

АДСОРБЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ШАРОВИДНЫМ УГЛЕРОДНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ *LITSEA GLUTINOSA***Дао Ми Уиен, А.С. Сироткин, Ле Ван Тхуан, Конг Хонг Хань, Нгуен Х. Кыонг, Хоанг Хиен И**

Дао Ми Уиен, Александр Семенович Сироткин

Кафедра промышленной биотехнологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Российская Федерация, 420015

E-mail: myuyen@mail.ru, asirotkin66@gmail.com

Ле Ван Тхуан*

Центр современной химии, Институт исследований и разработок, Университет Зуи Тан, Дананг, Вьетнам
Факультет естественных наук, Университет Зуи Тан, Куангчунг, 03, Дананг, Вьетнам, 550000

E-mail: levanthuan3@duytan.edu.vn *

Конг Хонг Хань

Институт материаловедения Вьетнамской академии науки и технологий, Хоангкуоквьет, 18, Ханой, Вьетнам, 11355

E-mail: hanhch@ims.vast.ac.vn

Нгуен Х. Кыонг, Хоанг Хиен И*

Хошимин университет природных ресурсов и окружающей среды, Леванши, 236Б, Хошимин, Вьетнам 72107

E-mail: nhcuong@hcmunre.edu.vn, hhy@hcmunre.edu.vn*

*В настоящей работе путем карбонизации семян литсеи клейкой (*Litsea glutinosa*) получен шаровидный углеродный сорбент с целью его использования для удаления ионов никеля (II) из водных растворов. Для исследования равновесной адсорбции ионов никеля (II) на полученном сорбенте исследования проводили для различных интервалов времени от 15 мин до 600 мин при дозе адсорбента 8 г/л, температуре 25 °С, рН 4 и начальной концентрации раствора 20 мг/л. Концентрацию ионов никеля (II) определяли фотометрически с использованием диметилглиоксима при длине волны 470 нм. По значениям адсорбционной емкости углеродного сорбента сделан вывод о максимальной скорости адсорбционного процесса в течение его первых 120 мин. На основе исследования кинетических и изотермических характеристик было установлено, что процесс адсорбции ионов никеля (II) адекватно описывается изотермой Ленгмюра и характеризуется кинетикой псевдо-второго порядка, что свидетельствует о химических взаимодействиях окисгенированных активных центров на поверхности сорбента и молекул адсорбата. Проведенные эксперименты показали, что максимальная сорбционная емкость шаровидного углеродного сорбента по ионам никеля (II) составила 7,2 мг/г. Сопоставление этих данных с эффективностью адсорбционных материалов на основе растительного сырья и отходов позволяет сделать вывод, что полученный углеродный сорбент может быть рекомендован для очистки воды от ионов никеля (II). Кроме этого, были определены основные термодинамические параметры адсорбции ионов никеля в интервале температур от 298 до 318 К. Исследование термодинамики изученного процесса показало, что данный процесс характеризуется как самопроизвольный эндотермический.*

Ключевые слова: адсорбция, ионы никеля (II), шаровидный углеродный сорбент (ШУС), *Litsea glutinosa*

Для цитирования:

Дао Ми Уиен, Сироткин А.С., Ле Ван Тхуан, Конг Хонг Хань, Нгуен Х. Кыонг, Хоанг Хиен И Адсорбционное удаление ионов никеля (II) из водных растворов шаровидным углеродным сорбентом на основе *Litsea glutinosa*. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 71–78

For citation:

Dao My Uyen, Sirotkin A.S., Le Van Thuan, Cong Hong Hanh, Nguyen Huy Cuong, Hoang Hien Y Removal of nickel (II) from aqueous solution by adsorption onto spherical carbonaceous sorbent derived from *Litsea glutinosa* seeds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 71–78

REMOVAL OF NICKEL (II) FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION ONTO SPHERICAL CARBONACEOUS SORBENT DERIVED FROM *LITSEA GLUTINOSA* SEEDS

Dao My Uyen, A.S. Sirotkin, Le Van Thuan, Cong Hong Hanh, Nguyen Huy Cuong, Hoang Hien Y

Dao My Uyen, Alexander S. Sirotkin

Department on Industrial Biotechnology, Kazan National Research Technological University, Karl Marx Str.,68, Kazan, 420015, Russia

