

# Modelamiento matemático de la adsorción e intercambio iónico en columnas de lecho fijo

J. Armijo C.<sup>1</sup>

(Recibido 30/09/2016 / Aceptado 29/10/2016)

## RESUMEN

Los modelos dinámicos de los procesos de adsorción o intercambio iónico en columnas empacadas de lecho fijo se formulan teniendo en cuenta los efectos simultáneos del transporte convectivo, la difusión axial, la difusión intrapartícula y la difusión en película. El tratamiento matemático para este caso general es complejo. Las soluciones particulares (sean analíticas o numéricas) se agrupan en dos casos. Uno toma en cuenta solo la difusión axial y el efecto convectivo. El segundo considera solo los efectos convectivos y difusivos en la partícula y la película. Esta revisión puede ayudar a los interesados en seleccionar y desarrollar un modelo para sus aplicaciones prácticas.

**Palabras clave:** Adsorción, intercambio iónico, dinámica, columna empacada, modelos matemáticos.

## Mathematical modeling of adsorption and ion exchange on fixed bed columns

## ABSTRACT

Dynamic models of adsorption or ion exchange columns packed fixed bed are formulated taking into account the simultaneous effects of convective transport, the axial diffusion and intraparticle diffusion diffusion film. The mathematical treatment for this general case is complex. The particular analytical or numerical solutions can be grouped in two cases. One case takes into account only the axial diffusion and the convective effect. The second considers only the convective and diffusive effects both the particle and the film. This review could help to select and develop a model for practical applications.

**Keywords:** Adsorption, ion exchange, dynamic, packed column, mathematical models.

---

<sup>1</sup> Departamento Académico de Operaciones Unitarias, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM.  
E-mail: jarmijocarranza@gmail.com,

## I. INTRODUCCIÓN

### Adsorción e intercambio iónico son operaciones de separación comunes<sup>[1]</sup>

Adsorción<sup>[2]</sup> es un proceso donde una sustancia (adsorbato) es acumulada sobre la superficie de un sólido (adsorbente). El adsorbato puede estar en fase líquida o gaseosa. Existen muchas aplicaciones prácticas de adsorción. El carbón activado y las zeolitas se utilizan para remover VOC de las corrientes de gas. Los tamices moleculares remueven el agua de los solventes orgánicos, mientras que otros adsorbentes remueven sustancias orgánicas del agua. Los sabores y los olores de las aguas residuales se remueven con el carbón activado y otros adsorbentes. Para remover el gas sulfuro de hidrógeno se utilizan la sílica gel, el carbón activado, las zeolitas, la alúmina activada y las resinas sintéticas. La bentonita y otras arcillas se utilizan para adsorber metales pesados de aguas provenientes de minas.

Por otra parte, el intercambio iónico<sup>[2]</sup> es un proceso de intercambio de iones de un líquido por otros que originalmente se encuentran ligados a un sólido. De forma extensiva, el intercambio iónico se utiliza en el tratamiento del agua y de aguas residuales. Principalmente se utiliza para suavizar el agua removiendo iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y replazándolos por iones  $\text{Na}^{1+}$  para evitar las incrustaciones de sales. Para una completa desmineralización del agua, todos los cationes y aniones se remplazan por iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , respectivamente. Otras aplicaciones son el tratamiento de los derivados farmacéuticos de alto costo, la recuperación de metales preciosos oro y platino, la recuperación de metales pesados, en la hidrometalurgia y catálisis química<sup>[3]</sup>. Los materiales sólidos usados como intercambiadores iónicos pueden ser naturales o sintéticos. En ambos materiales se encuentran grupos fijos que son portadores de iones intercambiables.

El desarrollo de los materiales sintéticos posibilitó un rápido incremento en el uso industrial del intercambio iónico. Las resinas de intercambio iónico son sintetizadas por la copolimerización del estireno y el divinilbenceno (DVB). Las resinas son catiónicas si intercambian cationes, y aniónicas cuando intercambian aniones.

El objetivo del presente trabajo es revisar los diferentes modelos matemáticos que se emplean para la simulación de la dinámica de los procesos de adsorción o intercambio iónico en una columna empacada de lecho fijo.

