

УДК 581.6:582.47:674.8

ДИНАМИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ КАТИОНОВ Cu^{2+} МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРОЙ *ABIES SIBIRICA* LEDEB. *

© А.В. Семенович

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

Рассматривается способность недорогого сорбента – отхода деревообработки – коры пихты (*Abies sibirica* Ledeb.) извлекать тяжелые металлы из водного раствора. Предложен метод химической модификации коры пихты для получения сорбента. Исследованы закономерности динамической сорбции катионов (на примере Cu^{2+}) из водного раствора модифицированной корой пихты. Полная динамическая обменная емкость сорбента достигала 22,50 мг/г при начальной концентрации Cu^{2+} в растворе 50 мг/дм³ и при минимальной скорости потока раствора через колонку 5 см³/мин. Полная динамическая обменная емкость снижалась с увеличением скорости потока раствора.

Установлено, что модель Томаса подходит для описания кинетических кривых и была применена для определения сорбционной способности колонки в отношении катионов Cu^{2+} . Сравнительный анализ нелинейного и линейного методов наименьших квадратов для оценки кинетических параметров выполнен с использованием экспериментальных данных адсорбции катионов Cu^{2+} модифицированной корой пихты при различных скоростях потока. Нелинейный метод наименьших квадратов оказался более подходящим.

Ключевые слова: модифицированная кора, динамическая сорбция.

Введение

Возрастает интерес исследователей к утилизации отходов окорки древесины (коры) путем получения на их основе сорбентов различного назначения. Применение необработанной коры как сорбента неэкономично, так как экстрактивные вещества повторно загрязняют очищаемый раствор. Для изменения свойств коры зарубежными исследователями предложены различные способы химического модифицирования [1–3]. Суть модифицирования – перевод абсорбционно-активных соединений коры в водонерастворимое состояние и экстрагирование неактивных окрашивающих соединений. В России подобные исследования ранее не проводились.

Исследование сорбционных свойств нового типа сорбента (модифицированной коры) по отношению к катионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} в статических условиях было проведено нами ранее [4]. В результате ионного обмена при контактировании сорбента с раствором происходило закисление последнего, что приводило к уменьшению сорбционной емкости сорбента вследствие смещения равновесия в сторону десорбции катионов металла. Устранение негативного влияния повышения кислотности может быть достигнуто при фильтрации исходного раствора через слой сорбента. В связи с этим осуществлен эксперимент по сорбции катионов Cu^{2+} модифицированной корой пихты в динамическом режиме.

Для описания кинетических кривых сорбции (выходных кривых) используют уравнение Томаса [2, 5] (см. электронное приложение). Для определения кинетических параметров с помощью данного уравнения применяют линейный регрессионный анализ (метод наименьших квадратов) [2, 5–7] и нелинейный регрессионный анализ [8–10]. Сравнительный анализ между использованием этих двух методов регрессионного анализа для сорбционной системы «катионы Cu^{2+} – модифицированная кора» не проводился.

Семенович Анжелика Владимировна – младший научный сотрудник лаборатории физико-химической биологии древесных растений, кандидат химических наук, e-mail: semenovich_a@ksc.krasn.ru

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcrpm.201503536s

Цель настоящей работы – изучение закономерностей динамической сорбции катионов металлов (на примере Cu^{2+}) модифицированной корой пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.).

Экспериментальная часть

Исходным сырьем служила кора пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb). Отбор сырья осуществляли в зоне Красноярской лесостепи (Красноярский край, Средняя Сибирь). Кору высушивали на воздухе, измельчали, фракционировали, выделяли фракцию 0,5–1,0 мм. Модифицирование осуществляли методом [1, 11, 12], катализатор – 0,2 N H_2SO_4 , продолжительность – 15 мин, температура – 50 °С.

Эксперименты в динамическом режиме проводили при использовании стеклянной колонки с внешним диаметром 3,00 см, высотой 30 см, площадью поперечного сечения 7,06 см², объемом 212 см³. В колонку загружали 20 г модифицированной коры пихты (МКП), высота слоя – 25 см. В колонку подавали сверху вниз подогретую до 50 °С дистиллированную воду и выдерживали до охлаждения. Водный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 50 мг $\text{Cu}^{2+}/\text{дм}^3$ подавали без предварительного слива дистиллята с объемной скоростью 5 и 10 см³/мин. По ходу испытания отбирали пробы очищенной воды и определяли остаточное содержание катионов Cu^{2+} рентгенофлуоресцентным методом.

