученной при быстром пиролизе древесины

Химическое наименование	Массовая доля, %	CAS №
Уксусная кислота	1,93–22	64–19–7
Пропионовая кислота	0,05–1,03	79–09–4
Бутановая кислота	0,14–0,45	107–92–6
Кротоновая кислота	0,008–0,05	107–93–7
Фурфурол	0,43–2,52	98–01–1
Метоксифенолы (по 2-метоксифенолу)	1,63–5,78	90–05–1
Вода	75–94	7732–18–5

Анализ показывает сложный химический состав сточной воды, состоящей преимущественно из органических загрязняющих веществ, что подтверждается высоким значением химического потребления кислорода (ХПК) \approx 120 000 мг. Кроме того, отход имеет низкое значение водородного показателя рН \approx 2, что в совокупности обуславливает дополнительные сложности при очистке ввиду невозможности применения большинства традиционных методов биоокисления, сорбции, ультрафильтрации. Согласно результатам биотестирования, летальная кратность разбавления рассматриваемого стока оставляет 714,3 раза, что характеризует его крайнюю токсичность. Входящие в состав метоксифенол и фурфурол обладают канцерогенным и мутагенным действием. Такая жидкость представляет опасность как для экосистемы в случае попадания в окружающую среду, так и для здоровья человека. В этой связи с целью нейтрализации и снижения концентрации

дисперсной фазы предложены методы коагуляции и флокуляции [24]. Процесс проводился с предварительной нейтрализацией 20%-ным раствором гидроксида натрия до достижения рН \approx 6,5 и добавлением 50 мг/л 10%-ного раствора оксихлорида алюминия в качестве коагулянта, с перемешиванием, последующим введением 3 мг/л флокулянта 1 % раствора полиакриламида марки 1150 и повторным перемешиванием. Далее образовывался осадок, который отделялся фильтрованием.

Сорбция позволяет достигать низких концентраций загрязняющих веществ в очищаемой воде при условии правильно выбранного адсорбента. В нашем случае использовался биоуголь, полученный на FPP 02 (рис. 1, а, б). Выход биоугля при переработке отходов древесины березы составляет 20–25 % в зависимости от температурных параметров процесса. Свойства биоугля представлены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства биоугля, полученного на установке FPP-02

Параметр, единица измерения	Значение
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	30–35
Плотность, кг/м ³	260–380
Содержание углерода, % масс.	60–80
Зольность, % масс.	Менее 6

Адсорбция проводилась в статических и динамических условиях. В статических условиях сточная вода (100 мл) перемешивалась с биоуглем массой 100 г в течение 3 ч мешалкой, после чего проба очищалась фильтрованием. Очистка в динамических условиях осуществлена на установке, представленной на рис 1, в, с помощью которой сточная вода проходила через слой мелкодисперсного древесного угля, помещенного в делительную воронку объемом 1 л. Пробы очищенной воды отбирались с расходом 2 капли в сек четырьмя порциями объемом по 100 мл и отфильтровывались.