E-mail: myuyen@mail.ru, asirotkin66@gmail.com

Le Van Thuan*

Center for Advanced Chemistry, Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, Viet Nam

The Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Quang Trung, 03, Da Nang, 550000, Viet Nam

E-mail: levanthuan3@duytan.edu.vn*

Cong Hong Hanh

Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Hoang Quoc Viet, 18, Ha Noi, 11355, Viet Nam

E-mail: hanhch@ims.vast.ac.vn

Nguyen Huy Cuong, Hoang Hien Y*

Ho Chi Minh City University of Natural Resources and Environment, Le Van Sy, 236B, Ho Chi Minh, 72107, Vietnam

E-mail: nhcuong@hcmunre.edu.vn, hhy@hcmunre.edu.vn*

*In this study, a spherical carbonaceous adsorbent derived from *Litsea glutinosa* seeds was used for removing nickel ions from aqueous solution. In order to determine the equilibrium adsorption of nickel(II) ions onto the obtained adsorbent, the studied adsorption process was carried out for various time intervals from 15 to 600 min, with an adsorbent dosage of 8 g/l and an initial metal concentration of 20 mg/l, at temperature of 25 °C and pH 4. The concentration of nickel(II) ions was determined photometrically using dimethylglyoxime at a wavelength of 470 nm. The results obtained from evaluating the adsorption capacity of the spherical carbonaceous sorbent indicated that the adsorption rate reached maximum within 120 min of contact time. Based on the investigation of the kinetic and isothermal characteristics, it was found that the adsorption of nickel(II) ions was adequately described by the Langmuir isotherm and this process was characterized by pseudo-second order kinetics. This finding demonstrated the chemical interactions between active oxygenated groups on the sorbent surface and adsorbate molecules. The experiments also showed that the maximum adsorption capacity of the spherical carbonaceous sorbent for nickel (II) ions was 7.2 mg/g. Comparison of this resulting value of the studied adsorbent with that of the others based on plant raw materials and waste allows us to conclude that the carbonaceous sorbent derived from *Litsea glutinosa* seeds can be recommended for water purification from nickel(II) ions. In addition, the study of thermodynamics in the temperature range from 298 to 318 K revealed that nickel(II) adsorption by the spherical carbonaceous adsorbent is a spontaneous endothermic process.*

Key words: adsorption, nickel (II) ion, spherical carbonaceous sorbent (SCS), *Litsea glutinosa*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение ионами тяжелых металлов является одной из глобальных экологических проблем. Основная причина загрязнения водных сред связана с быстрым ростом промышленности, в частности, таких производств как кожевенное производство, металлургия, производство аккумуляторов и пигментов. Ионы тяжелых металлов, такие как свинец, никель, хром, цинк, медь и кадмий, присутствующие в сточных водах, являются стабильными, отличаются канцерогенными свойствами, способностью к биоаккумуляции и не поддаются биологическим превращениям [1]. Так, благодаря высокой растворимости в воде, токсичные ионы никеля (II) легко попадают в пищевую цепь с участием человека. Согласно данным Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ), нормативные пределы концентрации ионов никеля (II) для питьевой воды и поверхностных вод составляют 0,01 и 2 мг/л [2]. Превышение этого предела и накопление в организме приводит к таким негативным последствиям для здоровья, как диарея, энцефалопатия, анемия, гепатит, повреждение почек, повреждение легких, кожный дерматит и нарушение работы центральной нервной системы. Таким образом, ионы никеля (II), как и другие токсичные металлы, должны быть эффективно удалены из промышленных сточных вод перед сбросом в окружающую среду.

Существует несколько различных методов для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов: адсорбция, химическое осаждение, электродиализ, мембранное разделение, хелатирование, обратный осмос, ионный обмен, ультрафильтрация. Среди них адсорбционный метод является перспективным для удаления тяжелых металлов из водных растворов на основании таких преимуществ, как высокая эффективность процесса и его технологичность, невысокие эксплуатационные затраты [3].

В последнее время активно ведутся разработки по использованию возобновляемого сырья и растительных отходов в качестве основы для получения сорбционных материалов с целью удаления ионов металлов и других компонентов из сточных вод. В качестве исходных сырьевых ресурсов применяются смолы [4], оболочки зерен пшеницы, овса, ячменя [5], кожура авокадо [6] и оливковые косточки [7].