Для определения степени насыщения МКП катионами Cu^{2+} по высоте сорбционного слоя отработанный сорбент был разделен на четыре секции. Содержание Cu^{2+} в каждой секции определяли рентгенофлуоресцентным методом.

Высоту работающего слоя (L_0 , см) вычисляли по формуле [13]:

$$L_0 = L \cdot \frac{t_H - t_n}{t_H},$$

где L – высота слоя сорбента в колонке, см; t_n – время (точка) насыщения, мин; t_H – время (точка) проскока, мин.

Математическую обработку кинетических кривых сорбции осуществляли по уравнению Томаса (см. электронное приложение).

Обсуждение результатов

При использовании сорбции Cu^{2+} в колонке с МКП в качестве загрузки вторичного загрязнения очищенного стока органическими веществами, содержащимися в коре, не наблюдалось, что согласуется с данными работ [14, 15], но противоречит [16, 17]. Различие между наблюдениями объясняется тем, что экстрактивные вещества выделяются из коры в начале фильтрования, когда водорастворимые вещества все еще присутствуют в коре, однако их выход не происходит вовсе в случае связывания этих веществ формальдегидом.

Зависимости относительной концентрации C_t/C_0 катионов Cu^{2+} от объема пропущенного через колонку водного раствора V , полученные при скорости потока раствора через колонку, равной 5 и 10 см³/мин, иллюстрирует рисунок 1. Обе выходные кривые имеют S-образный вид, что характеризует протекание сорбционного процесса в кинетической области.

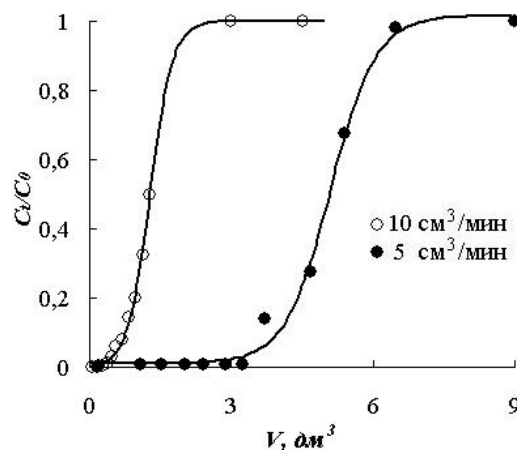
На начальных участках кривых относительная концентрация Cu^{2+} очень мала, что объясняется мгновенным связыванием Cu^{2+} наружной поверхностью частиц МКП и диффузии катионов в неподвижной жидкости внутри пор. В точке проскока наблюдается резкий рост C_t/C_0 , что обусловлено механизмом взаимодействия сорбата с сорбентом, осуществляющимся посредством электростатических сил, водородных связей, дисперсионных и гидрофобных взаимодействий [18, 19]. На конечном участке кривых наблюдается размывание сорбционного фронта, что связано с замедлением внутренней диффузии Cu^{2+} из-за образования ассоциатов [20].

Динамическая сорбция катионов Cu^{2+} образцом МКП зависит от скорости потока раствора через колонку. С повышением скорости потока раствора от 5 до 10 см³/мин кривая становится круче (рис. 1); интервал времени, необходимый как для первого проскока Cu^{2+} в очищенный эфлюэнт, так и для полного насыщения сорбента катионами сокращается, а объем раствора, прошедшего через колонку, понижается (табл. 1).

Таблица 1. Результаты сорбционного опыта в динамическом режиме

Параметры	Объемная скорость потока раствора через колонку v , $\text{см}^3/\text{мин}$	
	5	10
Объем раствора, прошедшего через колонку V , дм^3	9,00	4,50
Точка проскока t_p , мин	338,35	106,47
Точка насыщения t_n , мин	636,09	174,59
Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ), мг/г	22,50	11,25
Динамическая обменная емкость (ДОЕ), мг/г	4,01	2,52
Высота работающего слоя L_0 , см	11,70	19,39

Рис. 1. Выходные кривые сорбции катионов Cu^{2+} модифицированной корой пихты. По оси абсцисс: V – объем водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пропущенного через колонку с МКП, дм^3 ; по оси ординат: C_t/C_0 – отношение концентрации Cu^{2+} в фильтрате при времени t к концентрации Cu^{2+} в исходном растворе



Степень отработки емкости слоя сорбента определяется высотой работающего слоя. Меньшая высота работающего слоя (11,70 см), а следовательно, более высокая скорость адсорбции и лучшие динамические характеристики сорбционного процесса в целом получены при использовании низкой скорости потока раствора через колонку. Увеличение скорости потока раствора от 5 до $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ сопровождается возрастанием в 1,6 раза высоты работающего слоя. Количество сорбированных катионов Cu^{2+} на единицу высоты слоя МКП повышается с увеличением скорости потока раствора, что приводит к быстрому насыщению сорбента в колонке и сокращению времени его участия в сорбционном процессе.

