



Исследование адсорбции ионов Ni(II) корой акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*), модифицированной растворами кислот

Р. З. Галимова¹, Д. А. Нгуен^{1✉}, И. Г. Шайхиев¹, Т. К. Т. Нгуен²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: nguyenducanh.inest51@gmail.com

²Индустриальный университет Вьетчи, Вьетчи, Вьетнам

Поступила в редакцию: 15.07.2022 г.; после доработки: 01.09.2022 г.; принята в печать: 08.09.2022 г.

Аннотация – Кора акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*), модифицированная разбавленными (1–3%) растворами азотной и фосфорной кислот, изучена в качестве биосорбента для удаления ионов Ni²⁺ в статических условиях. Результаты проведенного исследования показали, что изотермы адсорбции ионов Ni²⁺ на образцах нативной и модифицированной растворами кислот коры *Acacia auriculiformis* относятся к изотермам I типа, согласно классификации ИЮПАК и L-типу, согласно классификации Гильса. Максимальная сорбционная ёмкость нативной коры *Acacia auriculiformis* по ионам Ni²⁺ составляет 9,0 мг/г. Выявлено, что с увеличением концентрации растворов минеральных кислот, сорбционная ёмкость модифицированных образцов коры *Acacia auriculiformis* по ионам Ni²⁺ увеличивается. Определено, что изотермы адсорбции наиболее адекватно описываются моделью Ленгмюра. Показано, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Результаты расчетов термодинамических параметров (ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0) свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса физической адсорбции. При рассмотрении кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда рассчитаны коэффициенты внешней и внутренней диффузии, а также критерий Био, значения которого для всех исследуемых процессов указывают на то, что лимитирующей стадией процесса является смешанная диффузия.

Ключевые слова: ионы Ni(II), кора *Acacia auriculiformis*, модификация, адсорбция, изотерма, кинетика, термодинамические параметры.

Technologies for elimination of chemical hazards

Investigation of the adsorption of Ni(II) ions by *Acacia auriculiformis* bark modified with acid solutions

Rumia Z. Galimova¹, Duc A. Nguyen^{1✉}, Ildar G. Shaikhiev¹, and Thi K.T. Nguyen²

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,
e-mail: nguyenducanh.inest51@gmail.com

²Viet Tri University of industry, Viet Tri, Vietnam

Abstract – *Acacia auriculiformis* bark modified with weakly concentrated (1 – 3%) solutions of nitric and phosphoric acids has been studied as a biosorbent for the removal of Ni^{2+} ions under static conditions. The results of the study show that the isotherms of adsorption Ni^{2+} ions on samples of native and acid-modified bark of *Acacia auriculiformis* belong to type I isotherms, according to the IUPAC classification, and L-type, according to the Giles classification. The maximum sorption capacity of the native bark of *Acacia auriculiformis* for Ni^{2+} ions is 9,0 mg/g. It was found that with an increase in the concentration of mineral acid solutions, the sorption capacity of modified *Acacia auriculiformis* bark samples for Ni^{2+} ions increases. The obtained adsorption isotherms were processed within the framework of the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin models. It has been determined that the adsorption isotherms are most adequately described by the Langmuir model. It is shown that the pseudo-second order kinetic equation is in good agreement with the experimental data. The results of calculations of thermodynamic parameters (ΔH^0 , ΔS^0 , and ΔG^0) testify to the spontaneous and endothermic nature of the adsorption process. Considering the dependency of the kinetic parameters in the framework of the Boyd diffusion model, the coefficients of external and internal diffusion were calculated, as well as the Biot criterion, the values of which for all the studied processes indicate that the limiting stage of the process is mixed diffusion.

Keywords: Ni(II) ions, *Acacia auriculiformis* bark, modification, adsorption, isotherm, kinetics, thermodynamic parameters.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные сточные воды являются одним из основных источников загрязнения природных вод и почвенных ресурсов соединениями тяжелых металлов (ТМ). Одним из типичных представителей ТМ является никель. Добыча и металлургия никеля, производство нержавеющей стали, гальваническое никелирование, производство гальванических элементов питания и другие отрасли промышленного производства способствуют образованию большого количества сточных вод (СВ), содержащих ионы Ni^{2+} в своем составе. Соединения никеля считаются безопасными при низких концентрациях, но при увеличении содержания в объектах окружающей среды, они проявляют токсичность для экосистемы, в целом, и человека, в частности. Лимитирующий показатель вредности никеля токсикологический (прямое токсическое действие веществ на водные биологические ресурсы), ПДК никеля в водных объектах рыбохозяйственного значения составляет 0,01 мг/дм³ [1]. В этой связи, возникает необходимость удалять ионы Ni^{2+} из СВ перед сбросом последних в природные водоемы.

