

УДК 544.723

DOI: 10.17277/voprosy.2023.01.pp.009-019

### ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ $Ni^{2+}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОТОМОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*Acacia auriculiformis*)

Р. З. Галимова, Д. А. Нгуен,  
И. Г. Шайхиев, Т. К. Т. Нгуен

ГАПОУ «Казанский медицинский колледж»;  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет», Казань, Россия;  
Индустриальный университет Вьетчи,  
Социалистическая Республика Вьетнам

**Ключевые слова:** адсорбция; изотерма; ионы  $Ni^{2+}$ ; кинетика; кора *Acacia auriculiformis*; модификация; термодинамический параметр; эндотермический процесс.

**Аннотация:** Исследована адсорбция ионов  $Ni^{2+}$  корой акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*), нативной и модифицированной в слабоконцентрированных (1 – 3 %) растворах серной кислоты. Установлено, что изотермы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis* относятся к изотермам I типа, согласно классификации ИЮПАК, и L-типу, согласно классификации Гильса. Выявлено, что с повышением концентрации растворов серной кислоты сорбционная емкость модифицированных образцов коры *Acacia auriculiformis* по ионам  $Ni^{2+}$  увеличивается. Показано, что кинетическое уравнение псевдвторого порядка достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации, а также термодинамические параметры процессов (энергия сорбции и энергия Гиббса). При рассмотрении кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда рассчитаны коэффициенты Био для исследуемых процессов, значения которых соответствуют протеканию процессов смешанной диффузии.

---

Галимова Румия Захидовна – кандидат технических наук, методист, ГАПОУ «Казанский медицинский колледж», Казань, Россия; Нгуен Дык Ань – аспирант кафедры инженерной экологии, e-mail: nguenducanh.inest51@gmail.com; Шайхиев Ильдар Гильманович – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой инженерной экологии, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия; Нгуен Тхи Ким Тхоа – преподаватель кафедры неорганической химии, Индустриальный университет Вьетчи, Социалистическая Республика Вьетнам.

## Введение

Человечество сталкивается с рядом последствий промышленного развития, одно из которых – загрязнение окружающей среды соединениями тяжелых металлов (ТМ). Потоки отходов, содержащие ионы тяжелых металлов (ИТМ), образуются в различных областях промышленного производства [1]. В частности, в гальванотехнике и при обработке металлических поверхностей образуется значительное количество сточных вод, содержащих ИТМ, таких как кадмий, никель, свинец, цинк, медь, марганец, кобальт, железо, хром, которые относятся к группе токсичных ТМ. Наличие ИТМ в водных потоках всегда является потенциальной проблемой из-за их ядовитости и неспособности к биологическому разложению [2], что вызывает необходимость строгого контроля за их поступлением в окружающую среду. Поэтому требуется использование сравнительно недорогих и доступных методов их улавливания [3].

Для обеспечения эффективности удаления ИТМ из сточных вод, а также экономии затрат на очистку все большую популярность получают сорбционные методы с использованием дешевых и доступных целлюлозо-содержащих возобновляемых растительных отходов [4, 5]. Кора растений является одним из наиболее широко применяемых недорогих материалов из биомассы при изучении удаления загрязняющих веществ из водных сред [6]. Кора составляет от 9 до 15 % объема ствола, обычно она доступна после лесохозяйственных операций и производственных процессов. В работах [7, 8] изучалась возможность удаления ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из водного раствора с использованием коры деревьев различных пород, модифицированной слабоконцентрированными растворами минеральных кислот.

*Цель исследования* – определить сорбционные свойства сернокислотно-модифицированной коры *Acacia auriculiformis* по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$  в статических условиях и сопоставить их со свойствами нативной коры.

Данный вид деревьев широко распространен во Вьетнаме, где древесина используется для производства дров и целлюлозы [9]. Первым этапом обработки древесной биомассы является процесс окорки, то есть удаления коры с поверхности бревен. Кора не используется для изготовления бумаги, а хранится на территории предприятия, что создает определенные проблемы. Однако увеличение содержания танина и лигнина в ней свидетельствует о высокой поглощательной способности ИТМ за счет химической реакции с молекулярными функциональными группами в молекулах указанных биополимеров.

## Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов кора *Acacia auriculiformis*, привезенная из Вьетнама в 2019 году, измельчалась. Сорбционные свойства измельченной коры *Acacia auriculiformis* изучали в режиме статической адсорбции при использовании модельных водных растворов  $\text{NiSO}_4$  с исходными концентрациями ионов  $\text{Ni}^{2+}$  5...1500 мг/дм<sup>3</sup>. В полученные растворы объемом 100 см<sup>3</sup> помещалась заранее взвешенная навеска сорбционного

материала (СМ) массой 1 г, и полученная система интенсивно перемешивалась с использованием магнитной мешалки в течение трех часов.

Затем проводилась обработка коры *Acacia auriculiformis* 1, 2 и 3%-ми растворами  $H_2SO_4$  при 20 °С. Модифицированные образцы СМ по окончании взаимодействия (через 5 ч) промывались дистиллированной водой до нейтрального значения рН и высушивались. По результатам исследования сорбционных свойств нативных и модифицированных СМ по отношению к ионам  $Ni^{2+}$  строились изотермы адсорбции.

Определение содержания ионов  $Ni^{2+}$  в образцах СМ осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии при длине волны  $\lambda = 445$  нм. Удельную поверхность СМ определяли с помощью прибора Sorbi-MS, предназначенного для измерения текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции азота. Рентгеноструктурный анализ образцов СМ проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima IV RIGAKU с медными катодными трубками путем сравнения интенсивности соответствующих рентгеновских линий.

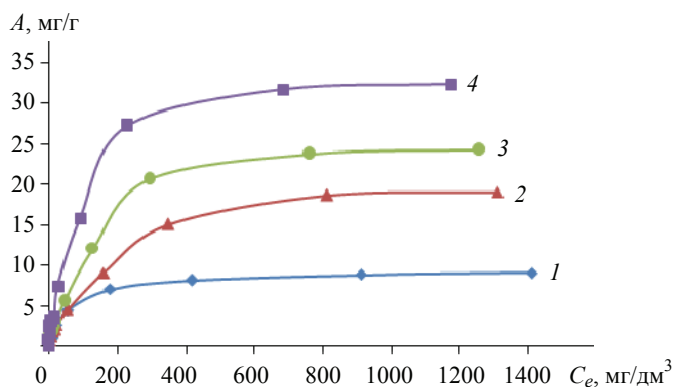
### Результаты и обсуждение

Число ионов  $Ni^{2+}$ , сорбированных 1 г СМ, рассчитывалось по формуле

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

где  $C_s$ ,  $C_e$  – соответственно начальная и конечная (после сорбции) концентрации ИТМ, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбционного материала, г.

Проведенные лабораторные исследования позволили выполнить расчеты и построить графические изотермы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis* (рис. 1).



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  корой *Acacia auriculiformis*:  
1 – нативной и модифицированной с помощью растворов серной кислоты концентрацией, %:  
2 – 1; 3 – 2; 4 – 3

Механизмы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  на коре *Acacia auriculiformis* рассматривались на соответствие четырем моделям: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича, Темкина, что позволило установить адсорбционный механизм рассматриваемых процессов.

Изотермы адсорбции относятся к I виду по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера или L-типу, согласно классификации Гильса, и описывают мономолекулярную адсорбцию ионов  $Ni^{2+}$  на коре *Acacia auriculiformis* (см. рис. 1). Общеизвестно, что I тип изотерм характерен для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности. Очевидно, что с увеличением концентрации серной кислоты в модифицирующем растворе максимальная сорбционная емкость также увеличивается. Так, максимальная сорбционная емкость нативной коры *Acacia auriculiformis* по ионам никеля (II) равна ~9,0 мг/г (0,153 ммоль/г), после обработки СМ растворами серной кислоты 1, 2 и 3%-й концентраций данный показатель составил соответственно 19,0 мг/г (0,323 ммоль/г), 24,2 мг/г (0,412 ммоль/г) и 32,4 мг/г (0,552 ммоль/г).

Максимальная сорбционная емкость по ионам Ni(II) наблюдается для коры *Acacia auriculiformis*, модифицированной 3%-м раствором  $H_2SO_4$  (0,552 ммоль/г или 32,4 мг/г), при этом сорбционная емкость материала по исследуемому иону повышается более чем в 3,6 раза по сравнению с нативным образцом.

