УДК: 628.16.087

# АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Ni(II), Zn(II) И Cu(II) ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРУЕМЫМ ГИББСИТОМ

# Е.Г. Филатова, В.И. Дударев, Р.А. Николаенко

Елена Геннадьевна Филатова\*, Владимир Иванович Дударев, Родион Александрович Николаенко Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Российская Федерация, 664074

E-mail: efila@list.ru\*, vdudarev@mail.ru, rodyaniko@gmail.com

Изучена адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) электрогенерируемым гиббситом (гидроксидом алюминия у-модификации). Электрогенерируемый гиббсит получали электролизом водных растворов с использованием алюминиевых электродов. В работе использован гиббсит, полученный в течение первых 5 мин электролиза. Такой адсорбент имеет аморфное состояние и сетчатую структуру и, как следствие, хорошую адсорбционную способность. Исследование адсорбционных свойств электрогенерируемого гиббсита по отношению к ионам Ni(II), Zn(II) и Cu(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из реактивов  $NiSO_4\cdot 7H_2O$ ,  $ZnSO_4\cdot 7H_2O$  и  $CuSO_4\cdot 5H_2O$  квалификации «хч» и дистиллированной воды. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод. Получены изотермы адсорбции ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II). Величина адсорбции для ионов Ni(II) составила 437,0 мг/г; для Zn(II) - 362,5 мг/г и для Cu(II) - 148,8 мг/г. Полученные изотермы имеют ступенчатый характер что объясняется неоднородностью адсорбирующей поверхности, на которой расположены группы активных центров, резко отличающихся друг от друга по своей активности. Адсорбция исследуемых ионов изучена с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что адсорбцию ионов Zn(II) и Cu(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра, а ионов Ni(II) – модель Дубинина-Радушкевича. На основании модели адсорбции Дубинина-Радушкевича определены значения свободной энергии адсорбции, указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента. Адсорбиия ионов на поверхности гиббсита протекает в основном за счет дисперсионного взаимодействия.

**Ключевые слова:** электрогенерируемый гиббсит, гидроксид алюминия  $\gamma$ -модификации, модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, ионы Ni(II), Zn(II) и Cu(II)

## ADSORPTION OF Ni(II), Zn(II) AND Cu(II) IONS ELECTRICALLY GENERATED GIBBSITE

# E.G. Filatova, V.I. Dudarev, R.A. Nikolaenko

Elena G. Filatova\*, Vladimir I. Dudarev, Rodion A. Nikolaenko

Irkutsk National Research Technical University, Lermontova st., 83, Irkutsk, 664074, Russia

E-mail: efila@list.ru\*, vdudarev@mail.ru, rodyaniko@gmail.com

The adsorption of Ni(II), Zn(II) and Cu(II) ions by electrogenerated gibbsite (γ-modification aluminum hydroxide) was studied. Electric-generated gibbsite was obtained by electrolysis of aqueous solutions using aluminum electrodes. Gibbsite obtained during the first five minutes of electrolysis was used in the work. Such an ad-sorbent has an amorphous state and a grid structure and, as a consequence, good ad-sorption capacity. The study of the adsorption properties of electrically generated gibbsite in relation to toxic ions Ni (II), Zn (II), and Cu (II) was carried out on model solutions prepared from reagents NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O of chemically pure grade and distilled water. The choice of the initial concentration of the model solutions is justified by the real composition of industrial wastewater. The adsorption isotherms of Ni (II), Zn

(II), and Cu (II) ions have been obtained. The adsorption value for Ni(II) ions was 437.0 mg/g; for Zn(II), 362.5 mg/g; and for Cu(II), 148.8 mg/g. The obtained isotherms are stepped in nature, which is explained by the inhomogeneity of the adsorbing surface, on which groups of active centers are located, which sharply differ from each other in their activity. Adsorption of ions was studied using the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. The values of the correlation coefficients indicate that the adsorption of Zn(II) ions Cu(II) is best described by the Langmuir model, and Ni(II) ions are described by the Dubinin-Radushkevich model. Based on the Dubinin-Radushkevich adsorption model, the values of the free energy of adsorption are deter-mined, which indicate the physical nature of the interaction of the adsorptive and ad-sorbent. Adsorption of ions on the surface of gibbsite occurs mainly due to dispersion interaction.

