

УДК 581.6:582.47:674.8

КИНЕТИКА СОРБЦИИ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ ХВОЙНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД СИБИРИ*

© А.В. Семенович**, С.Р. Лоскутов

*Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок, 50–28,
Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: semenovich_a@ksc.krasn.ru*

Исследован механизм кинетики сорбции катионов метиленового голубого из водного раствора модифицированной корой лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.). Равновесие в распределении катионов красителя между раствором и сорбентами устанавливается через 8 ч после начала сорбции. Применение к экспериментальным кривым уравнений диффузионной и химической кинетики позволило установить следующее. Сорбционный процесс взаимодействия катионов красителя с функциональными группами модифицированной коры включает три последовательных стадии массопереноса сорбата на паратах: диффузию молекул красителя из объема раствора через внешний диффузионный слой к поверхности частиц модифицированной коры (внешнедиффузионный массоперенос), диффузию молекул красителя в частицах модифицированной коры к активным центрам (внутридиффузионный массоперенос) и ионообменный процесс. Скорость сорбции лимитируется как диффузионными процессами, так и стадией взаимодействия катионов с функциональными группами сорбентов. С точки зрения кинетики исследовано влияние соотношения «масса сорбента : объем раствора» на извлечение катионов метиленового голубого из водного раствора.

Ключевые слова: модифицированная кора хвойных пород, метиленовый голубой, кинетика.

* Полный текст статьи опубликован: Семенович А.В., Лоскутов С.Р. Кинетика сорбции катионных красителей модифицированной корой хвойных древесных пород Сибири // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 101–109.
DOI: 10.14258/jcrpm.201504912

** Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Уравнения диффузионной и химической кинетики [1–6]

Вид уравнения*		Линейная форма
Внешнедиффузионной кинетики	$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t$	-
Внутридиффузионной кинетики	$S_t = K_i \cdot t^{0,5} + A$	-
Псевдопервого порядка	$\frac{dS_t}{dt} = K_f (S_e - S_t)$	$\log(S_e - S_t) = \log S_e - \frac{K_f}{2,303} t$
Псевдвторого порядка	$\frac{dS_t}{dt} = K_s (S_e - S_t)^2$	$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{K_s S_e^2} + \frac{1}{S_e} t$

* где F – степень достижения равновесия равная S_t/S_e , S_t – количество сорбированного катиона на единицу массы сорбента на момент времени t , мг/г; S_e – количество сорбированного катиона на единицу массы сорбента при равновесии, мг/г; γ – постоянная величина для данных условий; t – время, мин; K_i – константа скорости внутренней диффузии, мг·г⁻¹·мин^{-0,5}; $t^{0,5}$ – время, необходимое для превращения половины реагирующего вещества (период полураспада), мин^{0,5}; A – отрезок, отсекаемый графической зависимостью $S_t=f(t^{0,5})$ при его экстраполяции до оси ординат, пропорционален величине толщины пленки, окружающей частицу сорбента; K_f – константа скорости псевдопервого порядка, мин⁻¹; K_s – константа скорости псевдвторого порядка, г·мг⁻¹·мин⁻¹.

Таблица 2. Оценка пригодности моделей для описания кинетических кривых сорбции для системы «катион МГ – модифицированная кора»

Параметры	МКЛ	МКС	МКП	МКЛ	МКС	МКП
	Модель внешедиффузионной кинетики			Модель внутридиффузионной кинетики		
SSE	0,12	1,43	0,27	14,00	43,46	38,03
SAE	1,51	4,12	2,11	15,05	27,84	24,34
COO	0,35	0,39	0,14	0,08	0,09	0,07
ARS	0,62	0,69	0,20	0,10	0,15	0,12
CCO	1,07	2,03	1,49	9,41	19,41	17,21
CKO	0,06	0,25	0,13	6,18	21,65	19,01
R ²	0,97	0,83	0,98	0,98	0,92	0,92
R	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99
	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдвторого порядка		
SSE	0,12	0,32	0,27	244,42	43,32	32,45
SAE	1,51	2,23	2,11	70,06	29,01	25,78
COO	0,02	0,17	0,03	0,82	0,99	1,21
ARS	0,02	0,76	0,06	1,79	2,12	2,79
CCO	1,07	1,58	1,49	49,54	20,51	18,23
CKO	0,06	0,16	0,13	122,21	21,66	16,22
R ²	0,97	0,98	0,98	0,93	0,98	0,98
R	0,98	0,99	0,99	0,97	0,98	0,98