В таблице 1 приведены уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis* по различным моделям. Адсорбция ионов  $Ni^{2+}$  наиболее точно описывается моделью Ленгмюра (при концентрации 3 %),

Таблица 1

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

Модель сорбции	Начальная	Серная кислота, %		
		1	2	3
Ленгмюра	$y = 7,6711x + 8,3112$	$y = 5,2157x + 7,4594$	$y = 3,1414x + 6,5707$	$y = 2,0097x + 4,577$
	$R^2 = 0,9313$	$R^2 = 0,9536$	$R^2 = 0,9619$	<b><math>R^2 = 0,9742</math></b>
Фрейндлиха	$y = 0,4828x - 1,3134$	$y = 0,6008x - 1,1604$	$y = 0,5948x - 1,0168$	$y = 0,592x - 0,8397$
	$R^2 = 0,8914$	<b><math>R^2 = 0,9786</math></b>	<b><math>R^2 = 0,9734</math></b>	$R^2 = 0,9577$
Дубинина–Радушкевича	$y = -3,431x - 1,9438$	$y = -3,2988x - 1,2439$	$y = -1,9239x - 0,9712$	$y = -1,2264x - 0,4195$
	$R^2 = 0,7022$	$R^2 = 0,9075$	$R^2 = 0,9034$	$R^2 = 0,8974$
Темкина	$y = 0,0289x + 0,0721$	$y = 0,0607x + 0,1249$	$y = 0,0756x + 0,1762$	$y = 0,0974x + 0,2626$
	<b><math>R^2 = 0,9727</math></b>	$R^2 = 0,9347$	$R^2 = 0,9231$	$R^2 = 0,9355$

то есть адсорбция на поверхности СМ происходит равномерно, вне зависимости заняты соседние участки или нет. Следовательно, адсорбция проходит на поверхности твердого тела, которая состоит из элементарных зон, на каждой из которых может быть адсорбирована только одна молекула [10].

Адсорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на коре *Acacia auriculiformis*, модифицированной 3%-м раствором серной кислоты при различных температурах 293, 298 и 313 К (при исходной концентрации никеля в аналитической опытной воде  $100 \text{ мг/дм}^3$ ), проводится в течение 3 часов.

Для определения кинетического уравнения, описывающего процесс адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на коре *Acacia auriculiformis*, используем два уравнения [11]:

– модель псевдопервого порядка рассматривает роль сорбентных взаимодействий в общую скорость процесса сорбции. Для этого применяют уравнение Лагергрена

$$\ln(A_\infty - A) = \ln A_\infty - k_1 t; \quad (2)$$

– кинетическое уравнение псевдвторого порядка

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_\infty^2} + \frac{t}{A_\infty}, \quad (3)$$

где  $A_\infty$ ,  $A$  – соответственно усредненная текущая и равновесная концентрации в сорбенте, мг/г;  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скорости, соответственно  $\text{мин}^{-1}$ ,  $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Отнесение кинетических кривых к одной из кинетических форм позволяет по экспериментальным кривым рассчитать эффективные коэффициенты диффузии, то есть кинетические коэффициенты, учитывающие как диффузионные особенности транспорта молекул в сорбционной системе, так и параллельно протекающие процессы набухания ионообменника, протолиза, сольватации сорбата.

На рисунке 2 представлен график кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на коре *Acacia auriculiformis*, модифицированной 3%-м раствором серной кислоты при различных температурах.

Вклад внешней диффузии в процесс сорбции может быть описан уравнением

$$\lg(1 - F) = -\gamma t, \quad (4)$$

где  $\gamma$  – некоторая величина, постоянная для данных условий,

$$\gamma = \frac{3D_{\text{вн}}}{r_0 \delta K_p}, \quad (5)$$

где  $D_{\text{вн}}$  – коэффициент внешней диффузии;  $r_0$  – радиус частиц сорбента, см;  $\delta$  – толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента, значение которой обычно принимается равной  $5,10^{-3}$  см и которую можно представить как выражение  $\delta = 1/u$ , где  $u$  – объемная скорость потока;  $K_p$  – коэффициент распределения, определяемый по уравнению  $K_p = A/C_e$  [12].