Наиболее распространенным методом удаления ионов тяжелых металлов (ИТМ) в промышленном производстве является химическое осаждение [2]. Основная проблема этого метода очистки заключается в необходимости удаления осадка после процесса очистки. А ионный обмен, который является вторым, наиболее широко используемым методом удаления ИТМ, который не создает проблем с обработкой осадка, позволяет снизить содержание ИТМ до очень низкого уровня. Однако высокая стоимость обработки ограничивает его широкое применение. Одним из способов, который позволяет снизить остаточные концентрации загрязняющих веществ в воде до практически

нулевой концентрации является адсорбция. Наиболее часто в качестве сорбентов используются активированные угли. Использование активированных углей для удаления ИТМ из СВ часто имеет ограничения из-за их относительно высокой стоимости, низкой селективности и проблем с регенерацией [3].

В этой связи, в настоящее время в мировом пространстве интенсивно развивается новое инновационное направление в области экологической безопасности – использование в качестве сорбционных материалов (СМ) для удаления различных загрязняющих веществ отходов от переработки растительного сырья. Биосорбенты, такие как бактерии, грибы, водоросли, сельскохозяйственные отходы, компоненты деревьев и кустарников и другие биологические материалы, широко используются для адсорбции ИТМ из СВ. Особый интерес в качестве целлюлозосодержащих СМ для извлечения из природных и СВ представляют возобновляемая биомасса деревьев (листва, хвоя, кора, оболочки плодов и шишки и др.) и отходы деревопереработки (опилки, щепа и др.). Особый интерес представляют многотоннажные отходы деревопереработки – кора деревьев и кустарников [4, 5]. В частности, ранее показана возможность использования для этих целей коры платана (*Platanus orientalis*) [6], мушмулы японской (*Eriobotrya japonica*) [7], моринги масличной (*Moringa oleifera*) [8], сосны приморской (*Pinus pinaster*) [9], тикового дерева (*Tectona grandis*) [10] и других деревьев.

Для увеличения сорбционной емкости компонентов биомассы деревьев по отношению к ионам металлов, проводят модификацию с использованием различных реагентов, в том числе и растворов кислот различной концентрации [7, 11–13]. Ранее также было показано, что обработка опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) разбавленными растворами минеральных кислот способствует значительному увеличению сорбционной емкости по ИТМ [14–17]. В этой связи, были исследованы сорбционные свойства нативных и модифицированных разбавленными растворами азотной и фосфорной кислот измельченных образцов коры *Acacia auriculiformis* по отношению к ионам Ni^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбционные свойства измельченной коры *Acacia auriculiformis* изучались в статических условиях при использовании модельных водных растворов NiSO_4 с исходными концентрациями ионов Ni^{2+} от 10 до 1500 мг/дм³. В плоскодонные колбы объемом 250 см³ помещали навески СМ массой 1 г. Затем, в колбы приливали по 100 см³ раствора, содержащего ионы Ni^{2+} заданной концентрации. Колбы с навесками перемешивались 3 часа. Раствор отфильтровывался, а в фильтрах определялись остаточные концентрации ионов Ni^{2+} .

Проводилась модификация коры *Acacia auriculiformis* 1, 2 и 3%-ми растворами HNO_3 и H_3PO_4 при температуре 20°C. Модифицированные образцы СМ по окончании взаимодействия (5 часов) промывались дистиллированной водой до нейтрального значения pH и высушивались. По результатам исследования сорбционных свойств модифицированных СМ по отношению к ионам Ni^{2+} строились изотермы адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количество адсорбированного Ni^{2+} на единицу массы СМ (A , мг/г) определяли количественно как:

$$A = \frac{(C_s - C_e) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – сорбционная ёмкость по ИТМ, мг/г, C_s – начальная концентрация ИТМ, мг/дм³, C_e – концентрация ИТМ после сорбции, мг/дм³, V – объём раствора, дм³, m – масса СМ, г.

По полученным значениям начальной (C_s , мг/дм³) и равновесной (C_e , мг/дм³) концентрации ионов Ni^{2+} в растворе рассчитывались адсорбционные ёмкости (A , мг/г) модифицированной коры *Acacia auriculiformis* по ионам Ni^{2+} . По полученным результатам строились изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis* (рис. 1).