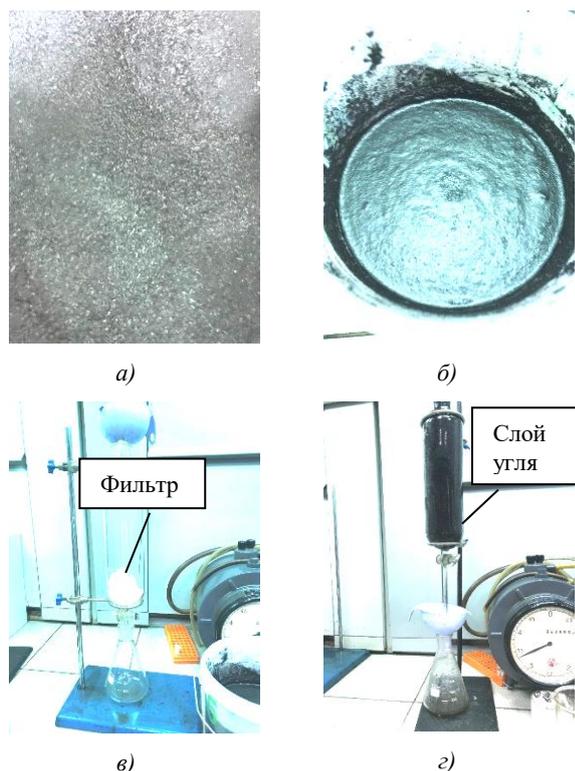


Рис. 1. Сорбция сточной воды: а — биоуголь; б — биоугольно-сточная эмульсия; в — установка по динамической сорбции сточной воды; г — процесс сорбции сточной воды в динамических условиях

Ультрафильтрация. С целью предотвращения разложения и забивания мембран исходный сток перед ультрафильтрацией нейтрализовался до $pH \approx 6,5$ и очищался методом коагуляции и флокуляции. Обработанный образец доочищался полиэфир-сульфоновой ультрафильтрационной мембраной с массой отсекаемых частиц 10 кДа при давлении 3 атм с использованием лабораторного мембранного модуля, представленного на рис. 2. Модуль представляет собой полый цилиндр с внутренним объемом 200 см³, снизу которого закрепляется на подставке мембрана, а сверху подается давление, создаваемое компрессором. В начале эксперимента эмульсия объемом 50 см³ заливается в рабочую емкость цилиндра, при этом одновременно включается магнитное перемешивающее устройство, в результате чего на поверхности мембраны образуется тангенциальный поток *cross-flow* с целью предотвращения явления концентрационной поляризации.

С помощью системы креплений, уплотнений и зажимов мембранный модуль герметизируется, после чего

создается требуемое давление, регистрируемое манометром, встроенным в компрессор, обуславливающее начало процесса разделения. Процесс разделения осуществлялся в течение 15 мин.



Рис. 2. Ультрафильтрация

Определение ХПК. Определение ХПК проводили ускоренным методом обратного титрования. Предварительно измерялась холодная проба, которая состояла из 1 мл дистиллированной воды; 2,5 мл 0,25 н раствора бихромата калия и 7,5 мл концентрированной серной кислоты. В результате образовывался раствор светло-коричневого цвета. Далее к нему добавляли индикатор — раствор н-фенилантрапиновой кислоты. После чего проводили титрование полученной смеси 0,25 н раствором соли Мора. Титрование прекращали после окрашивания раствора в светло-зеленый цвет. Средний расход раствора Мора составил для двух параллельных проб 2,35 мл.

После чего было проведено титрование исследуемых образцов, где вместо дистиллированной воды добавлялась анализируемая проба. Перед титрованием пробу сточной воды необходимо было разбавить в 100 раз дистиллированной водой в связи с высоким содержанием органических веществ. Вычисление ХПК проводили по формуле:

$$ХПК = \frac{(V_x - V) \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V_n},$$

где V_x — объем титранта при титровании холодной пробы; V — объем титранта при титровании анализируемой пробы; 8 — кислородное число; 0,25 — нормальность раствора соли Мора; V_n — объем пробы.

Определение pH выполнено потенциометрическим методом с использованием pH-метра марки КП-150 МИ.

Результаты исследования. Данные табл. 3 показывают высокую эффективность (77,1 %) адсорбционной очистки в динамическом режиме 1-й пробы, однако уже в 4-й пробе количество органических веществ по показателю ХПК увеличивается с 27 500 до 77 500 мгО/л, таким образом, эффективность снижется до 35,4 %, при этом объем очищенного стока (400 мл) не превысил половины объема загрузки адсорбента (1 000 мл), что в совокупности с низкой эффективностью обуславливает нерентабельность процесса на данном этапе исследований. Значение водородного показателя повышается незначительно. Адсорбция в статическом режиме приводит к снижению ХПК до 50 000 мгО/л, эффективность 58,3 %, что является максимальным значением в лабораторных условиях, так как в промышленности адсорберы работают в динамическом режиме.