В настоящей работе предложен шаровидный углеродный адсорбент, полученный из семян *litseu клейкой* (*Litsea glutinosa*), представляющей собой вечнозеленое дерево, распространенное в смешанных лесах субтропических и тропических стран, в том числе в Китае, Мьянме, Таиланде, Камбодже, Лаосе, Малайзии и Вьетнаме. Плоды *L. glutinosa* и его семена имеют сферическую форму диаметром около 8-10 мм и 3-7 мм и являются несъедобными. В связи с этим использование плодов *L. glutinosa* в качестве исходного сырья для получения шаровидного углеродного сорбента для использования в технологиях водоочистки и водоотведения является перспективным.

Как правило, активация сорбента осуществляется химическим и физическим (термическим) методами. По сравнению с физической активацией преимуществами химической активации являются низкие затраты энергии, обеспечение высокой удельной поверхности и мезопористой (транспортной) структуры сорбента. Целью настоящего исследования являлось изучение процесса адсорбции ионов никеля (II) на сферическом сорбенте, полученном из семян *L. glutinosa* путем химической активации и кинетических закономерностей этого процесса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Приготовление углеродного сорбента

В качестве объекта исследования использовали углеродный адсорбент, полученные из семян *L. glutinosa*. Плоды *L. glutinosa*, собранные в лесах центрального Вьетнама, имеют следующий состав: экстракта 26,37%; целлюлозы 17,35%; гемицеллюлозы 25,52%; лигнин 27,65%; золы 3,11% [8,9].

Получение шаровидного углеродного сорбента (ШУС) осуществлялось в соответствии с литературой [10] и представлены на рис. 1.

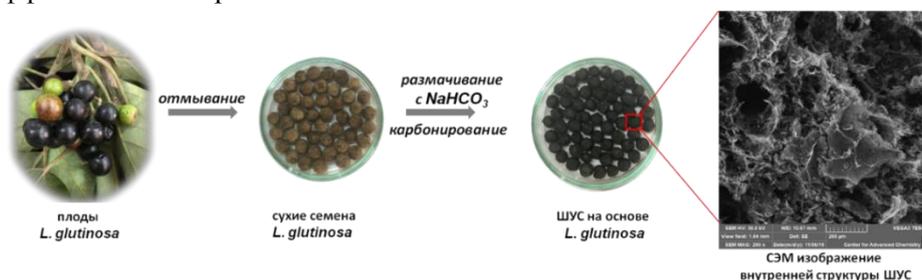


Рис. 1. Получение ШУС на основе плодов *L. glutinosa*
Fig. 1. Obtaining SCS derived from *L. glutinosa* seeds

Изучение адсорбционных свойств ШУС проводили по удалению ионов никеля (II) из модельного раствора сульфата никеля концентрацией

от 10 до 200 мг/л. Раствор сульфата никеля готовили растворением $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, США) в дистиллированной воде. Концентрацию ионов никеля (II) определяли фотометрическим методом (УФ-спектрофотометр Cary 60, Agilent Technologies, США) с использованием диметилглиоксима при длине волны 470 нм [3].

Текущую и равновесную адсорбционную емкость (Q , мг/г) вычисляли по формулам:

$$Q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$Q_{\text{равн}} = \frac{c_0 - c_{\text{равн}}}{m} \cdot V \quad (2)$$

где c_0 , c_t и $c_{\text{равн}}$ – исходная, текущая и равновесная концентрации ионов никеля (II) в растворе, соответственно мг/л; V – объем раствора, л; m – навеска адсорбента, г.

Описание кинетики адсорбции

Для исследования равновесной адсорбции ионов никеля (II) на полученном сорбенте проводили эксперименты для различных интервалов времени от 15 мин до 600 мин при дозе адсорбента 8 г/л, температуре 25 °С, рН 4 и начальной концентрации раствора 20 мг/л. Для изучения кинетических закономерностей процесса были применены различные кинетические модели, включая псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка. Кроме того, для изучения механизма диффузии ионов никеля (II) в порах адсорбента была использована модель лимитирующей внутренней диффузии.

Модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка описываются формулами, соответственно [11]:

$$\lg(Q_{\text{равн}} - Q_t) = \lg Q_{\text{равн}} - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{\text{равн}}^2} + \frac{1}{Q_{\text{равн}}} t \quad (4)$$

где $Q_{\text{равн}}$, Q_t (мг/г) – адсорбционная емкость в равновесии и в любой момент времени t (мин), соответственно; k_1 , k_2 (мин^{-1}) – константы скорости адсорбции по моделям первого и второго порядка.