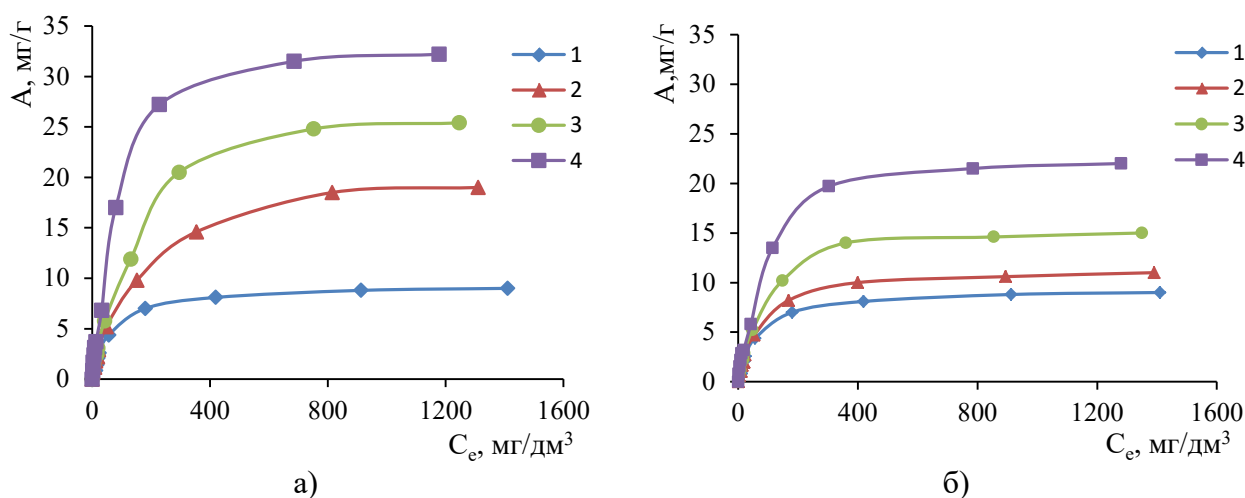


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*: а) 1 – нативной, 2, 3, 4 – модифицированной 1%, 2% и 3% -ной раствором азотной кислоты, соответственно, б) 1 – нативной, 2, 3, 4 – модифицированной 1%, 2% и 3% -ной раствором фосфорной кислоты, соответственно

Fig. 1. Adsorption isotherms of Ni^{2+} ions by *Acacia auriculiformis* bark: а) 1 - native, 2, 3, 4 - modified 1%, 2% and 3% nitric acid solution, respectively, б) 1 - native, 2, 3, 4 - modified with 1%, 2% and 3% phosphoric acid solution, respectively

Из рисунка 1 видно, что кора акации, модифицированная растворами азотной кислоты, проявляет бóльшую поглощающую способность для ионов Ni^{2+} по сравнению с корой акации, обработанной растворами фосфорной кислоты аналогичной концентрации. Все полученные изотермы относятся к изотермам I типа по классической классификации изотерм адсорбции–десорбции Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификация БДДТ) и описывают мономолекулярную адсорбцию ионов Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis*. Общеизвестно, что I тип изотерм характерен для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности. Из рисунка 1 также видно, что с увеличением концентрации азотной и фосфорной кислот в модифицирующем растворе, максимальная сорбционная емкость также увеличивается. Так, максимальная сорбционная емкость нативной коры акации

по ионам Ni^{2+} составляет 9,0 мг/г, после обработки СМ растворами азотной кислоты 1%, 2% и 3%-ной концентрации, данный показатель составил 19,0 мг/г, 25,4 мг/г и 32,2 мг/г, соответственно. После обработки коры 1%, 2% и 3%-ными растворами H_3PO_4 , максимальная сорбционная ёмкость составила по ионам Ni^{2+} 11,0 мг/г, 15,0 мг/г и 22,0 мг/г, соответственно.

Для определения механизма процесса адсорбции, полученные изотермы обрабатывались с помощью моделей адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и Темкина. В таблице 1 представлены уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации (R^2) по различным моделям адсорбции.