Таблица 3. Результаты исследования очистки сточной воды сорбентом

№	Наименование образца	ХПК, мг О/л	pH
0	Исходная сточная жидкость	120 000	2,17
1. Адсорбция			
1.1 В динамическом режиме			
1.1.1	Адсорбция (1-я проба) + фильтрование	27 500	3,57
1.1.2	+ адсорбция (2-я проба) + фильтрование	40 000	
1.1.3	+ адсорбция (3-я проба) + фильтрование	50 000	
1.1.4	+ адсорбция (4-я проба) + фильтрование	77 500	
1.2 В статическом режиме			
1.2	Адсорбция + фильтрование	50 000	3,96
2. Ультрафильтрация			
2.1	Нейтрализация до pH \approx 6,5 + коагуляция-флокуляция + фильтрование	87 000	6,5
2.2	+ ультрафильтрация	80 000	6,5

В результате нейтрализации стока до pH \approx 6,5 и последующей коагуляции и флокуляции эффективность очистки составила 27,5 %, однако, вопреки ожидаемому, последующая мембранная очистка не привела к резкому снижению рассматриваемого параметра, ХПК составило 80 000 мгО/л, эффективность — 8,1 %. Данное обстоятельство объясняется несоответствием большого размера пор мембраны (10 кДа) и маленького диаметра растворенных частиц большинства загрязняющих веществ. Решением является применение мембранных процессов с меньшим размером пор мембран — нанофильтрации или обратного осмоса, что предполагает более низкие начальные концентрации (ХПК < 5 000 мгО/л).

Выводы. Результаты проведенных исследований показывают, что каждый из апробированных методов способен производить очистку воды от продуктов пиролиза отходов древесины, эффективность которой будет зависеть от тщательности проработки соответствующего технологического решения. Полученные результаты дают основание для дальнейшей доочистки. Одними из предлагаемых методов могут быть биологическая очистка или же обратный осмос, возможно дальнейшее сжигание. Целесообразно провести исследования, при которых возможны активация биоугля, полученного при пиролизе отходов древесины, и дальнейшее его использование в качестве сорбента.

Литература

1. Валеева А.Р., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Сабирзянова А.И. Определение влияния степени замещения фенола жидкими продуктами пиролиза древесины на прочность фенолоформальдегидной смолы // *Деревообрабатывающая пром-сть*. 2020. № 1. С. 88-95.
2. Ahmad Mahtab & Rajapaksha, Anushka & Lim. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. 2013. 99. P. 19-33.
3. Luo X., Wang Z., Meki K. Effect of co-application of wood vinegar and biochar on seed germination and seedling growth. *J Soils Sediments*. 2019. 19. P. 3934-3944.
4. Rasrendra C.B., Girisuta B. Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine // *Chemical Engineering Journal*. 2011. P. 176-177, 244-252.
5. Parakh P.D., Nanda S., Kozinski J.A. Eco-friendly transformation of waste biomass to biofuels. *Curr. Biochem. Eng.* 2020. 6. P. 120-134.
6. Nanda S., Azargohar R., Dalai A.K., Kozinski J.A. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. 50. P. 925-941.
7. Soo-Young No. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation - A review. 2014. 40. P. 1108-1125.
8. Terry L.M., Lia C., Jing J.C. Bio-oil production from pyrolysis of oil palm biomass and the upgrading technologies: A review. *Carbon Resources Conversion*. 2021. 4. P. 239-250.
9. Zhang S., Yang X., Zhang H. Liquefaction of biomass and upgrading of bio-oil: A Review, *Molecules*. 2019. 24 (12): 2250.
10. Lal Panwar N., Sanjay P.A. An overview of recent development in bio-oil upgrading and separation techniques. *Environmental Engineering Research*. 2021. 26 (5): 200382.
11. Wang S., Gu Y., Liu Q. Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Process Technol.* 2009. 90 (5). P. 738-745.
12. Palma L.Di, Bavasso I. Biological treatment of WW from pyrolysis plant: Effect of organics concentration, pH and temperature. *Water*. 2019. 11. P. 336.
13. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Savelyeva A.V. Sewage treatment from heavy metal ions by the method of deposition, using sulfur-alkaline WW as a reagent // *International Journal of Green Pharmacy*. 2017. 11, 4. P. 831-835.
14. Mehrjouei M., Müller S., Möller D. Treatment of pyrolysis WW using heterogeneous advanced oxidation processes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2014. 33, 1. P. 178-183.
15. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O. Intensification of separation of oil-in-water emulsions using polysulfonamide membranes modified with low-pressure radiofrequency plasma. *Petroleum Chemistry*. 2017. 57, 2. P. 159-164.
16. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Fedotov A.V. Treatment of waste water containing waste oil // *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. 8, 2. P. 14366-14374.
17. Fedotova A.V., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G. Effect of radiofrequency plasma treatment on the characteristics of polysulfonamide membranes and the intensity of separation of