Внутри-диффузионная модель процесса адсорбции выражается уравнением [3]:

$$Q_t = k_p t^{0.5} + c \quad (5)$$

где $t^{0.5}$ – время полураспада ($\text{мин}^{0.5}$), k_p – константа скорости внутримолекулярной диффузии ($\text{г/мг/мин}^{0.5}$), c – толщина пограничного слоя.

Изучение адсорбционного равновесия

Построение изотерм адсорбции ионов никеля (II) в растворах проводилось в диапазоне концентрации от 10 до 200 мг/л при рН 5, температуре 25 °С в течение 10 ч. Для определения наиболее подходящей модели адсорбционного процесса использовались следующие линеаризованные урав-

нения изотерм сорбции, описывающие адсорбционное равновесие [12]:

– Ленгмюра:

$$\frac{c_{\text{равн}}}{Q_{\text{равн}}} = \frac{1}{K_L Q_{\text{макс}}} + \frac{c_{\text{равн}}}{Q_{\text{макс}}} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (7)$$

– Фрейндлиха:

$$\ln Q_{\text{равн}} = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln c_{\text{равн}} \quad (8)$$

где $Q_{\text{макс}}$ – максимальная адсорбционная емкость (мг/г), K_L – константа равновесия Ленгмюра, R_L – фактор разделения ($0 < R_L < 1$); k – константа равновесия Фрейндлиха, n – эмпирическая константа (от 0,1 до 0,6).

Оценка термодинамики адсорбции

Свободная энергия Гиббса (ΔG) вычисляется по уравнению (9-11) в интервале температур 25-45 °С при различных начальных концентрациях ионов никеля (II) от 10 до 30 мг/л.

$$K_c = \frac{Q_{\text{равн}}}{c_{\text{равн}}} \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11)$$

где K_c – коэффициент распределения адсорбции, T – температура (К), а R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$).

Из уравнений (10) и (11) можно получить уравнение зависимости коэффициента распределения адсорбции ($\ln K_c$) от температуры ($1/T$):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

Таким образом, величины изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) рассчитываются по наклону прямой $\ln K_c = f(1/T)$ из уравнения вида $y = ax + b$, где a и b являются константами, характеризующими $\Delta H/R$ и $\Delta S/R$ [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика адсорбции и диффузионные ограничения

Время контакта является важным параметром для изучения кинетических закономерностей адсорбционного процесса. Изменение адсорбционной емкости углеродного сорбента по времени показано на рис. 2а, из которого видно, что в течение первых 120 мин скорость адсорбционного процесса быстро увеличивается вследствие большого количества свободных адсорбционных участков на поверхности ШУС. При дальнейшем увеличении времени контакта скорость адсорбции уменьшается из-за постепенного заполнения сорбатов пористой поверхности ШУС, и адсорбционный процесс достигает равновесия.

Значения кинетических параметров уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка представлены в табл. 1. Из полученных результатов видно, что, по сравнению с моделью псевдо-первого порядка, модель псевдо-второго порядка отличается несколько большей адекватностью ($R^2 = 0,9919$). Эти данные подтверждаются сопоставлением расчетного и фактического значений равновесной адсорбционной емкости.

Таким образом, кинетическая закономерность адсорбции ионов никеля (II) шаровидным углеродным сорбентом описывается уравнением адсорбции псевдо-второго порядка.