Из тангенса угла наклона прямой  $-\lg(1 - F) - t$  вычисляем:

$$D_{\text{вн}} = \frac{r_0 \delta \gamma A}{3C_e}, \quad (6)$$

$F$  – степень достижения равновесия в системе

$$F = \frac{A}{A_\infty}. \quad (7)$$

С помощью линеаризации графиков в координатах  $-\lg(1 - F) = f(t)$ ,  $A = f(t^{1/2})$ ,  $F_0 = f(t)$  определяем константы внешней и внутренней диффузии и по формуле (8) [13] рассчитывают коэффициент Био  $Bi$

$$Bi = \frac{D_{\text{вн}} r}{D_i \delta K_p}. \quad (8)$$

При  $Bi \geq 20$  процесс сорбции лимитируется внутренней диффузией, при  $Bi \leq 1$  – внешней, промежуточные значения свидетельствуют о смешанной диффузионной кинетике.

Вклад внутренней диффузии в процесс адсорбции определяется по уравнениям:

$$\frac{D_i \pi^2 t}{r^2} = Fo, \quad (9)$$

$$A = K_d t^{1/2} + L, \quad (10)$$

где  $D_i$  – коэффициент внутренней диффузии;  $t$  – время процесса адсорбции, мин;  $r$  – радиус зерна адсорбента, см;  $Fo$  – критерий гомохромности Фурье, который определяется по табличным значениям;  $L$  – толщина граничного слоя;  $K_d$  – константа скорости внутренней диффузии.

Значение  $D_i$  определяют по тангенсу угла наклона прямой  $F_0 = f(t)$ , коэффициенты  $L$  и  $K_d$  – по графику зависимости  $A = f(t^{1/2})$ . Кинетические параметры уравнений приведены в табл. 2.

На основе значения  $R^2$  и разницы между экспериментальным и расчетным значениями показано, что кинетическое уравнение псевдвторого порядка достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Значение  $k_2$  увеличивается с температурой исследования. Однако расчетное значение  $A_\infty$  отличается от экспериментального значения  $A_\infty$  при низкой температуре, а при более высокой температуре (298 и 313 К) новый процесс адсорбции полностью следует модели кинетики второго порядка. Это можно объяснить тем, что при более высоких температурах перенос ионов  $Ni^{2+}$  на поверхность и в капилляры адсорбирующего материала происходит быстрее, поэтому скорость адсорбции увеличивается.

На основании полученных уравнений адсорбции и констант уравнений Ленгмюра  $K_L$  определены энергии Гиббса процессов адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  нативной и модифицированной корой *Acacia auriculiformis*, описывающие механизм процессов адсорбции, и другие термодинамические величины (табл. 3). Значения  $K_L > 1$  показывают преобладание в системе продуктов прямого процесса. В ряду  $Ni^{2+}$  наблюдается увеличение значе-

Таблица 2

**Кинематические параметры уравнений псевдопервого и псевдвторого порядка процессов адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  корой *Acacia auriculiformis*, модифицированной 3%-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Модель	$T = 293 \text{ K}$ , $A_{\infty \text{ эксп}} = 7,423 \text{ мг/г}$	$T = 298 \text{ K}$ , $A_{\infty \text{ эксп}} = 7,438 \text{ мг/г}$	$T = 313 \text{ K}$ , $A_{\infty \text{ эксп}} = 7,444 \text{ мг/г}$
1-го порядка:			
$k_1, \text{ мин}^{-1}$	0,035	0,0347	0,0325
$A_{\infty \text{ расч}}, \text{ мг/г}$	11,557	9,790	5,967
$R^2$	0,9409	0,9586	0,9671
2-го порядка:			
$k_2, \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$4,208 \cdot 10^{-3}$	$5,129 \cdot 10^{-3}$	$8,98 \cdot 10^{-3}$
$A_{\infty \text{ расч}}, \text{ мг/г}$	8,598	8,431	8,038
$R^2$	0,9973	0,9982	0,9988

Таблица 3

**Термодинамические константы процессов адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  корой *Acacia auriculiformis*, обработанных 1, 2 и 3%-ми растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Адсорбент	Константы уравнения				$E$	$\Delta G^0$
	Ленгмюра		Фрейндлиха			
	$A_{\infty}, \text{ мг/г}$	$K_L$	$K_F$	$n$		
До модификации	7,044	1,083	0,048	0,483	1,315	-0,195
Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %:						
1	7,866	1,430	0,069	0,600	1,341	-0,872
2	8,922	2,091	0,096	0,594	1,756	-1,798
3	12,797	2,277	0,144	0,592	2,199	-2,005