Увеличение скорости потока раствора через колонку приводит к уменьшению степени извлечения катионов металла из раствора (табл. 1). При высокой скорости потока раствора происходит снижение в 1,6 раза величины ДОЕ и в 2 раза величины ПДОЕ. Причиной этого является то, что при высокой скорости потока раствора через колонку с сорбентом интервал времени взаимодействия Cu^{2+} с поверхностью частиц МКП и диффузии катионов в поры твердой фазы сокращается, и в динамической системе не успевает установиться сорбционно-десорбционное равновесие.

Зависимости pH фильтрата от объема раствора, прошедшего через колонку, представлены на рисунке 2. В первых порциях раствора, выходящего из колонки (когда концентрация катионов Cu^{2+} в фильтрате была очень мала), кислотность раствора резко повышалась, достигнув своего максимального значения в точке проскока (при v , равных 5 и $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, величина pH составляла 2,93 и 2,90 соответственно). Снижение pH в начале фильтрования объясняется тем, что H^+ -ионы стремятся в раствор, тем самым повышая кислотность очищенного раствора. Однако катионы Cu^{2+} , проникая в МКП, замещают H^+ -ионы, сокращая «протонированные» активные центры в МКП, скорость сорбции катионов Cu^{2+} снижается, и величина pH постепенно увеличивается до значения pH исходного раствора.

Скорость сорбции катионов Cu^{2+} образцом МКП пропорциональна освобождению H^+ -ионов, следовательно, доминирующий механизм сорбции в системе – ионный обмен, что согласуется с мнением авторов [21–24].

Закономерность изменения содержания Cu^{2+} в каждом сечении слоя МКП относительно высоты этого слоя в колонке (при переходе от верхней секции колонки к ее нижней части) иллюстрирует рисунок 3. Содержание Cu^{2+} в верхней секции колонки выше, чем в последующих секциях, о чем сообщалось и в работе [25]. Степень приближения к равновесию в МКП на различной высоте слоя оказалась неодинаковой

по следующим причинам. Во-первых, при входе потока раствора с постоянной концентрацией 50 мг/дм^3 в слой свежего сорбента катионы Cu^{2+} начинают поглощаться верхним фрагментом слоя сорбента, в то время как каждый последующий ряд омывается потоком с более низкой концентрацией сорбтива, движущая сила массопереноса ($C_0 - C_t$) падает, поскольку часть катионов эффлюента уже поглощена предыдущими рядами. Достигнув предельного насыщения сорбента катионами в верхней секции колонки ($13,57 \text{ мг/г}$), этот фрагмент слоя в сорбционном процессе больше участия не принимает. Начало поглощения Cu^{2+} из потока раствора перемещается далее в последующий фрагмент слоя сорбента, где частицы МКП еще не насыщены. Во-вторых, сорбция является pH-зависимым процессом: при связывании катионов Cu^{2+} верхним фрагментом слоя МКП в поток выделяются H^+ -ионы, которые вымываются новыми порциями раствора в нижнюю часть колонки, где происходит резкое снижение pH. В результате закисления жидкой фазы сорбция Cu^{2+} сорбентом уменьшается.

Для предсказания выходных кривых и определения кинетических параметров сорбции катионов Cu^{2+} образцом МКП предпринята попытка описания экспериментальных результатов уравнением Томаса. Расчет временных зависимостей исследуемой динамической системы проводился с помощью метода нелинейного регрессионного анализа и метода наименьших квадратов линейного регрессионного анализа.