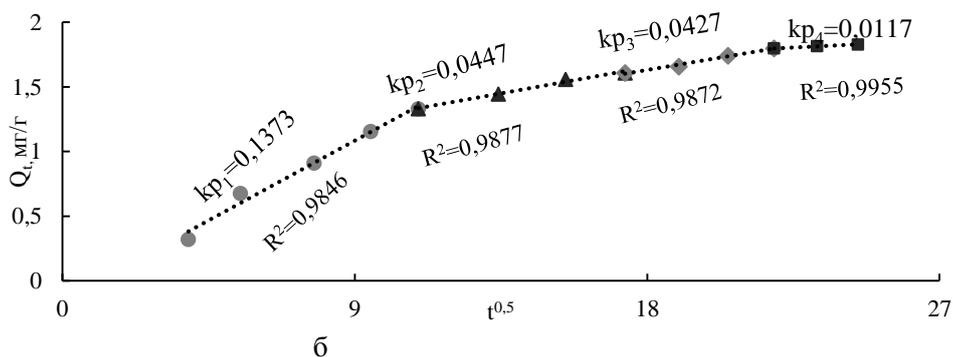
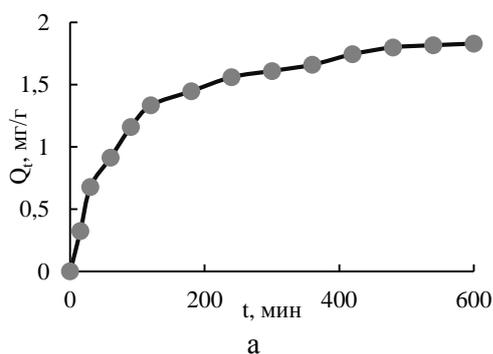


Рис. 2. Кинетика адсорбции (а) и линейризация кинетических кривых адсорбции ионов никеля (II) на ШУС по внутренней диффузии модели (б) ($C_0=20$ мг/л, доза адсорбента 8 г/л, температура 25 °С, pH 4)

Fig. 2. Adsorption kinetic (a) and linear kinetic for sorption of nickel (II) ion on the SCS using internal diffusion model (b) ($C_0=20$ mg/l, adsorbent dose 8 g/l, temperature 25 °C, pH 4)

Таблица 1

Параметры линейного уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядка адсорбции ионов никеля (II) шаровидным углеродным сорбентом
Table 1. Parameters of linear equation of pseudo-first and pseudo-second order model for adsorption nickel (II) ion on SCS

Псевдо-первый порядок адсорбции		Псевдо-второй порядок адсорбции	
R^2	0,9548	R^2	0,9919
k_1 (мин ⁻¹)	0,0041	k_2 (мин ⁻¹)	0,0088
$Q_{равн, рас}$ (мг/г)	1,3747	$Q_{равн, рас}$ (мг/г)	1,9794
$Q_{равн, экс}$ (мг/г)	1,83	$Q_{равн, экс}$ (мг/г)	1,83

Применимость модели псевдо-второго порядка связана с тем, что в адсорбционном процессе играет определенную роль химическое взаимодействие между поверхностью активированного угля и адсорбатом, и адсорбция протекает посредством реакций поверхностного обмена ионов никеля (II) с оксигенированными активными центрами углеродного адсорбента до тех пор, пока эти функциональные центры не полностью заняты. Далее отмечается диффузия в пористой структуре адсорбента и адсорбция в его внутренних порах [14]. Внутренняя диффузия обычно намного медленнее, чем внешние взаимодействия между поверхностными молекулами и кислородными функциональными группами адсорбента [15].

Во внутридиффузионной модели зависимость Q_t от $t^{0.5}$ предполагает стадию, лимитирующую общий адсорбционный процесс. Известно, что если эта зависимость описывается прямой и проходит через начало координат, то процесс адсорбции лимитирует внутренняя диффузия [16]. Если эта зависимость описывается не прямой, то процесс протекает в смешанно-диффузионной области. Как видно на рис. 2б, кинетическая кривая адсорбции ионов никеля (II) на ШУС включает четыре стадии, демонстрирующие полилинейность.

Первый линейный участок обозначает внешний массоперенос, то есть ионы никеля диффундируют на внешней поверхности ШУС с высокой скоростью. Вторая стадия адсорбции характеризуется пленочной диффузией с медленным переносом ионов никеля (II) от пограничного слоя к поверхности адсорбента, а затем к порам адсорбента, что описывается третьим линейным сегментом. Последний сегмент кинетической зависимости характеризует равновесную стадию адсорбции с заполнением адсорбционных центров в порах ШУС. Исходя из полученных значений k_p (рис 2б), можно предположить, что помимо основного механизма внешнего массопереноса адсорбция ионов никеля (II), в основном, регулируется механизмом пленочной диффузией и диффузией в порах.