ний  $K_L$  и  $\Delta G^0$  (по модулю). Данное обстоятельство означает то, что процесс адсорбции становится более предпочтительным [14]. Коэффициент  $n$ , определяемый из уравнения Фрейндлиха, характеризует интенсивность адсорбционного процесса и распределения активных центров. Значения коэффициентов  $n < 1$  означают то, что энергия связей возрастает по мере заполнения поверхности коры [15]. Значения энергий сорбции  $E < 8$  кДж/моль свидетельствуют о протекании физической адсорбции [16]. Отрицательные значения  $\Delta G^0$  в пределах  $-4 \dots 0$  кДж/моль соответствуют самопроизвольному протеканию физической адсорбции во всех трех случаях.

Результаты обработки кинетических зависимостей в рамках диффузионной модели Бойда представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Константы кинетических зависимостей процессов  
адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  корой *Acacia auriculiformis*, обработанной  
1, 2 и 3%-ми растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в рамках диффузионной модели**

Адсорбент	$D_{\text{вн}} \cdot 10^9$	$L \cdot 10^3$	$K_d \cdot 10^3$	$D_i \cdot 10^6$	Bi	Комментарий
До модификации	6...30	3	5,7	3,24	2,362	1 < Bi < 20 – наблюдается смешанная диффузия
Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %:						
1	6...28	2,6	5,8	2,73	2,434	
2	8...45	2,6	6,9	2,84	2,582	
3	10...95	5,1	9,6	2,73	2,434	

Значения коэффициентов внешней и внутренней диффузии, а также критерия Био ( $\text{Bi} = 1 \dots 20$ ) свидетельствуют о преобладании смешанно-диффузионного механизма адсорбции в линейной области изотермы адсорбции, где проводились кинетические исследования.

### Заключение

Исследованы сорбционные свойства ионов  $\text{Ni}^{2+}$  измельченной нативной коры *Acacia auriculiformis* и обработанной низкоконцентрированными растворами серной кислоты в статических условиях при  $20^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Уравнения процессов с высшими коэффициентами аппроксимации  $R^2$  составлены на основе обработки данных полученных изотерм адсорбции в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича и Темкина. Установлено, что увеличение концентрации раствора кислоты для обработки коры приводит к увеличению максимальных значений сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . По полученным результатам определено, что адсорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  нативной корой *Acacia auriculiformis* наиболее точно описывается моделью Темкина; после обработки раствором серной кислоты низкой концентрации – моделями Фрейндлиха и Ленгмюра.

Показано, что обработка коры *Acacia auriculiformis* и повышенные концентрации кислот для процесса увеличивают значения  $K_L$  и  $\Delta G$  (увеличение отрицательного значения по модулю), то есть процесс адсорбции становится более предпочтительным. Значения энергии адсорбции  $E$  в диапазоне  $0 \dots 8$  кДж/моль и энергии Гиббса  $\Delta G$  в диапазоне  $-4 \dots 0$  кДж/моль свидетельствуют о спонтанной физической адсорбции.

Результаты расчетов термодинамических параметров показали самопроизвольный и эндотермический характер процесса адсорбции. Сделан вывод, что во всех случаях лимитирующей стадией процесса является смешанная диффузия.

Модифицированную кору акации ушковидной, которая является отходом деревопереработки, после соответствующей модификации рекомендовано использовать в качестве сорбционного материала для удаления ИТМ (в том числе и ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ) из сточных вод. Данное обстоятельство позволяет решить две экологические проблемы – перевод отходов производств во вторичные материальные ресурсы и их использование в качестве реагентов для удаления загрязнений из водных сред.