Таблица 1. Значения коэффициентов аппроксимации и модели адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis*

Table 1. Approximation coefficients and models for adsorption of Ni^{2+} ions by native and modified *Acacia auriculiformis* bark

Модифицирующий раствор	Модель сорбции			
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радускевича	Темкина
До модификации	$y = 7,67x + 8,31$	$y = 0,48x - 1,31$	$y = -3,43x - 1,94$	$y = 0,03x + 0,07$
	$R^2 = 0,931$	$R^2 = 0,891$	$R^2 = 0,702$	$R^2 = 0,973$
1 % p-p HNO_3	$y = 4,26x + 7,42$	$y = 0,57x - 1,12$	$y = -2,55x - 1,22$	$y = 0,06x + 0,13$
	$R^2 = 0,941$	$R^2 = 0,971$	$R^2 = 0,905$	$R^2 = 0,953$
2 % p-p HNO_3	$y = 2,72x + 6,40$	$y = 0,58x - 0,99$	$y = -1,61x - 0,99$	$y = 0,08x + 0,18$
	$R^2 = 0,963$	$R^2 = 0,979$	$R^2 = 0,911$	$R^2 = 0,923$
3 % p-p HNO_3	$y = 1,71x + 4,33$	$y = 0,57x - 0,82$	$y = -1,04x - 0,43$	$y = 0,09x + 0,27$
	$R^2 = 0,983$	$R^2 = 0,9612$	$R^2 = 0,9483$	$R^2 = 0,933$
1 % p-p H_3PO_4	$y = 6,03x + 7,65$	$y = 0,50x - 1,24$	$y = -3,13x - 1,64$	$y = 0,03x + 0,08$
	$R^2 = 0,963$	$R^2 = 0,923$	$R^2 = 0,881$	$R^2 = 0,970$
2 % p-p H_3PO_4	$y = 4,42x + 6,71$	$y = 0,53x - 1,14$	$y = -2,34x - 1,33$	$y = 0,05x + 0,12$
	$R^2 = 0,958$	$R^2 = 0,942$	$R^2 = 0,901$	$R^2 = 0,958$
3 % p-p H_3PO_4	$y = 2,40x + 5,54$	$y = 0,53x - 0,97$	$y = -1,30x - 0,99$	$y = 0,07x + 0,18$
	$R^2 = 0,980$	$R^2 = 0,961$	$R^2 = 0,949$	$R^2 = 0,940$

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, при адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной кислотами (при концентрации 3%), все изотермы адсорбции достаточно хорошо описывают данный процесс, но наиболее точно описывается моделью Ленгмюра, т.е. на поверхности каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой поллютанта [9].

На основании полученных уравнений адсорбции, определены максимальные экспериментальные адсорбционные ёмкости СМ по ионам Ni^{2+} , а также термодинамические параметры: энергии адсорбции (E) и Гиббса (ΔG^0) процессов адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и модифицированной корой *Acacia*

auriculiformis, описывающие механизм процессов адсорбции. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические константы процессов адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3 %-ными растворами кислот

Table 2. Thermodynamic constants of the adsorption of Ni^{2+} ions by *Acacia auriculiformis* bark treated with 1, 2, and 3% acid solutions

Адсорбент	Константа уравнения Ленгмюра A_{∞} , мг/г	Константы уравнения Фрейндлиха		Энергия сорбции E, кДж/моль	Энергия Гиббса ΔG^0 , кДж/моль
		K_F	n		
До модификации	7,044	0,048	0,483	1,315	-0,195
После модификации					
1% p-p HNO_3	7,866	0,076	0,572	1,524	-1,354
2% p-p HNO_3	9,157	0,102	0,581	1,918	-2,084
3% p-p HNO_3	13,560	0,152	0,570	2,382	-2,268
1% p-p H_3PO_4	7,690	0,056	0,497	1,375	-0,578
2% p-p H_3PO_4	8,746	0,073	0,527	1,591	-1,013
3% p-p H_3PO_4	10,566	0,106	0,531	2,136	-2,035

По величине энергии Гиббса ΔG^0 (кДж/моль) можно определить, протекает ли химическая реакция самопроизвольно. Значения $\Delta G^0 < 0$ указывают на то, что реакция является термодинамически благоприятной и самопроизвольной.

Коэффициент n , определяемый из уравнения Фрейндлиха, характеризует интенсивность адсорбционного процесса и распределения активных центров. Значения коэффициентов $n < 1$ показывают, что энергия связей возрастает по мере заполнения поверхности коры. Значения энергий сорбции меньше 8 кДж/моль свидетельствуют о протекании физической адсорбции [18–21].

Скорость сорбционного процесса может быть ограничена как стадией адсорбции, так и диффузией сорбтива. В то же время, транспортные процессы (продвижение молекул сорбтива из раствора к активным центрам сорбента) играют большую роль в сорбционной системе. Оценить вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции возможно с применением диффузионной модели Бойда [18].