**Key words:** electrogenerated gibbsite, aluminum hydroxide of  $\gamma$ -modification, adsorption models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich, Ni(II), Zn(II) and Cu(II) ions

# Для цитирования:

Филатова Е.Г., Дударев В.И., Николаенко Р.А. Адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) электрогенерируемым гибб-ситом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 7. С. 54–60

#### For citation:

Filatova E.G., Dudarev V.I., Nikolaenko R.A. Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Cu(II) ions electrically generated gibbsite. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2021. V. 64. N 7. P. 54–60

# ВВЕДЕНИЕ

Основными антропогенными источниками поступления ионов тяжелых металлов в окружающую среду являются сточные воды предприятий приборостроения, машиностроения и ряда других отраслей.

В качестве эффективных и прогрессивных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов признаны те, в основе которых лежат физико-химические процессы [1-4]. Широкое распространение среди физико-химических методов получила очистка сточных вод от загрязнений с использованием коагулянтов [5-10]. В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия, железа или их смеси. Из солей алюминия при очистке применяют сульфат алюминия Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, алюминат натрия NaAlO<sub>2</sub>, тетраоксосульфаты алюминиякалия и алюминия-аммония (квасцы алюмокалиевые и аммиачные), гидроксохлорид алюминия Al(OH)₅Cl [11–13]. Из перечисленных коагулянтов наиболее распространен сульфат алюминия и алюминат натрия. В большинстве случаев используют смесь NaAlO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, совместное использование этих солей дает возможность повысить эффект осветления, увеличить плотность и скорость осаждения хлопьев, расширить оптимальную область рН среды.

Более высокую коагулирующую способность при очистке промышленных вод проявляет оксихлорид алюминия. Оксихлорид алюминия обладает меньшей кислотностью по сравнению с вышерассмотренными коагулянтами и поэтому пригоден для очистки слабощелочных вод. Известно,

что оптимальная доза оксихлорида алюминия по  $Al_2O_3$  в 2,5–3 раза ниже, чем при применении сульфата алюминия [14].

Общий недостаток всех методов очистки воды с применением коагулянтов заключается в том, что в условиях постоянно изменяющегося качества воды в источнике водоснабжения технологический режим работы очистных сооружений оказывается нерегулируемым. Малая эффективность в работе очистных сооружений во многих случаях объясняется особенностями самого процесса коагулирования: медленным гидролизом коагулянта и малой скоростью хлопьеобразования при низких температурах; недостаточной прочностью хлопьев, приводящей к выносу загрязнений из загрузки фильтров и разрушению осадка в осветлителях; малой плотностью хлопьев и др. [15]. Также в случае практического применения вышеперечисленных реагентных коагулянтов, кроме коагулируюших катионов, в водных растворах существенно увеличивается концентрация анионов, приводящая к вторичному загрязнению воды.

Существенного повышения эффективности удаления ионов тяжелых металлов и избежание вторичного загрязнения воды возможно добиться использованием на практике свежеобразуемого электрогенерируемого гидроксида алюминия. Т.е. при очистке воды использовать не реагентный реактив, а гидроксид алюминия, полученный электрохимическим путем. Кроме того, известно, что гидроксид алюминия помимо коагулирующей способности обладает и адсорбционными свойствами [16].

Целью работы явилось изучение адсорбции ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) из водных растворов свежеобразованным электрогенерируемым гиббситом (гидроксидом алюминия  $\gamma$ -модификации) применительно к очистке сточных вод.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали электрогенерируемый гидроксид алюминия, полученный при электролизе водных растворов с использованием алюминиевых электродов [17]. Установка по проведению электролиза включала: электрохимическую ячейку; источник питания Б5–71; амперметр М–1104; вольтметр М–243; кулонометр, реостат и термостат UTU–4. В табл. 1 приведены технические показатели и параметры электрохимической установки с алюминиевыми анодами и катодами.

Таблица 1. Технические характеристики электрохимической установки

Table 1. Technical characteristics of the electrochemical plant

| Характеристика                              | Величина |
|---|----------|
| Объем установки, см <sup>3</sup>            | 100      |
| Площадь алюминиевых анодов, см <sup>2</sup> | 8–16     |
| Расстояние между электродами, см            | 1        |
| Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>          | 0,5-10,0 |
| Сила тока, мА                               | 4–160    |
| Напряжение, В                               | 12       |

Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE, оснащенном зеркалом Гебеля и детектором VÅNTEC-1 PSD. Съемку проводили в пошаговом режиме в диапазоне углов 2 от 5 до 70°, с использованием Си-излучения. Расчет рентгенограмм выполнен с помощью программного обеспечения дифрактометра.