### Список литературы

1. Qasem, N. A. A. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater: A Comprehensive and Critical Review / N. A. A. Qasem, R. H. Mohammed, D. U. Lawal // *npj Clean Water*. – 2021. – Vol. 4, No. 36. – P. 1 – 15. doi: 10.1038/s41545-021-00127-0
2. Heavy Metals Contamination in Water and their Hazardous Effect on Human Health – A Review / S. S. Mahipal, K. Mayuri, N. Manisha [et al.] // *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. – 2016. – Vol. 5, No. 10. – P. 759 – 766. doi: 10.20546/ijemas.2016.510.082
3. Сорбционная очистка модельных растворов от ионов железа (III) опилками коры и лиственной дуба черешчатого (*Quercus robur*) / А. И. Юсупова, Р. З. Галимова, И. Г. Шайхиев, С. В. Свергузова // *Вестн. технологического ун-та*. – 2018. – Т. 21, № 6. – С. 77 – 82.
4. Afroze, S. Adsorption Removal of Zinc (II) from Aqueous Phase by Raw and Base Modified *Eucalyptus sheathiana* Bark: Kinetics, Mechanism and Equilibrium Study / S. Afroze, T. Kanti, S. Ha, M. Ang // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2016. – Vol. 102. – P. 336 – 352.
5. Joshua, O. I. Adsorption of Pollutants by Plant Bark Derived Adsorbents: An Empirical Review / O. I. Joshua, G. A. Adewale // *Journal of Water Process Engineering*. – 2020. – Vol. 35, No. 3. – P. 101228. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101228
6. Heavy Metals Removal in Aqueous Environments Using Bark as a Biocorbent / A. Sen, H. Pereira, M. A. Olivella, I. Villaescusa // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 12, No. 1. – P. 391 – 404.
7. Галимова, Р. З. Получение и исследование сорбционных свойств модифицированных целлюлозосодержащих сорбционных материалов по отношению к фенолу / Р. З. Галимова, И. Г. Шайхиев // *Вода: химия и экология*. – 2017. – № 2 (104). – С. 60 – 66.
8. Камалова, Н. А. Сорбция ионов меди и никеля иголками *Larix sibirica* / Н. А. Камалова, Р. З. Галимова, И. Г. Шайхиев [и др.] // *Вестн. технологического ун-та*. – 2017. – Т. 20, № 19. – С. 121 – 124.
9. Sadanandan, E. K. N. *Acacia* Plantations in Vietnam: Research and Knowledge Application to Secure a Sustainable Future / E. K. N. Sadanandan, E. H. Christopher, D. K. Nguyen // *Southern Forests: a Journal of Forest Science*. – 2015. – Vol. 77, No. 1. – P. 1 – 10. doi: 10.2989/20702620.2014.999301
10. Tovbin, Yu. K. *The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids* / Yu. K. Tovbin. – Boca Raton : CRC Press, 2017. – 780 p.
11. Lagergren, S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances / S. Lagergren // *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. – 1898. – Vol. 24. – P. 39 – 45.
12. Рамазанов, А. Ш. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтрориллонит содержащей глине / А. Ш. Рамазанов, Г. К. Есмаил, Д. А. Свешникова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2015. – Т. 15, № 5. – С. 672 – 682.
13. Бойд, Г. Е. Хроматографический метод разделения ионов / Г. Е. Бойд, А. В. Адамсон, Л. С. Майерс. – М. : Химия, 1949. – 333 с.
14. Desta, M. B. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste / M. B. Desta // *Journal of Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 375 – 383.
15. Ozer, A. The Adsorption of Cd(II) Ions on Sulphuric Acid-Treated wheat Bran / A. Ozer, H. B. Pirinc // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 137, No. 2. – P. 849 – 855.

16. Ibrahim, M. B. Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves / M. B. Ibrahim, S. Sani // *Open Journal of Physical Chemistry*. – 2014. – Vol. 4, No. 4. – P. 139 – 146. doi: 10.4236/ojpc.2014.44017

### References

1. Qasem N.A.A., Mohammed R.H., Lawal D.U. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater: A Comprehensive and Critical Review, *npj Clean Water*, 2021, vol. 4, no. 36, pp. 1-15, doi: 10.1038/s41545-021-00127-0

2. Mahipal S.S., Mayuri K., Manisha N., Rajeev K., Prashant A. Heavy Metals Contamination in Water and their Hazardous Effect on Human Health - A Review, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2016, vol. 5, no. 10, pp. 759-766, doi: 10.20546/ijcmas.2016.510.082

3. Yusupova A.I., Galimova R.Z., Shaykhiyev I.G., Sverguzova S.V. [Sorption purification of model solutions from iron (III) ions with bark sawdust and leaves of English oak (*Quercus robur*)], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2018, vol. 21, no. 6, pp. 77-82. (In Russ., abstract in Eng.)