Вклад внешней диффузии в процесс адсорбции описывается уравнением:

$$\lg(1-F) = -\gamma \cdot t, \quad (2)$$

где γ – величина, определяемая по формуле 3:

$$\gamma = \frac{3 \cdot D_{BH}}{r_0 \cdot \delta \cdot K_p}, \quad (3)$$

где $D_{\text{вн}}$ – коэффициент внешней диффузии, r_0 – радиус частиц сорбента (см), δ – толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента (принимается равной $5 \cdot 10^{-3}$ см) и которая определяется выражением: $\delta = 1/u$, где u – объёмная скорость потока, K_p – коэффициент распределения, определяемый из соотношения: $K_p = A/C_e$ [14], где A – адсорбционная ёмкость, ммоль/г, C_e – равновесная концентрация поллютанта в растворе, ммоль/см³.

Из тангенса угла наклона прямой $-\lg(1-F) - t$ вычисляется $D_{\text{вн}}$

$$D_{BH} = \frac{r_0 \cdot \delta \cdot \gamma}{3 \cdot C_e}, \quad (4)$$

где F – степень достижения равновесия в системе; определяется по формуле:

$$F = \frac{A}{A_\infty}, \quad (5)$$

С помощью линеаризации графиков в координатах $-\lg(1-F) = f(t)$, $A = f(t^{1/2})$, $B_t = f(t)$ определяют константы внешней и внутренней диффузии и по формуле 6 рассчитывается коэффициент Био (B_i):

$$B_i = \frac{D_{BH} \cdot r}{D_i \cdot \delta \cdot K_p} \quad (6)$$

При $B_i \geq 20$ процесс адсорбции лимитируется внутренней диффузией, при $B_i \leq 1$ – внешней диффузией, промежуточные значения свидетельствуют о смешанном диффузионном процессе.

Вклад внутренней диффузии в процесс адсорбции определяется согласно уравнений 7 и 8:

$$\frac{D_i \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2} = B_t, \quad (7)$$

$$A = K_d \cdot t^{1/2} + L, \quad (8)$$

где: D_i – коэффициент внутренней диффузии; π – 3,14; t – время процесса адсорбции (мин); r – радиус зерна адсорбента (см); B_t – безразмерный параметр Бойда, который определяется по табличным данным как функция от F ; L – толщина граничного слоя; K_d – константа скорости внутренней диффузии.

Значение D_i определяют по тангенсу угла наклона прямой $B_t = f(t)$, а коэффициенты L и K_d – по графику зависимости $A = f(t^{1/2})$. Результаты обработки кинетических зависимостей (рис. 2) в рамках диффузионной модели Бойда представлены в таблице 3.

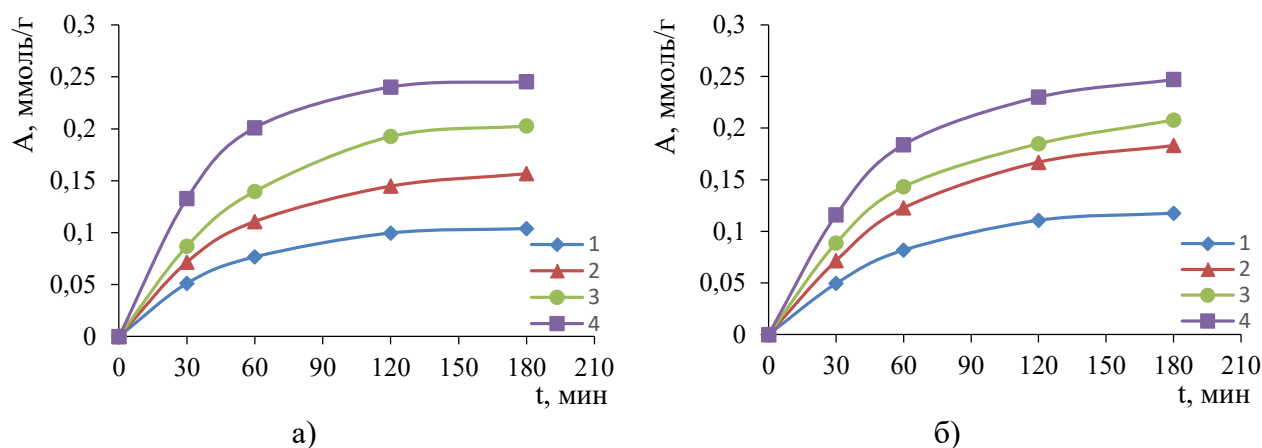


Рис. 2. Кинетическая зависимость процессов адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*: а) 1 – нативными и модифицированными с помощью растворов азотной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% масс., б) 1 – нативными и модифицированными с помощью растворов фосфорной кислоты концентрацией: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% масс.