Исследование адсорбционных свойств электрогенерируемого гиббсита по отношению к ионам Ni(II), Zn(II) и Cu(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из реактивов NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O квалификации «хч» и дистиллированной воды. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод. Содержание ионов металлов в растворах определяли по стандартным методикам [18, 19].

Адсорбционную способность изучали статическим методом. В работе использован метод

неизменных навесок  $(0,1\ \Gamma)$  и переменных концентраций (от 1 до 100 мг/л). Исследуемые растворы готовили объемом 100 мл. Массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1:100. Величину адсорбции  $(A, \text{ммоль/}\Gamma)$  вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V \tag{1}$$

где  $C_0$ и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использован электрогенерируемый гидроксид алюминия, полученный в течение первых 5 мин электролиза. Фазовый состав полученного гидроксида алюминия исследован с использованием рентгенофазового анализа.

Согласно результатам рентгенофазового исследования установлено, что полученный спектр идентичен спектру гидроксида алюминия у-модификации — гиббситу. Известно, что образовавшийся электрохимическим путем гидроксид алюминия имеет аморфное состояние и сетчатую структуру [20]. Активность такого электрогенерируемого образца оказывается значительно выше, чем у аналога, полученного реагентным путем [17]. Исследование адсорбционной способности полученного гиббсита проводили с помощью изотерм адсорбции (рис. 1). Время установление адсорбционного равновесия адсорбат-адсорбент составило 10 мин.

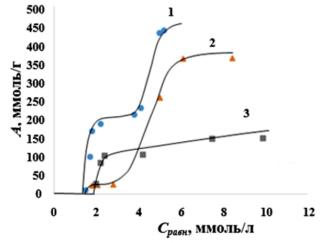


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов: (1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))
Fig. 1. The adsorption isotherms of ions: (1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))

Известно, что изотермы, полученные при адсорбции растворенных веществ на гидроксиде

алюминия, имеют ступенчатый характер [17]. На поверхности адсорбента, которая является неоднородной, находятся группы активных центров, резко отличающихся друг от друга по своей адсорбционной активности. К таким поверхностям можно отнести агрегаты Al(OH)3, в которых наблюдается цепочечная структура, что свидетельствует о наличии на шарообразных частицах более активных центров. Величина адсорбции ионов Ni(II) составила 437,0 мг/г; для Zn(II) - 362,5 мг/г и для Cu(II) - 148,8 мг/г. Известно, что адсорбционная емкость синтетических адсорбентов при извлечении вышеуказанных ионов может достигать: 122,4 мг/г — для Ni(II); 72,32 мг/г — для Zn(II) [21, 22]. При этом величина адсорбции ионов Zn(II) и Ni(II) исследуемым адсорбентом превышает представленные значения в 5 и 3,6 раза соответственно. Для ионов Cu (II) величина адсорбции практически сопоставима.

Установлено, что адсорбция истинно растворенных веществ на гидроксиде алюминия описывается изотермой Лэнгмюра [23]. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра ( $A = A_{\infty} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC_{\text{равн}}}$ ) адекватно для описания процесса достижения предельного значения адсорбции. В линейной форме имеет вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{CM}}} + \frac{1}{A_{\text{CM}}K} \cdot \frac{1}{C_{\text{CMM}}},\tag{2}$$

 $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{c_{\text{равн}}}, \tag{2}$  где A – текущая величина адсорбции, ммоль/г;  $A_{\infty}$ – предельная величина адсорбции, ммоль/г; K – константа адсорбционного равновесия;  $C_{\textit{равн}}$  – равновесная концентрация ионов тяжелого металла, ммоль/л. Полученные зависимости представлены на рис. 2.

С помощью графической обработки представленных изотерм (рис. 2) определены постоянные адсорбционные параметры для ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II). Экстраполяция зависимостей по оси ординат дает отрезок, равный  $1/A_{\infty}$ , а тангенс угла наклона прямых равен  $1/(A_{\infty} \cdot K)$  (табл. 2).

Из представленных данных (табл. 2) очевидно, что по значениям предельной адсорбции ионы тяжелых металлов располагаются в следующий ряд адсорбционной активности: Ni(II) > Zn(II) > Cu(II). Судя по коэффициентам корреляции, адсорбцию истинно растворенных веществ гидроксидом алюминия наилучшим образом описывает модель адсорбции Лэнгмюра для ионов Zn(II).