Экспериментальные и расчетные выходные кривые сорбции Cu^{2+} образцом МКП приведены на рисунке 4. Как видно из рисунка, уравнение Томаса хорошо воспроизводит опытные данные как на начальном участке кривых, что чрезвычайно важно для практики, так как определяет ДОО колонки, так и на участке насыщения сорбента. Применимость модели Томаса к опытным данным можно объяснить тем, что моделью принято допущение, что внешне- или внутридиффузионный перенос не лимитируют скорость сорбции катионов из потока раствора сорбентом.

Расчитанные значения параметров модели, а также оценка ее пригодности для описания системы «катионы Cu^{2+} – МКП» приведены в таблице 2. Сравнение методов линейного и нелинейного регрессионного анализа при оценке кинетических параметров, вычисленных при использовании модели Томаса, показало следующее.

При использовании обоих методов регрессионного анализа величина K_{TH} повышается, а значение q_0 , напротив, снижается с увеличением скорости потока раствора от 5 до $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Данный факт указывает на то, что скорость сорбции системы определяется скоростью массопереноса между фазами.

Однако следует отметить, что значения констант, полученных методом нелинейного регрессионного анализа, существенно отличаются от значений, полученных методом линейного регрессионного анализа. Различие между значениями ПДОО, полученными опытным путем (табл. 1), и величинами q_0 , вычисленными при помощи обоих методов расчета, примененных к уравнению Томаса (табл. 2), значительно меньше при использовании нелинейного регрессионного анализа.

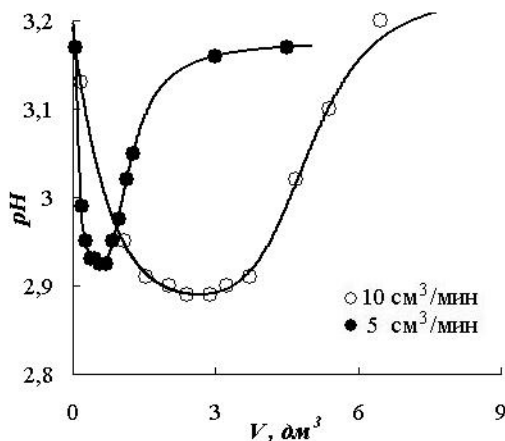


Рис. 2. Зависимость pH фильтрата от объема водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пропущенного через колонку с МКП ($V, \text{ дм}^3$) при скоростях потока раствора через колонку 5 и $10 \text{ см}^3/\text{мин}$

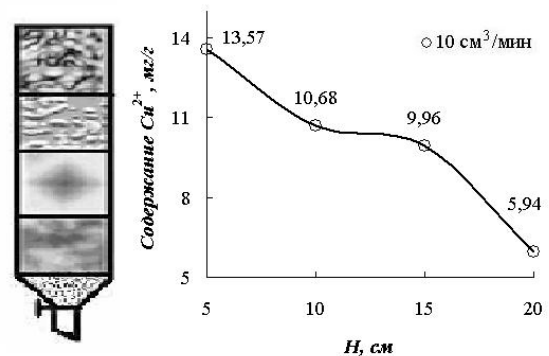


Рис. 3. Изменение содержания Cu^{2+} в модифицированной коре пихты по высоте слоя сорбента в колонке ($H, \text{ см}$)