4. Afroze S., Kanti T., Ha S., Ang M. Adsorption Removal of Zinc (II) from Aqueous Phase by Raw and Base Modified *Eucalyptus sheathiana* Bark: Kinetics, Mechanism and Equilibrium Study, *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol. 102, pp. 336-352.

5. Joshua O.I., Adewale G.A. Adsorption of Pollutants by Plant Bark Derived Adsorbents: An Empirical Review, *Journal of Water Process Engineering*, 2020, vol. 35, no. 3, p. 101228, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101228

6. Sen A., Pereira H., Olivella M.A., Villaescusa I. Heavy Metals Removal in Aqueous Environments Using Bark as a Biocorbent, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 12, no. 1, pp. 391-404.

7. Galimova R.Z., Shaykhiyev I.G. [Obtaining and research of sorption properties of modified cellulose-containing sorption materials in relation to phenol], *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2017, no. 2 (104), pp. 60-66. (In Russ., abstract in Eng.)

8. Kamalova N.A., Galimova R.Z., Shaykhiyev I.G., Sadykova S.V., Grechina A.S. [Sorption of copper and nickel ions by *Larix sibirica* needles], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol. 20, no. 19, pp. 121-124. (In Russ.)

9. Sadanandan E.K.N., Christopher E.H., Nguyen D.K. *Acacia* Plantations in Vietnam: Research and Knowledge Application to Secure a Sustainable Future, *Southern Forests: a Journal of Forest Science*, 2015, vol. 77, no. 1, pp. 1-10, doi: 10.2989/20702620.2014.999301

10. Tovbin Yu.K. *The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids*, Boca Raton: CRC Press, 2017, 780 p.

11. Lagergren S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, vol. 24, p. 39-45.

12. Ramazanov A.Sh., Yesmail G.K., Sveshnikova D.A. [Kinetics and thermodynamics of sorption of heavy metal ions on montmorillonite-containing clay], *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2015, vol. 15, no. 5, pp. 672-682. (In Russ., abstract in Eng.)

13. Boyd G.Ye., Adamson A.V., Mayers L.S. *Khromatograficheskiy metod razdeleniya ionov* [Chromatographic method of ion separation], Moscow: Khimiya, 1949, 333 p. (In Russ.)

14. Desta M.B. 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, vol. 2013, pp. 375-383.

15. Ozer A., Pirinc H.B. The Adsorption of Cd(II) Ions on Sulphuric Acid-Treated wheat Bran, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 137, no. 2, pp. 849-855.

16. Ibrahim M.B., Sani S. Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves, *Open Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 4, no. 4, pp. 139-146, doi: 10.4236/ojpc.2014.44017

---

### **A Study of Ni<sup>2+</sup> Ions Adsorption from Aqueous Solution by *Acacia auriculiformis* Bark Modified with Weakly Concentrated Acid Sulfuric Solutions**

**R. Z. Galimova, D. A. Nguyen, I. G. Shaikhiev, T. K. T. Nguyen**

*Kazan Medical College, Kazan, Russia;*

*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia;*

*Vietchi Industrial University, Socialist Republic of Vietnam*

**Keywords:** Ni<sup>2+</sup> ions; *Acacia auriculiformis* bark; isotherm; kinetics; thermodynamic parameter; modification; adsorption; endothermic.

**Abstract:** The Ni<sup>2+</sup> ions adsorption by native and low-concentration (1–3 %) sunfuric acid modified earleaf *Acacia auriculiformis* bark was studied. According to the results of the study, it was found that the isotherms of Ni<sup>2+</sup> ions adsorption by native and modified samples of *Acacia auriculiformis* bark belong to type I isotherms, according to the IUPAC classification, and L-type, according to the Giles classification. It was found that with an increase in the concentration of sulfuric acid solutions, the sorption capacity of Ni<sup>2+</sup> ions in the modified samples of the *Acacia auriculiformis* bark increases. It was shown that the pseudo-second order kinetic equation is in good agreement with the experimental data. The regression equations and approximation coefficients were determined, as well as the thermodynamic parameters of the processes (sorption energy and Gibbs energy). Biot's coefficients for the processes under study were calculated by processing kinetic dependences within the Boyd diffusion model. The values are in line with the course of mixed diffusion processes.

---

© Р. З. Галимова, Д. А. Нгуен,  
И. Г. Шайхиев, Т. К. Т. Нгуен, 2023