Изотерма адсорбции

Связь между равновесной концентрацией вещества в растворе и адсорбционной емкостью материала при постоянной температуре описывается изотермами адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. При этом изотерма Фрейндлиха описывает

поведение поверхностей адсорбентов с ярко выраженной гетерогенностью и полярных адсорбатов. Напротив, модель изотермы Ленгмюра описывает адсорбент, содержащий конечное число адсорбционных центров с однородной структурой поверхности [17]. В табл. 2 представлены расчетные параметры линеаризованной изотермы адсорбции иона никеля (II) на поверхности ШУС по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Результаты сравнительного анализа изотерм адсорбции ионов никеля (II) свидетельствует, что изотерма Ленгмюра лучше описывает процесс адсорбции ($R^2 = 0,9917$), величины константы Ленгмюра и фактора разделения показывают о высоком сродстве поверхности изученного адсорбента к ионам никеля (II). Как показано в табл. 2, согласно уравнению Ленгмюра максимальная адсорбционная способность адсорбента составляет 7,2 мг/г. Сопоставление этих данных с эффективностью адсорбционных материалов на основе растительного сырья и отходов (приведены в табл. 3) позволяет сделать вывод, что полученный углеродный сорбент может быть рекомендован для очистки воды от ионов никеля (II).

Таблица 2

Параметры изотерм процесса адсорбции ионов никеля (II) на ШУС

Table 2. Isotherm parameters for adsorption of nickel (II) ion onto SCS

По модели Ленгмюра		По модели Фрейндлиха	
R^2	0,9917	R^2	0,8119
K_L , (мин ⁻¹)	0,4892	K_F	12,4394
Q_{\max} , (мг/г)	7,2254	n	0,4601
R_L	0,0101 – 0,1697		

Таблица 3

Сравнение максимальной адсорбционной емкости ионов никеля (II) сорбционными материалами на основе различного растительного сырья и отходов

Table 3. Comparison of maximum adsorption capacity of nickel (II) ions by sorption materials based on various plant materials and waste

Сорбционный материал	Q_{\max} , (мг/г)	Литература
Солома <i>Miscanthus</i>	9,1	Shen и др., 2018 [18]
Опилки <i>Acacia auriculiformis</i>	7,0	Denisova и др., 2018 [18]
Рисовая шелуха	6,9	Shen и др., 2017 [20]
Листья акации ушковидной	6,02	Галимова и др., 2020 [21]
Мягкая древесина	3,3	Shen и др., 2018 [18]

Термодинамика процесса адсорбции

Была исследована зависимость адсорбционной способности ШУС от температуры в интервале от 25 до 45 °С (298-318 К). Полученные результаты показали, что адсорбционная емкость ШУС относительно ионов никеля (II) увеличивается с ростом температуры (рис. 3). В целом, увеличение скорости адсорбции с ростом температуры может быть связано с увеличением подвижности ионов никеля, обуславливающим повышение их кинетической энергии, что способствует формированию поверхностного монослоя и увеличению скорости внутренней диффузии адсорбата [22]. Приведенные результаты хорошо согласуются с экспериментальными и литературными данными об адсорбции ионов никеля (II) шелухой *Oryza sativa* [23].

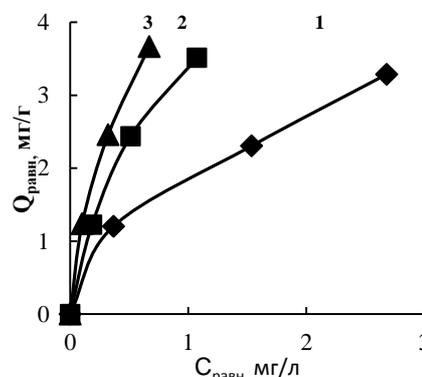


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) на ШУС при различных температурах: (1) - 298 К; (2) - 308 К; (3) - 318 К ($C_0=10 - 30$ мг/л, доза адсорбента 8 г/л, pH 7)

Fig. 3. Adsorption isotherms of nickel (II) ion onto the SCS at different temperatures: (1) - 298 K; (2) - 308 K; (3) - 318 K ($C_0=10 - 30$ mg/l, adsorbent dose 8 g/l, pH 7)

Расчетные термодинамические параметры процесса адсорбции ионов никеля (II) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов никеля (II) на ШУС

Table 4. Thermodynamic parameters of the adsorption process of nickel (II) ion on the SCS

T (K)	K_c	ΔG (Дж/моль)	ΔH (кДж/моль)	ΔS (Дж/(моль·К))
298	1,50	-1004,57	64,26	219,86
308	4,76	-3995,67		
318	7,61	-5366,64		

Отрицательные значения свободной энергии Гиббса указывают на то, что адсорбция ионов никеля (II) на поверхности ШУС является самопроизвольным процессом и не требует энергии извне.