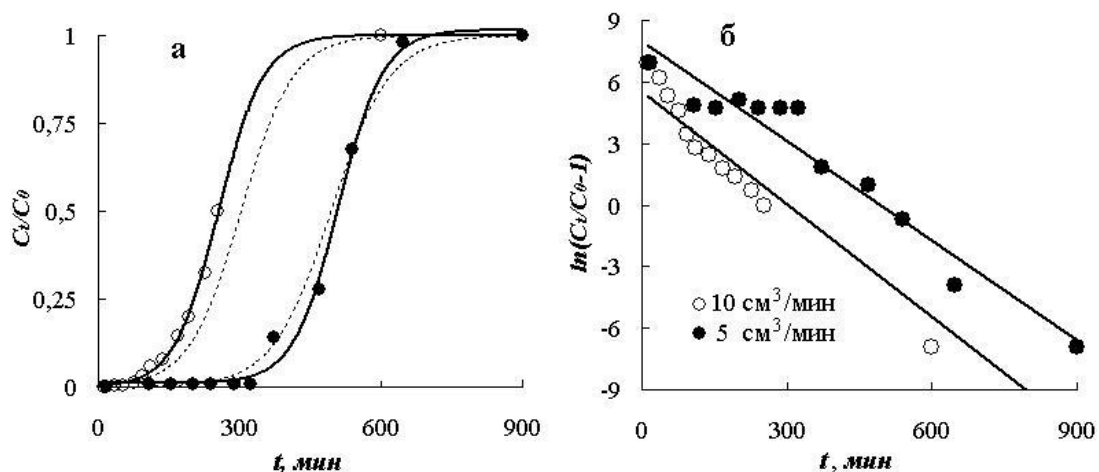


Рис. 4. Сравнение опытных и вычисленных с помощью уравнения Томаса выходных кривых сорбции катионов Cu^{2+} образцом МКП (а) (символы – опытные данные, сплошные линии – выходные кривые сорбции, рассчитанные методом нелинейного регрессионного анализа; пунктирные линии – выходные кривые сорбции, рассчитанные методом наименьших квадратов линейного регрессионного анализа; по оси абсцисс: t – время, мин; по оси ординат: отношение концентрации Cu^{2+} в фильтрате при времени t к концентрации Cu^{2+} в исходном растворе) и линейные участки выходных кривых, рассчитанные методом наименьших квадратов (б)

Таблица 2. Кинетические параметры и оценка пригодности уравнения Томаса для динамической системы «катионы Cu^{2+} – МКП»

Кинетические параметры	Метод			
	нелинейного регрессионного анализа		линейного регрессионного анализа	
	скорость потока раствора через колонку v , cm^3/min			
	5	10	5	10
Максимальное количество Cu^{2+} , удерживаемое МКП в колонке q_0 , мг/г	22,970	11,488	7,992	6,613
Константа Томаса K_{TH} , $\text{мл}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{мг}^{-1}$	0,124	0,135	0,016	0,027
Коэффициент детерминированности R^2	0,995	0,997	0,938	0,985
Высота работающего слоя L_0 , см	11,030	17,510	13,510	15,370
Сумма квадратов ошибок SSE	0,008	0,002	0,021	0,013
Сумма абсолютных ошибок SAE	0,206	0,117	0,300	0,251
Средняя относительная ошибка COO	1,323	0,705	1,027	0,306
Относительная стандартная ошибка среднего ARS	2,997	1,247	1,979	0,427

При использовании обоих методов регрессионного анализа высокие значения коэффициентов детерминированности ($R^2 \geq 0,938$) свидетельствует о хорошей корреляции между фактическими и предсказанными моделью Томаса зависимостями, при этом значения коэффициентов выше в случае применения нелинейного регрессионного анализа ($R^2 \geq 0,995$). Анализ ряда ошибок показал, что значения SSE и SAE были меньше, в то время как значения COO и ARS выше при применении для расчета нелинейного регрессионного анализа, чем линейного, при обеих скоростях потока раствора через колонку.

По сумме имеющихся сравнительных данных (выходные кривые, параметры модели Томаса, величины ошибок) оба метода регрессионного анализа являются подходящими для описания выходных кривых при помощи данного уравнения. Рассчитанные кривые проскока находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Однако нелинейный регрессионный анализ имеет очевидные преимущества (максимальные значения R^2 , минимальные значения SSE , SAE и минимальные различия между q_0 и ПДОЕ).

Выводы

В результате исследования сорбции катионов Cu^{2+} модифицированной корой пихты сибирской (*Abies sibirica* L.) в динамических условиях определены динамические характеристики сорбента в зависимости от объемной скорости потока раствора через колонку, заполненную сорбентом. При скоростях потока водного раствора через колонку 5 и 10 $\text{см}^3/\text{мин}$ значения полной динамической обменной емкости сорбента составляют соответственно 22,50 и 11,25 мг/г, емкости до первого проскока катиона в фильтрат – 4,01 и 2,50 мг/г.

Межмолекулярное взаимодействие катионов Cu^{2+} с активными центрами модифицированной коры пихты осуществляется по механизму ионного обмена.

Сорбционный процесс описывается уравнением Томаса, применением которого установлено, что перенос катионов Cu^{2+} из водного раствора в твердую фазу сорбента обусловлен диффузионными процессами, движущей силой которых является разность концентраций переходящих катионов Cu^{2+} во взаимодействующих фазах. Скорость сорбции определяется скоростью переноса катионов Cu^{2+} из одной фазы в другую. Сравнение методов линейного и нелинейного регрессионного анализа при оценке кинетических параметров, вычисленных при использовании модели Томаса, позволило установить, что оба метода регрессионного анализа адекватно отражают выявленную зависимость переменных, однако использование метода нелинейного регрессионного анализа имеет преимущества.