Fig. 2. Kinetic dependence of the processes of adsorption of Ni^{2+} ions by the bark of *Acacia auriculiformis*: а) 1 – native and modified with nitric acid solutions with a concentration of: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% mass, б) 1 – native and modified with solutions of phosphoric acid concentration: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% mass.

Таблица 3. Результаты обработки кинетических зависимостей процессов адсорбции ионов Ni^{2+} корой *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3%-ными растворами кислот в рамках диффузионной модели

Table 3. Results of processing the kinetic dependences of the processes of adsorption of Ni^{2+} ions by *Acacia auriculiformis* bark treated with 1, 2, and 3% acid solutions within the framework of the diffusion model

Адсорбент	$D_{вн} \cdot 10^9$	$L \cdot 10^3$	$K_d \cdot 10^3$	$D_i \cdot 10^6$	B_i	Комментарий
До модификации	6 – 30	3,0	5,7	3,24	2,362	1< B_i <20 Наблюдается смешанная диффузия
После модификации						
1 % p-p HNO ₃	9 – 45	7,0	6,6	3,55	2,347	
2 % p-p HNO ₃	10 – 55	2,9	7,5	3,35	2,390	
3 % p-p HNO ₃	7 – 60	4,9	8,7	1,72	3,093	
1 % p-p H ₃ PO ₄	6 – 33	3,3	6,0	2,94	2,493	
2 % p-p H ₃ PO ₄	7 – 38	3,2	6,7	2,73	2,556	
3 % p-p H ₃ PO ₄	7 – 45	3,4	7,4	2,23	2,838	

Результаты обработки кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда представлены в таблице 3, из которых следует, что рассчитанные значения коэффициентов внешней и внутренней диффузии, а также критерий B_i , значения которого в пределах от 1 до 20 для всех исследуемых процессов указывают на то, что лимитирующей стадией процесса является смешанная диффузия [18].

Как показано представленными выше исследованиями, наибольшая адсорбционная ёмкость по ионам Ni^{2+} достигается при обработке коры *Acacia auriculiformis* 3%-ными растворами HNO_3 и H_3PO_4 . Термодинамические параметры определялись по адсорбции ионов Ni^{2+} корой акации, модифицированной растворами HNO_3 и H_3PO_4 (3%) при различных температурах - 20, 25, 40°C.

Чтобы определить, какие процессы будут происходить самопроизвольно, необходимо учитывать, как энергетический, так и энтропийный факторы. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0), является основным критерием спонтанности. Реакции протекают самопроизвольно при данной температуре, если ΔG^0 имеет отрицательное значение. Константы уравнений Ленгмюра (K_L) можно использовать для расчета термодинамических параметров, таких как изменение свободной энергии (ΔG^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0), которые связаны с процессом адсорбции ионов Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis*, на основе следующих уравнений:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (9)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

Значения ΔH^0 и ΔS^0 были рассчитаны из графика зависимости $\ln K_L$ от $1/T$ по наклону и точке пересечения, соответственно. Результаты расчета термодинамических параметров приведены в таблице 4.

Таблица 4. Термодинамические параметры адсорбции Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis* при различных температурах.

Table 4. Thermodynamic parameters of Ni^{2+} adsorption on *Acacia auriculiformis* bark at different temperatures.

Ион металла	Температура, °C	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·К
Ni ²⁺	HNO ₃ 3%			
	20	−2,268	5,695	27,262
	25	−2,510		
	40	−2,869		
	H ₃ PO ₄ 3%			
	20	−2,035	9,074	37,926
	25	−2,113		
	40	−2,535		

В табл. 4 приведены значения термодинамических параметров адсорбции Ni^{2+} на коре *Acacia auriculiformis*. $\Delta G^0 < 0$ подтверждает самопроизвольность процесса адсорбции при повышении температуры, а $\Delta H^0 > 0$ свидетельствует об эндотермическом характере адсорбции. Положительное значение ΔS^0 свидетельствует о том, что адсорбция ионов увеличивает турбулентность на границе твердой и жидкой фаз, то есть ионы металлов концентрируются на поверхности СМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных авторами исследований:

- Получено 6 СМ на основе коры *Acacia auriculiformis*, модифицированной путем обработки ее поверхности разбавленными (1%, 2% и 3%) растворами азотной и фосфорной кислот.
- Показано влияние модификации и природы кислоты на увеличение поглощающей способности ионов Ni^{2+} . Кора акации, модифицированная 3%-ым раствором азотной кислоты, имеет более, чем в три раза бóльшую поглощающую способность по сравнению с нативной корой акации почти в полтора раза бóльшую по сравнению с корой, обработанной 3%-ым раствором фосфорной кислоты. При снижении концентрации кислоты в водном растворе, значения максимальной сорбционной емкости также снижаются.
- Адсорбция ионов Ni^{2+} нативной и кислотомодифицированной корой *Acacia auriculiformis* (при концентрации 3%) наиболее точно описывается моделью Ленгмюра.
- Определены уравнения процессов, наиболее адекватно описывающие процессы адсорбции ионов Ni^{2+} нативной и кислотомодифицированной корой *Acacia auriculiformis* с высокими коэффициентами аппроксимации (R^2) и термодинамические константы уравнений адсорбции: энергия адсорбции (E) и энергия Гиббса (ΔG).
- Установлено, что при модификации образцов коры акации, а также при увеличении концентрации кислот при обработке, наблюдается увеличение значений K_L и ΔG (увеличение отрицательного значения по модулю), то есть процесс адсорбции становится более предпочтительным.
- На основании анализа термодинамических параметров (ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0) определено, что происходит самопроизвольная физическая адсорбция.

Таким образом, модифицированные раствором азотной кислоты образцы коры акации ушковидной возможно использовать для адсорбционной очистки СВ, содержащих в своем составе ИТМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями на 10 марта 2020 г.). <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006?rangeSize=50> (дата обращения 30.08.2022 г.).

2. Иванищев В.В. (2021). *Никель в окружающей среде и его влияние на растения*. Известия ТулГУ. Науки о Земле, 2, 38–53.
3. Виноградов С.С. (2002). *Экологически безопасное гальваническое производство*. М.: Глобус.
4. Šváb. M., Sukdolová K., Švábová M. (2011). Competitive adsorption of toxic metals on activated carbon. *Central European Journal of Chemistry*, 9, 437–445.
<https://doi.org/10.2478/s11532-011-0021-y>
5. Sen. A., Olivella A., Villaescusa I. (2015). Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *International journal of Environmental Science and Technology*, 12(1), 391–404. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0525-z>
6. Ighalo J.O., Adeniyi A.G. (2020). Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review. *Journal of Water Process Engineering*, 35(101228), 1–36.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101228>
7. Akar S., Lorestani B., Sobhanardakani S. et al. (2019). Surveying the efficiency of *Platanusorientalis* bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environmental Monitoring Assess*, 191(373), 1–19.
<https://doi.org/10.1007/s10661-019-7479-z>.
8. Salem N.M., Awwad A.M. (2014). Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.07.008>
9. Reddy D.H.K., Ramana D.K.V., Seshaiiah K., Reddy A.V.R. (2011). Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268(1–3), 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.011>
10. Arim A.L., Guzzo G., QuinaM.J., Gando-FerreiraL.M. (2018). Single and binary sorption of Cr(III) and Ni(II) onto modified pine bark. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28039–28049. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2843-z>
11. Gharde B.D. (2010). Removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous solution using *Tectona grandis* bark substrate. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(1), 175–180.
12. Rozaini C.A., Jain K., Oo C.W. et al. (2010). Optimization of Nickel and Copper Ions Removal by Modified Mangrove Barks. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1(1), 84–89.
13. Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948.
14. Rao P.S., Reddy K.V.N.S., Kalyani S., Krishnaiah A. (2007). Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust. *Wood Scienceand Technology volume*, 41, 427–442.
15. Мифтахова Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Шайхиев И.Г. (2019). Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам цинка. *Вестник Технологического университета*, 22(2), 37–43.
16. Мифтахова Ф.Р., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З. и др. (2019). Исследование адсорбции ионов цинка кислотомодифицированными опилками акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*). *Сорбционные и хроматографические процессы*, 19(5), 588–595.
17. Галимова Р.З., Нгуен Т.К.Т., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. (2019). Сернокислотомодифицированные опилки акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) для очистки сточных вод от ионов меди (II). *Chemical Bulletin*, 2(4), 12–23.
18. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т. (2020). Адсорбция ионов меди (II) на модифицированной коре акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*). *Экологическая химия*, 29(4), 196–200.