Как видно из табл. 4, с ростом температуры значение ΔG уменьшается, и скорость адсорбции увеличивается. Это также указывает на то, что процесс адсорбции никеля (II) на ШУС становится более благоприятным при более высоких температурах. Положительные значения энтальпии (ΔH) позволяют предположить, что адсорбция ионов никеля (II) на поверхности ШУС является эндотермическим процессом. Кроме того, положительное значение ΔS отражает увеличение разупорядоченности на границе раздела твердое тело/жидкость в ходе адсорбции ионов никеля (II). Положительное значение ΔS также предполагает, что хаотичность на границе твердый сорбент – раствор увеличивается во время процесса адсорбции, что отражает, главным образом, дополнительную трансляционную энтропию, полученную молекулами растворителя, ранее адсорбированными на ШУС, но вытесняемыми ионами никеля (II) [21].

ВЫВОДЫ

Установлена способность шаровидного углеродного сорбента, полученного из семян *L. glutinosa*, к удалению ионов никеля (II) из водного раствора. Показано, что кинетические закономерности адсорбции ионов никеля (II) на шаровидном углеродном сорбенте описываются уравнением псевдо-второго порядка, что свидетельствует о химических взаимодействиях окисгенированных активных центров на поверхности сорбента и молекул адсорбата. Выявлено, что экспериментальные данные равновесной адсорбции адекватно описываются моделью Ленгмюра. Показано, что максимальная адсорбционная емкость полученного сорбента по отношению к ионам никеля (II) составила 7,2 мг/г. По результатам оценки термодинамических характеристик процесса адсорбции показано, что адсорбционная емкость увеличивалась с повышением температуры в интервале от 298 до 318 К в процессе самопроизвольного эндотермического поглощения ионов никеля (II).

Работа финансируется Вьетнамским национальным фондом развития науки и технологий (NAFOSTED) в рамках гранта № 104.05–2019.03.

This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) in the frame of grant number 104.05–2019.03.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Kapahi M., Sachdeva S.** Bioremediation options for heavy metal pollution. *J. Heal. Pollut.* 2019. V. 9. N 24. P. 191203. DOI: 10.5696/2156-9614-9.24.191203.
2. W.H. Organization, Water, Sanitation and Health Team., Guidel. Drink. Qual. Inc. First Add. 1 [electronic resource]. 2006. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43428>.
3. **Le V.T., Dao M.U., Le H.S., Tran D.L., Doan V.D., Nguyen H.T.** Adsorption of Ni(II) ions by magnetic activated carbon/chitosan beads prepared from spent coffee grounds, shrimp shells and green tea extract. *Environ. Tekhnol.* 2020. V. 41. N 21. P. 2817–2832. DOI: 10.1080/09593330.2019.1584250.
4. **Дударев В.И., Ирнчинова Н.В., Филатова Е.Г.** Адсорбция ионов никеля (II) из водных растворов углеродными адсорбентами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 75–80.
Dudarev V.I., Irinchinova N. V., Filatova E.G. Adsorption of ions of nickel (II) from water solutions with carbon adsorbents. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 1. P. 75–80. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5455.
5. **Stepanova S.V., Shaihiiev I.G.** Waste from grain processing as sorption materials for nickel ions. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2014. V. 17. P. 181–183.
6. **Mallampati R., Xuanjun L., Adin A., Valiyaveetil S.** Fruit peels as efficient renewable adsorbents for removal of dissolved heavy metals and dyes from water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 1117–1124. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00207.
7. **Ahmed A.M., Ali A.E., Ghazy A.H.** Adsorption Separation of Nickel from Wastewater by using Olive Stones. *Adv. J. Chem. A.* 2019. P. 79–93. DOI: 10.29088/sami/ajca.2019.2.7993.
8. **Qu T., Guo W., Shen L., Xiao J., Zhao K.** Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 10424–10433. DOI: 10.1021/ie1025453.
9. **Li S., Xu S., Liu S., Yang C., Lu Q.** Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Process. Technol.* 2004. V. 85. P. 1201–1211. DOI: 10.1016/j.fuproc.2003.11.043.
10. **Dao M.U., Le H.S., Hoang H.Y., Tran V.A., Doan V.D., Le T.T.N., Sirotkin A., Le V.T.** Natural core-shell structure activated carbon beads derived from *Litsea glutinosa* seeds for removal of methylene blue: Facile preparation, characterization, and adsorption properties. *Environ. Res.* 2020. V. 198. P. 110481. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110481.
11. **Ali T.A., Salam H.M.A.E., Ali H.R., Mustafa Yu.M.** Evaluation of the behavior of Ca (II) and Mg (II) ions, which were adsorbed from water (water hardness) using a potentiometric sensor with an electrode based on a modified organometallic copper core structure. *Electrokhimiya.* 2019. V. 55. P. 808–824. DOI: 10.1134/s0424857019070028.
12. **Le V.T., Doan V.D., Nguyen D.D.** A Novel Cross-Linked Magnetic Hydroxyapatite/Chitosan Composite: Preparation, Characterization, and Application for Ni (II) Ion Removal from Aqueous Solution. *Water, Air, Soil Pollut.* 2018. V. 229. DOI: 10.1007/s11270-018-3762-9.
13. **Han Q., Wang J., Goodman B.A., Xie J., Liu Z.** High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technol.* 2020. V. 366. P. 239–248. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.02.013.