Список литературы

1. Aoyama M., Tsuda M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by larch bark // Wood Science and Technology. 2001. Vol. 35, N5. Pp. 425–434.
2. Oh M., Tshabalala M.A. Pelletized ponderosa pine bark for toxic heavy metals from water // BioResources. 2007. Vol. 2, N1. Pp. 66–81.
3. Gaballah I., Kibertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solution and industrial effluents using modified barks // Journal of Geochemical Exploration. 1998. Vol. 62, N1–3. Pp. 241–286.
4. Семенович А.В., Лоскутов С.Р. Закономерности сорбции катионов металлов модифицированной корой хвойных древесных пород Сибири // Вестник КрасГАУ. 2015. №1. С. 197–202.
5. Aksu Z., Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves // Process Biochemistry. 2004. Vol. 39, N5. Pp. 599–613.
6. Han R., Zhang J., Zou W., Xiao H., Shi J., Liu H. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column // Journal of Hazardous Materials. 2006. Vol. 133, N1–3. Pp. 262–268.
7. Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg V.K. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies // Journal of Hazardous Materials. 2005. Vol. 125, N1–3. Pp. 211–220.
8. Tiwari D., Kim H.-U., Lee S.-M. Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solution: Batch and column studies // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 57, N1. Pp. 11–16.
9. Kumar K.V., Sivanesan S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods // Dyes and Pigments. 2007. Vol. 72, N1. Pp. 130–133.
10. Yan G.Y., Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass // Bioresource Technology. 2001. Vol. 78, N3. Pp. 243–249.
11. Fujii M., Shioya S., Ito A. Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from sea water // Holzforschung. 1988. Vol. 4, N5. Pp. 295–298.
12. Palma G., Freer J., Baeza J. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solution // Water Research. 2003. Vol. 37, N20. Pp. 4974–4980.
13. Apiratikul R., Pavasant P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera* // Bioresource technology. 2007. Vol. 99, N8. Pp. 2766–2777.
14. Nehrenheim E., Waara S., Westholm L.J. Metal retention on pine bark and blast furnace slag – On-site experiment for treatment of low strength landfill leachate // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99, N5. Pp. 998–1005.
15. Nehrenheim E., Gustafsson J.P. Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99, N6. Pp. 1571–1577.
16. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals // Water Research. 1999. Vol. 33, N11. Pp. 2469–2479.
17. Vázquez G., Antorrena G., González J., Doval M.D. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark // Bioresource Technology. 1994. Vol. 48, N3. Pp. 251–255.
18. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л., 1986. 225 с.
19. Самсонов Г.В. Термодинамические, кинетические и динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ // Ионный обмен. М., 1981. С. 126–138.
20. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена : пер. с нем. М., 1962. 490 с.

21. Randall J.M., Garret V., Bermann R.L., Waiss A.C. Use of bark to removes heavy metal ions from waste solution // Forest Products Journal. 1974. Vol. 24, N9. Pp. 80–84.
22. Shin E.W., Karthikeyan K.G., Tshabalala M.A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood // Bioresource Technology. 2007. Vol. 98, N3. Pp. 588–594.
23. Vázquez G., González-Álvarez J., Freire S., López-Lorenzo M., Antorrena G. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms // Bioresource Technology. 2002. Vol. 82, N3. Pp. 247–251.
24. Gaballah I., Kibertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solution and industrial effluents using modified barks // Journal of Geochemical Exploration. 1998. Vol. 62, N1–3. Pp. 241–286.
25. Randall J.M., Hautala E., Waiss A.C., Tschernitz J.L. Modified barks as scavengers for heavy metal ions // Forest Products Journal. 1976. Vol. 26, N8. Pp. 46–50.

Поступило в редакцию 2 декабря 2014 г.

После переработки 27 апреля 2015 г.