Уравнение Фрейндлиха широко используют при обработке экспериментальных адсорбционных результатов:

$$A = K_{\Phi} \cdot C_{\text{равн}}^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

где A — величина адсорбции, ммоль/г;  $C_{pagh}$  — равновесная концентрация ионов тяжелого металла, ммоль/л;  $K_{\phi}$  и n – постоянные. Чаще используют уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме  $\lg A = \lg K_{\phi} + 1/n \cdot \lg C_{\textit{равн}}$ . Построены линейные зависимости логарифмической формы уравнения Фрейндлиха (рис. 3) и графически определены оба постоянных параметра  $K_{\phi}$  и n (табл. 3).

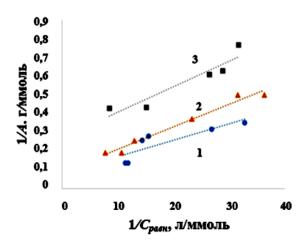


Рис. 2. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

(1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))

Fig. 2. The adsorption isotherms in coordinates linear form of the Langmuir equation

(1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))

Таблица 2. Параметры модели Ленгмюра

| Tuble 2.1 at affecter's Langinum model |                        |                   |       |       |  |
|--|------------------------|-------------------|-------|-------|--|
| ИТМ                                    | $A_{\infty}$ , ммоль/г | $A_\infty$ , ΜΓ/Γ | К     | $R^2$ |  |
| Ni(II)                                 | 12,27                  | 723,93            | 9,26  | 0,77  |  |
| Zn(II)                                 | 11,34                  | 736,96            | 7,29  | 0,98  |  |
| Cu(II)                                 | 3,70                   | 234,92            | 19,88 | 0,91  |  |

Table 2 Parameters I anomuir model

Константы  $K_{\phi}$  и n позволяют проводить сравнение адсорбционной способности. При концентрации ионов тяжелых металлов в растворе 1 ммоль/л величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной  $K_{\phi}$  (табл. 3).

Как видно из представленных данных (табл. 3), наибольшее значение  $K_{\phi} = 0.68$  соответствует ионам Ni(II). По значениям постоянной  $K_{\phi}$ ионы исследуемых тяжелых металлов располагаются в следующий ряд адсорбционной активности: Ni(II) > Zn(II) > Cu(II).

Равновесные данные адсорбционного процесса были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина-Радушкевича

$$A = A \cdot e^{-k\varepsilon^2} \tag{4}$$

где k – константа (моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>), связанная с энергией адсорбции; ε – потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов тяжелого металла из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{c}) \tag{5}$$

где R – универсальная газовая постоянная,  $\kappa Дж/моль \cdot K; T - абсолютная температура, K.$ 

Уравнение Дубинина-Радушкевича (7) в логарифмической форме:

$$lnA = lnA_m - k \cdot \varepsilon^2 \tag{6}$$

 $lnA = lnA_m - k \cdot \varepsilon^2$  (6) Используя уравнение адсорбции Дубинина-Радушкевича в линейной форме, построены зависимости  $ln A = f(\varepsilon^2)$  (рис. 4).

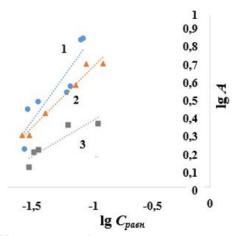


Рис. 3. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха (1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))

Fig. 3. Adsorption isotherms coordinates in the linear form Freundlich equation

(1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))

Таблица 3. Параметры модели Фрейндлиха

| ИТМ    | $K_{\phi}$ | n    | R    |
|--------|------------|------|------|
| Ni(II) | 0,68       | 1,02 | 0,85 |
| Zn(II) | 0,24       | 1,43 | 0,97 |
| Cu(II) | 0,06       | 2,42 | 0,88 |

Table 3. Parameters Freundlich model

По наклону представленных прямых и отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяли константы k и  $A_m$ . Модель Дубинина-Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета свободной энергии адсорбции:

$$E = (-2k)^{-0.5} (9)$$

Полученные результаты представлены в табл. 4.