Список литературы

1. Лакиза Н.В. Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. 24 с.
2. Abd El-Latif M.M., Ibrahim A.M., El-Kady M.F. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite // Journal of American Science. 2010. Vol. 6, N6. Pp. 267–283.
3. Argun M.E., Dursun S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99, N7. Pp. 2516–2527.
4. Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E.S. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*) // Environmental Pollution. 2003. Vol. 125. Pp. 385–392.
5. Mohan D., Pittman C.U., Bricka J.M., Smith F., Yancey B., Mohammad J., Steele P.H., Alexandre-Franco M.F., Gómez-Serrano V., Gong H. Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. Vol. 310, N1. Pp. 57–73.
6. Ünlü N., Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. 2006. Vol. 136, N2. Pp. 272–280.

Поступило в редакцию 20 ноября 2015 г.

После переработки 9 декабря 2015 г.

*Semenovich A.V.**, *Loskutov S.R.* THE KINETICS OF SORPTION OF CATIONIC DYES MODIFIED BARK CONIFEROUS TREE SPECIES OF SIBERIA

*V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, Akademgorodok, 50–28, Krasnoyarsk, 660036 (Russia),
e-mail: semenovich_a@ksc.krasn.ru*

The mechanism of sorption kinetic of methylene blue cations from an aqueous solution by the modified bark of Siberian larch (*Larix sibirica* L.), Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) and Siberian fir (*Abies sibirica* Ledeb.) was studied. Adsorption equilibrium in the distribution of the dye cations between the solution and the sorbent is reached in 8 hours after the beginning of sorption. Application to experimental curves of the equations of diffusive and chemical kinetics allowed establishing the following. Sorption process of interaction of cations of dye with functional groups of the modified bark includes three consecutive stages of a mass transfer of sorbate on preparations: diffusion of molecules of dye from solution volume through an external diffusive layer to a surface of particles of the modified bark (the external mass transfer), diffusion of molecules of dye in particles of the modified bark to the active centers (an internal mass transfer) and ion-exchange process. The sorption rate was limited by both diffusion processes and the stage of interaction of cations with functional groups of sorbents. From the point of view of kinetics influence of a ratio «adsorbent mass:liquid volume» on extraction of cations methylene blue of water solution is investigated.

Keywords: modified bark coniferous tree species, methylene blue, kinetic.

References

1. Lakiza N.V. *Ravnovesie i kinetika protsessov razdeleniia i kontsentrirovaniia ionov perekhodnykh metallov karboksietilirovannymi polisiloksanami: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [Equilibrium and kinetics of separation and concentration of transition metal ions karboksietilirovannymi polysiloxanes: the dissertation author's candidate of chemical science]. Ekaterinburg, 2007, 24 p. (in Russ.).
2. Abd El-Latif M.M., Ibrahim A.M., El-Kady M.F. *Journal of American Science*, 2010, vol. 6, no. 6, pp. 267–283.
3. Argun M.E., Dursun S. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no. 7, pp. 2516–2527.
4. Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E.S. *Environmental Pollution*, 2003, vol. 125, pp. 385–392.
5. Mohan D., Pittman C.U., Bricka J.M., Smith F., Yancey B., Mohammad J., Steele P.H., Alexandre-Franco M.F., Gómez-Serrano V., Gong H. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 310, no. 1, pp. 57–73.
6. Ünlü N., Ersoz M. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 136, no. 2, pp. 272–280.

Received November 20, 2015

Revised December 9, 2015

* Corresponding author.