- oil-in-water emulsions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. 54, 2. P. 174-179.
18. Caprariis B., Filippis P. Pyrolysis WW treatment by adsorption on biochars produced by poplar biomass // *Journal of Environmental Management*. 2017. 197. P. 231-238.
 19. Othaman R., Susilo A. Treatment of WW containing wood waste pyrolytic acid preservative by activated carbon in rubberwood manufacturing process // *American Journal of Chemical Engineering*. 2009. 9, 2. P. 1-7.
 20. Zabelkin S., Valeeva A., Sabirzyanova A., Grachev A., Bashkirov V. Neutrals influence on the water resistance coefficient of phenol-formaldehyde resin modified by wood pyrolysis liquid products // *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020. URL: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0> (дата обращения: 19.11.2022).
 21. Валеева А.Р., Сабирзянова А.И., Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А. Прочность фенолформальдегидной смолы модифицированной жидкими продуктами пиролиза древесины в зависимости от использования различных ее фракций // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы Междунар. науч.-технической конф. (17-20 мая 2021 г.)*. Томск, 2021. Т. 2. С. 240-241.
 22. Бикбулатова Г.М., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Валеева А.Р. Применение отходов растительного сырья в качестве модификатора битумных вяжущих материалов // *Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. XXIV Всерос. конф. (Республика Марий Эл, 26-30 июня 2017 г.)*. Яльчик, 2017. С. 32-39.
 23. Валеева А.Р., Башкиров В.Н., Бикбулатова Г.М. Термическая переработка древесных отходов для получения продуктов модификации фенол-формальдегидных смол // *Технология органических веществ: материалы 83-й науч.-технической конф. проф.-препод. состава, науч. сотрудников и аспирантов (4-15 февр. 2019 г.)*. Минск, 2019. С. 87-88.
 24. Бикбулатова Г.М., Грачев А.Н., Дряхлов В.О., Башкиров В.Н. Очистка сточных вод, образующихся при пиролизе древесины // *Химическая технология*. 2021. Т. 22. № 11. С. 488-492.
 8. Terrya L.M., Lia C., Jing J.C. Bio-oil production from pyrolysis of oil palm biomass and the upgrading technologies: A review. *Carbon Resources Conversion*. 2021. 4. P. 239-250.
 9. Zhang S., Yang X., Zhang H. Liquefaction of biomass and upgrading of biooil: A Review, *Molecules*. 2019. 24 (12): 2250.
 10. Lal Panwar N., Sanjay P.A. An overview of recent development in bio-oil upgrading and separation techniques. *Environmental Engineering Research*. 2021. 26 (5): 200382.
 11. Wang S., Gu Y., Liu Q. Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Process Technol.* 2009. 90 (5). P. 738-745.
 12. Palma L.Di, Bavasso I. Biological treatment of WW from pyrolysis plant: Effect of organics concentration, pH and temperature. *Water*. 2019. 11. P. 336.
 13. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Savelyeva A.V. Sewage treatment from heavy metal ions by the method of deposition, using sulfur-alkaline WW as a reagent // *International Journal of Green Pharmacy*. 2017. 11, 4. P. 831-835.
 14. Mehrjouei M., Müller S., Möller D. Treatment of pyrolysis WW using heterogeneous advanced oxidation processes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2014. 33, 1. P. 178-183.
 15. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O. Intensification of separation of oil-in-water emulsions using polysulfonamide membranes modified with low-pressure radiofrequency plasma. *Petroleum Chemistry*. 2017. 57, 2. P. 159-164.