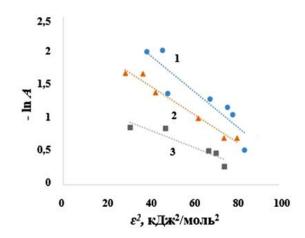


Рис. 4. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича

(1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))

Fig. 4. Adsorption isotherms coordinates in the linear form Dubinin-Radushkevich equation (1 - Ni(II); 2 - Zn(II); 3 - Cu(II))

Таблииа 4. Параметры модели Дубинина-Радушкевича Table 4. Parameters Dubinin-Radushkevich model

| Tuble 7: I di diffetels Bublish Raduslike vien model |               |                               |                            |      |  |
|--|---------------|-------------------------------|----------------------------|------|--|
| ИТМ  | $A_m$ ммоль/г | k,<br>моль $^2$ /<br>кДж $^2$ | <i>Е</i> ,<br>кДж/<br>моль | R    |  |
| Ni(II)   | 0,198         | 0,026                         | 4,35                       | 0,87 |  |
| Zn(II)   | 0,101         | 0,021                         | 4,90                       | 0,97 |  |
| Cu(II)   | 0,038         | 0,013                         | 6,25                       | 0,90 |  |

Известно, что если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по механизму хемосорбции [24]. Если же значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. Значения свободной энергии адсорбции (табл. 4) указывают на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента. Адсорбция исследуемых ионов на поверхности гиббсита протекает в основном за счет дисперсионного взаимодействия. Дисперсионное взаимодействие осуществляется силой электростатического притяжения мгновенного и индуцированного (наведённого) диполей электрически нейтральных атомов или молекул, каковыми являются образующиеся гидроксоаквакомплексы, содержащие ионы исследуемых металлов.

## выводы

Изучена адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) электрогенерируемым гиббситом (гидроксидом алюминия ү-модификации). Полученные изотермы имеют ступенчатый характер, что объясняется неоднородностью адсорбирующей поверхности, на которой расположены группы активных центров, резко отличающихся друг от друга по своей активности. Величина адсорбции для ионов Ni(II) составила 437,0 мг/г; для Zn(II) - 362,5 мг/г и для Cu(II) - 148,8 мг/г.

Адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) изучена с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что адсорбцию ионов Zn(II), Cu(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра, а для ионов Ni(II) – модель Дубинина-Радушкевича.

## ЛИТЕРАТУРА

- Zhai K., Li Z., Li Q. Study on preparation of luffa activated carbon and its adsorption of metal ions. Advances in materials, machinery, electronics. AIP Conf. Proceed. 2017. 1820. UNSP 030013. DOI: 10.1063/1.4977270.
- Oter O., Akcay H. Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: Sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II). Water Environ. Res. 2007. V. 79. N 3. P. 329–335. DOI: 10.2175/106143006x111880.
- 3. **Nezamzadeh-Ejhieh A., Kabiri-Samani M.** Effective removal of Ni(II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 260. P. 339–349. DOI: 10.1016/J.Jhazmat. 2013.05.014.
- 4. **Ji F., Li C., Xu J., Liu P.** Dynamic adsorption of Cu(II) from aqueous solution by zeolite/cellulose acetate blend fiber in fixed-bed. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2013. V. 434. N 5. P. 88–94. DOI: 10.1016/J.Colsurfa. 2013.05.045.
- Abdel Salam O.E., Reiad N.A., ElShafei M.M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *J. Adv. Res.* 2011. V. 2. N 4. P. 297–303. DOI: 10.1016/J.Jare. 2011.01.008.
- Sousa F.W., Sousa M.J., Oliveira I.R.N. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. *J. Environ. Management.* 2009. V. 90. N 11. P. 3340–3344. DOI: 10.1016/J.Jenvman. 2009.05.016.
- 7. **Yatim N.I., Ariffin M.M., Hamzah S.** Removal of heavy metals using self-integrating bio-adsorbent from agricultural byproducts and marine waste materials. *Desalination Water Treat*. 2018. V. 118. P. 216–229. DOI: 10.5004/dwt.2018.22622.
- Darmayanti L., Notodarmodjo S., Damanhuri E. Removal of Copper (II) Ions in Aqueous Solutions by Sorption onto Fly Ash. J. Eng. Technol. Sci. 2017. V. 49. N 4. P. 546–559. DOI: 10.5614/2Fj.eng.technol.sci.2017.49.4.9.
- Wu G., Liu G., Li X. A green approach of preparation of fine active alumina with high specific surface area from sodium aluminate solution. RSC Adv. 2019. V. 9. N 10. P. 5628–5638. DOI: 10.1039/C8RA09853K.
- Zhang H., Ruan Y., Feng Y. Solvent-free hydrothermal synthesis of gamma-aluminum oxide nanoparticles with selective adsorption of Congo red. *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 536. P. 180–188. DOI: 10.1016/J.Jcis.2018.10.054.