Semenovich A.V. DYNAMIC SORPTION OF Cu^{2+} CATIONS BY MODIFIED BARK OF *ABIES SIBIRICA* LEDEB.
 V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, Akademgorodok, 50–28, Krasnoyarsk, 660036 (Russia),
 e-mail: semenovich_a@ksc.krasn.ru

This paper presents the ability of a low-cost sorbent, waste wood – fir bark (*Abies sibirica* Ledeb.) to remove of heavy metal from aqueous solution. The method of chemical modification of fir bark has been proposed to obtain this sorbent. Dynamic sorption patterns of Cu^{2+} cations (as example) from water solution by modified bark of fir were studied. The dynamic exchange capacity of modified bark reached 22,50 mg/g for Cu^{2+} cations at the inlet Cu^{2+} concentration of 50 mg/dm³ and at the minimum flow rate of 5 cm³/min. The dynamic exchange capacity decreased with increasing flow rate.

The model Thomas was found to be suitable for describing the breakthrough curves and was applied to determine the sorption capacity of the column for Cu^{2+} cations. Comparison analysis of nonlinear least square method and linear least square method for estimating the kinetic parameters was made using the experimental data of Cu^{2+} cations adsorption onto modified bark of *Abies sibirica* L. at different flow rates. The nonlinear method was found to be more appropriate.

Keywords: modified bark, dynamic sorption.

References

1. Aoyama M., Tsuda M. *Wood Science and Technology*, 2001, vol. 35, no. 5, pp. 425–434.
2. Oh M., Tshabalala M.A. *BioResources*, 2007, vol. 2, no. 1, pp. 66–81.
3. Gaballah I., Kibertus G. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, vol. 62, no. 1–3, pp. 241–286.
4. Semenovich A.V., Loskutov S.R. *Vestnik KrasGAU*, 2015, no. 1, pp. 197–202. (in Russ.).
5. Aksu Z., Gönen F. *Process Biochemistry*, 2004, vol. 39, no. 5, pp. 599–613.
6. Han R., Zhang J., Zou W., Xiao H., Shi J., Liu H. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 133, no. 1–3, pp. 262–268.
7. Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg V.K. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol. 125, no. 1–3, pp. 211–220.
8. Tiwari D., Kim H.-U., Lee S.-M. *Separation and Purification Technology*, 2007, vol. 57, no. 1, pp. 11–16.
9. Kumar K.V., Sivanesan S. *Dyes and Pigments*, 2007, vol. 72, no. 1, pp. 130–133.
10. Yan G.Y., Viraraghavan T. *Bioresource Technology*, 2001, vol. 78, no. 3, pp. 243–249.
11. Fujii M., Shioya S., Ito A. *Holzforchung*, 1988, vol. 4, no. 5, pp. 295–298.
12. Palma G., Freer J., Baeza J. *Water Research*, 2003, vol. 37, no. 20, pp. 4974–4980.
13. Apiratikul R., Pavasant P. *Bioresource technology*, 2007, vol. 99, no. 8, pp. 2766–2777.
14. Nehrenheim E., Waara S., Westholm L.J. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no. 5, pp. 998–1005.
15. Nehrenheim E., Gustafsson J.P. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no. 6, pp. 1571–1577.
16. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. *Water Research*, 1999, vol. 33, no. 11, pp. 2469–2479.
17. Vázquez G., Antorrena G., González J., Doval M.D. *Bioresource Technology*, 1994, vol. 48, no. 3, pp. 251–255.
18. Samsonov G.V., Melenevskii A.T. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie metody fiziko-khimicheskoi biotekhnologii*. [Sorption and chromatographic methods of physicochemical biotechnology]. Leningrad, 1986, 225 p. (in Russ.).
19. Samsonov G.V. *Ionnyi obmen*. [Ion exchange]. Moscow, 1981, pp. 126–138. (in Russ.).
20. Gelferikh F. *Ionity. Osnovy ionnogo obmena*. [Ion exchangers. Fundamentals of ion exchange]. Moscow, 1962, 490 p. (in Russ.).
21. Randall J.M., Garret V., Bermann R.L., Waiss A.C. *Forest Products Journal*, 1974, vol. 24, no. 9, pp. 80–84.
22. Shin E.W., Karthikeyan K.G., Tshabalala M.A. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no. 3, pp. 588–594.
23. Vázquez G., González-Álvarez J., Freire S., López-Lorenzo M., Antorrena G. *Bioresource Technology*, 2002, vol. 82, no. 3, pp. 247–251.
24. Gaballah I., Kibertus G. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, vol. 62, no. 1–3, pp. 241–286.
25. Randall J.M., Hautala E., Waiss A.C., Tschernitz J.L. *Forest Products Journal*, 1976, vol. 26, no. 8, pp. 46–50.

Received December 2, 2014

Revised April 27, 2015