19. Desta M.B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*, 2013, 375–383. <https://doi.org/10.1155/2013/375830>
20. Ozer A., Pirinc H.B. (2006). The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 849–855. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.009>
21. Ibrahim M.B., Sani S. (2014). Comparative isotherms studies on adsorptive removal of Congo red from wastewater by watermelon rinds and neem-tree leaves. *Open Journal of Physical Chemistry*, 4(4), 139–146. <http://dx.doi.org/10.4236/ojpc.2014.44017>

References:

1. Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 N 552 “On approval of water quality standards for water bodies of fishery significance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery significance” (as amended and supplemented on March 10, 2020). <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201701160006?rangeSize=50> (accessed 31.08.2022) (in Russ.).
2. Ivanishchev, V.V. (2021). *Nickel in the environment and its effect on plants*. News of TulGU. Earth Sciences, 2, 38–53 (in Russ.).
3. Vinogradov, S.S. (2002). *Environmentally friendly electroplating*. M.: Globus.
4. Šváb, M., Sukdlová, K., & Švábová, M. (2011). Competitive adsorption of toxic metals on activated carbon. *Central European Journal of Chemistry*, 9, 437–445. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0021-y>
5. Sen, A., Olivella, A., & Villaescusa, I. (2015). Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *International journal of Environmental Science and Technology*, 12(1), 391–404. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0525-z>
6. Ighalo, J.O., & Adeniyi, A.G. (2020). Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review. *Journal of Water Process Engineering*, 35(101228), 1–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101228>.
7. Akar, S., Lorestani, B., Sobhanardakani, S. et al. (2019). Surveying the efficiency of Platanus orientalis bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environmental Monitoring Assess*, 191(373), 1–19. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7479-z>
8. Salem, N.M., & Awwad, A.M. (2014). Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.07.008>
9. Reddy, D.H.K., Ramana, D.K.V., Sessaiah, K., & Reddy A.V.R. (2011). Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, 268(1–3), 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.011>
10. Arim, A.L., Guzzo, G., Quina, M.J., & Gando-Ferreira, L.M. (2018). Single and binary sorption of Cr(III) and Ni(II) onto modified pine bark. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28039–28049. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2843-z>
11. Gharde, B.D. (2010). Removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous solution using *Tectona grandis* bark substrate. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(1), 175–180.
12. Rozaini, C.A., Jain, K., Oo, C.W. et al. (2010). Optimization of Nickel and Copper ions removal by modified Mangrove barks. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1(1), 84–89.
13. Ngah, W.S.W., & Hanafiah, M.A.K.M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948.

14. Rao, P.S., Reddy, K.V.N.S., Kalyani, S., Krishnaiah, A. (2007). Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust. *Wood Science and Technology*, 41, 427–442.
15. Miftakhova, F.R., Nguyen, T.K.T., Galimova, R.Z., & Shaikhiev, I.G. (2019). Influence of the concentration of phosphoric acid in the processing of acacia sawdust (*Acacia auriculiformis*) on the sorption characteristics of zinc ions. *Bulletin of the Technological University*, 22(2), 37–43 (in Russ.).
16. Miftakhova, F.R., Nguyen, T.K.T., Galimova, R.Z. et al. (2019). Investigation of the adsorption of zinc ions by acid-modified sawdust of acacia (*Acacia auriculiformis*). *Sorption and chromatographic processes*, 19(5), 588–595 (in Russ.).
17. Galimova, R.Z., Nguyen, T.K.T., Shaikhiev, I.G., Sverguzova, S.V. (2019). Sulfuric acid-modified acacia sawdust (*Acacia auriculiformis*) for wastewater treatment from copper (II) ions. *Chemical Bulletin*, 2(4), 12–23 (in Russ.).
18. Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., & Nguyen T.K.T. (2020). Adsorption of copper (II) ions on the modified bark of the acacia (*Acacia auriculiformis*). *Environmental Chemistry*, 29(4), 196–200 (in Russ.).
19. Desta, M.B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*, 375–383. <https://doi.org/10.1155/2013/375830>
20. Ozer, A., & Pirinc, H.B. (2006). The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 849–855. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.009>
21. Ibrahim, M.B., & Sani, S. (2014). Comparative isotherms studies on adsorptive removal of Congo red from wastewater by watermelon rinds and neem-tree leaves. *Open Journal of Physical Chemistry*, 4(4), 139–146. <http://dx.doi.org/10.4236/ojpc.2014.44017>