На основании модели адсорбции Дубинина-Радушкевича определены значения свободной энергии адсорбции, указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента.

Установлено, что адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) на поверхности гиббсита протекает в основном за счет дисперсионного взаимодействия. Дисперсионное взаимодействие осуществляется силой электростатического притяжения мгновенного и индуцированного (наведённого) диполей электрически нейтральных атомов или молекул, каковыми являются образующиеся гидроксоаквакомплексы, содержащие ионы исследуемых металлов.

## REFERENCES

- Zhai K., Li Z., Li Q. Study on preparation of luffa activated carbon and its adsorption of metal ions. Advances in materials, machinery, electronics. AIP Conf. Proceed. 2017. 1820. UNSP 030013. DOI: 10.1063/1.4977270.
- Oter O., Akcay H. Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: Sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II). Water Environ. Res. 2007. V. 79. N 3. P. 329–335. DOI: 10.2175/106143006x111880.
- Nezamzadeh-Ejhieh A., Kabiri-Samani M. Effective removal of Ni(II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 260. P. 339–349. DOI: 10.1016/J.Jhazmat. 2013.05.014.
- 4. **Ji F., Li C., Xu J., Liu P.** Dynamic adsorption of Cu(II) from aqueous solution by zeolite/cellulose acetate blend fiber in fixed-bed. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2013. V. 434. N 5. P. 88–94. DOI: 10.1016/J.Colsurfa. 2013.05.045.
- Abdel Salam O.E., Reiad N.A., ElShafei M.M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *J. Adv. Res.* 2011. V. 2. N 4. P. 297–303. DOI: 10.1016/J.Jare. 2011.01.008.
- Sousa F.W., Sousa M.J., Oliveira I.R.N. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. *J. Environ. Management.* 2009. V. 90. N 11. P. 3340–3344. DOI: 10.1016/J.Jenvman. 2009.05.016.
- 7. **Yatim N.I., Ariffin M.M., Hamzah S.** Removal of heavy metals using self-integrating bio-adsorbent from agricultural byproducts and marine waste materials. *Desalination Water Treat*. 2018. V. 118. P. 216–229. DOI: 10.5004/dwt.2018.22622.
- Darmayanti L., Notodarmodjo S., Damanhuri E. Removal of Copper (II) Ions in Aqueous Solutions by Sorption onto Fly Ash. J. Eng. Technol. Sci. 2017. V. 49. N 4. P. 546–559. DOI: 10.5614/2Fj.eng.technol.sci.2017.49.4.9.
- Wu G., Liu G., Li X. A green approach of preparation of fine active alumina with high specific surface area from sodium aluminate solution. *RSC Adv.* 2019. V. 9. N 10. P. 5628–5638. DOI: 10.1039/C8RA09853K.
- Zhang H., Ruan Y., Feng Y. Solvent-free hydrothermal synthesis of gamma-aluminum oxide nanoparticles with selective adsorption of Congo red. *J. Colloid Interf. Sci.* 2019. V. 536. P. 180–188. DOI: 10.1016/J.Jcis.2018.10.054.