 16. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Fedotov A.V. Treatment of waste water containing waste oil // *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. 8, 2. P. 14366-14374.
 17. Fedotova A.V., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G. Effect of radiofrequency plasma treatment on the characteristics of polysulfonamide membranes and the intensity of separation of oil-in-water emulsions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. 54, 2. P. 174-179.
 18. Caprariis B., Filippis P. Pyrolysis WW treatment by adsorption on biochars produced by poplar biomass // *Journal of Environmental Management*. 2017. 197. P. 231-238.
 19. Othaman R., Susilo A. Treatment of WW containing wood waste pyrolytic acid preservative by activated carbon in rubberwood manufacturing process // *American Journal of Chemical Engineering*. 2009. 9, 2. P. 1-7.
 20. Zabelkin S., Valeeva A., Sabirzyanova A., Grachev A., Bashkirov V. Neutrals influence on the water resistance coefficient of phenol-formaldehyde resin modified by wood pyrolysis liquid products // *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020. URL: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0> (дата обращения: 19.11.2022).
 21. Валеева А.Р., Сабирзянова А.И., Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А. Strength of phenol-formaldehyde resin modified by liquid pyrolysis products of wood depending on the use of its various fractions // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы Междунар. науч.-технической конф. (17-20 мая 2021 г.)*. Томск, 2021. Т. 2. P. 240-241.
 22. Бикбулатова Г.М., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Валеева А.Р. The use of waste vegetable raw materials as a modifier of bitumen binders // *Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. XXIV Всерос. конф. (Республика Марий Эл, 26-30 июня 2017 г.)*. Яльчик, 2017. P. 32-39.
 23. Валеева А.Р., Башкиров В.Н., Бикбулатова Г.М. Thermal processing of wood waste to obtain products of modification of phenol-formaldehyde resins // *Технология органических веществ: материалы 83-й науч.-технической конф. проф.-препод. состава, науч. сотрудников и аспирантов (4-15 февр. 2019 г.)*. Минск, 2019. P. 87-88.
 24. Бикбулатова Г.М., Грачев А.Н., Дряхлов В.О., Башкиров В.Н. Treatment of waste water generated during pyrolysis of wood // *Химическая технология (Chemical Technology)*. 2021. Т. 22. № 11. P. 488-492.

References

1. Valeeva A.R., Grachev A.N., Zabelkin S.A., Bashkirov V.N., Sabirzyanova A.I. Determination of the influence of the degree of phenol substitution by liquid wood pyrolysis products on the strength of phenol-formaldehyde resin // *Derevoobrabatativaushaya promishlennost' (Woodworking industry)*. 2020. № 1. P. 88-95.
2. Ahmad Mahtab & Rajapaksha, Anushka & Lim. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. 2013. 99. P. 19-33.
3. Luo X., Wang Z., Meki K. Effect of coapplication of wood vinegar and biochar on seed germination and seedling growth. *J Soils Sediments*. 2019. 19. P. 3934-3944.
4. Rasrendra C.B., Girisuta B. Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine // *Chemical Engineering Journal*. 2011. P. 176-177, 244-252.
5. Parakh P.D., Nanda S., Kozinski J.A. Eco-friendly transformation of waste biomass to biofuels. *Curr. Biochem. Eng.* 2020. 6. P. 120-134.
6. Nanda S., Azargohar R., Dalai A.K., Kozinski J.A. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. 50. P. 925-941.
7. Soo-Young No. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation - A review. 2014. 40. P. 1108-1125.