14. **Álvarez-Torrellas S., Muñoz M., Zazo J.A., Casas J.A., García J.** Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-Onopordum acanthium L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. *J. Environ. Manag.* 2016. V. 183. P. 294–305. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.08.077.
15. **Kousha M., Daneshvar E., Dopeikar H., Taghavi D., Bhatnagar A.** Box-Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chem. Eng. J.* 2012. V. 179. P. 158–168. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.073.
16. **William Kajumba G., Emik S., Öngen A., Kurtulus Özcan H., Aydın S.** Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Adv. Sorption Process Appl.* 2019. P. 1–19. DOI: 10.5772/intechopen.80495.
17. **Kotova D.L., Pham T.G., Krysanova T.A., Vasileva S.Yu., Timchenko Yu.A., Beketov B.N.** Description of the sorption isotherm of pyridoxine hydrochloride on clinoptilolite tuff. *Sorbts. Khromatograf. Analiz.* 2014. V. 14. N 4. P. 572–577.
18. **Shen Z., Zhang Y., Jin F., Alessi D.S., Zhang Y., Wang F., McMillan O., Al-Tabbaa A.** Comparison of nickel adsorption on biochars produced from mixed softwood and Miscanthus straw. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 14626–14635. DOI: 10.1007/s11356-018-1674-2.
19. **Denisova T.R., Sippel I.Y., Nguyen K.T.T., Galimova R.Z., Shaikhiev I.G.** Investigation of nickel ions adsorption by Acacia auriculiformis components. *Int. J. Green Pharm.* 2018. V. 12. P. S895–S899. DOI: 10.22377/ijgp.v12i04.2294.
20. **Shen Z., Zhang Y., McMillan O., Jin F., Al-Tabbaa A.** Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24. P. 12809–12819. DOI: 10.1007/s11356-017-8847-2.
21. **Galimova R.Z., Shaihiiev I.G.** Adsorption of nickel (II) ions by acacia leaves. Coll. of Rep. of the Internat. Sci. and Techn. Conf. "Rational Use of Natural Resources and Processing of Technogenic Raw Materials. Fundamental Problems of Science, Materials Science, Chemistry and Biotechnology". Alushta-Belgorod. 2020. P. 53-57.
22. **Almeida C.A.P., Zanela T.M.P., Machado C., Flores J.A.A., Scheibe L.F., Hankins N.P., Debacher N.A.** Removal of methylene blue by adsorption on aluminosilicate waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Water Sci. Technol.* 2016. V. 74. P. 2437–2445. DOI: 10.2166/wst.2016.408.
23. **Zafar S., Khan M.I., Khraisheh M., Lashari M.H., Shahida S., Azhar M.F., Prapamonthon P., Mirza M.L., Khalid N.** Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of nickel ions onto husk of oryza sativa. *Desalin. Water Treat.* 2019. V. 167. P. 277–290. DOI: 10.5004/dwt.2019.24646.

Поступила в редакцию 05.04.2021

Принята к опубликованию 17.08.2021

Received 05.04.2021

Accepted 17.08.2021