- Gupta A., Manohar C.S., Kumar B.S. Optimization of cation-doped nano-hydroxyapatite in combination with amorphous aluminum hydroxide for defluoridation. *Water Sci. Technol. Water supply.* 2019. V. 19. N 6. P. 1686–1694. DOI: 10.2166/WS.2019.041.
- 12. **Das D., Nandi B.K.** Defluoridization of drinking water by electrocoagulation (EC): process optimization and kinetic study. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2019. V. 40. N 8 P. 1136–1146. DOI: 10.1080/01932691.2018.1496840.
- Zelentsov V.I., Datsko T.Ya., Politova E.D. Preparation and Properties of an Aluminum Hydroxide-Modified Diatomite Sorbent for Removal of Fluorides from Waters. *Surface* eng. Appl. Electrochem. 2019. V. 55. N 4. P. 455–462. DOI: 10.3103/S1068375519040161.
- Wan B., Huang R., Diaz J.M. Polyphosphate Adsorption and Hydrolysis on Aluminum Oxides. *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. N 16. P. 9542–9552. DOI: 10.1021/acs.est.9b01876.
- Gypser S., Hirsch F., Schleicher A.M. Impact of crystalline and amorphous iron- and aluminum hydroxides on mechanisms of phosphate adsorption and desorption. *J. Environ. Sci.* 2018. V. 70. P. 175–189. DOI: 10.1016/j.jes.2017.12.001.
- Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. К.: Тэхника. 1989. 199 с.
- Филатова Е.Г., Дударев В.И. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. Иркутск: ИрГТУ. 2013. 140 с.
- Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия. 1974. 336 с.
- Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of the Elements. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry. New York: John Wiley and Sons. 1976. 656 p.
- Филатова Е.Г. Оптимизация электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. *Химия и технология воды.* 2016. Т. 38. № 3. С. 300-310. DOI: 10.3103/S1063455X16030085.
- Oliveira M.L.M., Miranda A.A.L., Barbosa C.M.B.M., Cavalcante Jr. C.L., Azevedo D.C.S. Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). Fuel. 2009. V. 88. N 10. P. 1885–1892. DOI: 10.1016/J.Fuel.2009.04.011.
- 22. **Филатова Е.Г.** Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. № 2 (13). С. 97-109.
- 23. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. 462 с.
- Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница. 2011. 304 с.

- Gupta A., Manohar C.S., Kumar B.S. Optimization of cation-doped nano-hydroxyapatite in combination with amorphous aluminum hydroxide for defluoridation. *Water Sci. Technol. Water Supply*. 2019. V. 19. N 6. P. 1686–1694. DOI: 10.2166/WS.2019.041.
- Das D., Nandi B.K. Defluoridization of drinking water by electrocoagulation (EC): process optimization and kinetic study. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2019. V. 40. N 8 P. 1136–1146. DOI: 10.1080/01932691.2018.1496840.
- Zelentsov V.I., Datsko T.Ya., Politova E.D. Preparation and Properties of an Aluminum Hydroxide-Modified Diatomite Sorbent for Removal of Fluorides from Waters. Surface Eng. Appl. Electrochem. 2019. V. 55. N 4. P. 455–462. DOI: 10.3103/S1068375519040161.
- Wan B., Huang R., Diaz J.M. Polyphosphate Adsorption and Hydrolysis on Aluminum Oxides. *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. N 16. P. 9542–9552. DOI: 10.1021/acs.est.9b01876.
- Gypser S., Hirsch F., Schleicher A.M. Impact of crystalline and amorphous iron- and aluminum hydroxides on mechanisms of phosphate adsorption and desorption. *J. Environ. Sci.* 2018. V. 70. P. 175–189. DOI: 10.1016/j.jes.2017.12.001.
- Zapol'sky A.K., Obraztsov V.V. Complex processing wastewater electroplating. K.: Tekhnika. 1989. 199 p. (in Russian).
- 17. **Filatova E.G., Dudarev V.I.** Optimization of electrocoagulation wastewater treatment in electroplating plants. Irkutsk: IrGTU. 2013. 140 p. (in Russian).
- Lyr'e Yu.Yu., Rybnikova A.I. Chemical analysis of industrial wastewater. M.: Khimiya. 1974. 336 p. (in Russian).
- Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of the Elements. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry. New York: John Wiley and Sons. 1976. 656 p.
- Filatova E.G. Optimization of electrocoagulation technology of purifying wastewaters of ions of heavy metals. *J. Water Chem. Technol.* 2016. V. 38. N 3. P. 167–172. DOI: 10.3103/S1063455X16030085.
- Oliveira M.L.M., Miranda A.A.L., Barbosa C.M.B.M., Cavalcante Jr. C.L., Azevedo D.C.S. Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). Fuel. 2009. V. 88. N 10. P. 1885–1892. DOI: 10.1016/J.Fuel.2009.04.011.
- Filatova E.G. Wastewater treatment from heavy metal ions, based on the physico-chemical processes. review. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Prikladn. Khim. Biotekhnol.* 2015. V. 2 (13). P. 97-109 (in Russian).
- Frolov Yu.G. Course of the Colloid Chemistry. Surface phenomena and disperse systems. M.: Khimiya. 1989. 462 p. (in Russian).
- Tsivadze A.Yu., Rusanov A.I., Fomkin A.A. Physical Chemistry of Adsorption Phenomena. M.: Granitsa. 2011. 304 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 01.03.2021 Принята к опубликованию 13.05.2021

Received 01.03.2021 Accepted 13.05.2021