## II. MECANISMOS DE TRANSPORTE<sup>[2, 4, 5]</sup>

La adsorción y el intercambio iónico pueden explicarse mediante los mismos procesos de transporte:

1. Difusión de una especie (adsorbato o ión) desde el seno del fluido hacia la frontera de la película fluida que rodea el sólido (adsorbente o resina). Esta etapa está controlada por el flujo convectivo y la mezcla turbulenta.
2. Difusión de la especie a través de la película de fluido hasta la superficie del sólido. Esta etapa está controlada por la difusión molecular y el flujo convectivo en la película.
3. Difusión desde la superficie hacia el interior del sólido a través de una red de poros. Esto ocurre de dos maneras: a través del fluido en los poros y a través de la superficie del poro.
4. En el interior de los poros, la especie encuentra un sitio activo donde se produce el enlace físico o químico con la superficie del sólido en el caso de adsorción. En el intercambio iónico se produce la reacción química de intercambio, y los iones intercambiados salen fuera del sólido hacia el líquido externo.

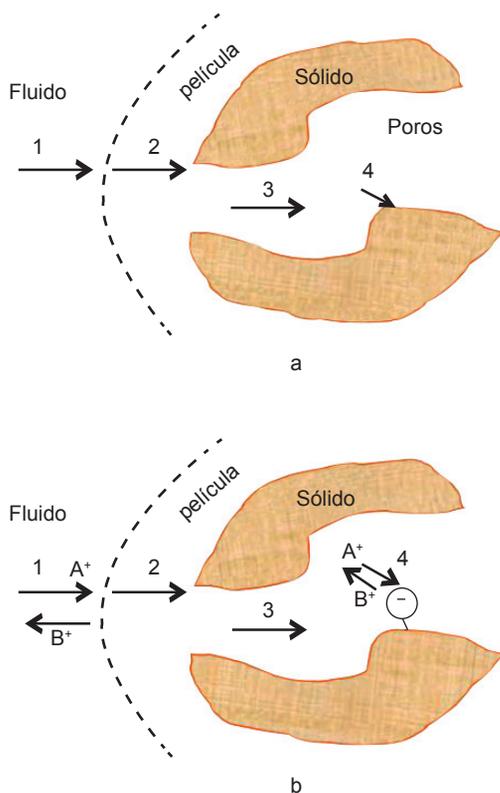


Figura 1. Procesos de transporte a) adsorción b) intercambio iónico: el sólido posee un grupo fijo de carga negativa e intercambia iones positivos.

Una característica importante del intercambio iónico es que este es estequiométrico. Es decir, cada ion que sale del sólido es remplazado en una cantidad equivalente por otro ion para preservar la condición de neutralidad eléctrica tanto en el interior del sólido como en el líquido. La migración de iones debido a gradientes de concentración (difusión ordinaria) crea un campo eléctrico que desacelera a un ion y acelera al otro. Por tanto, la transferencia neta de iones es consecuencia de la difusión ordinaria y de la difusión debido al potencial eléctrico. La difusión generada por el campo eléctrico puede despreciarse solo en el caso de que la concentración de los iones sea pequeña (trazas).

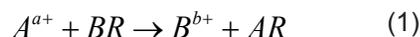
En general, las etapas que son lentas controlan el proceso de transporte. En muchos casos, las etapas de difusión 2 y 3 son lentas comparadas con las etapas 1 y 4.

### III. ISOTERMA DE EQUILIBRIO<sup>[6, 7, 8]</sup>

Al poner un fluido en contacto con el sólido intercambiador o adsorbente, las especies químicas se distribuyen en ambas fases fluido-sólido mediante los procesos de transporte señalados anteriormente. Al inicio, la distribución varía en el tiempo. Después de un largo tiempo de contacto fluido-sólido, la concentración de las especies toma valores constantes pero diferentes entre ambas fases. Se dice que se ha alcanzado el equilibrio. La calidad del sólido, sea como adsorbente o intercambiador, se mide como la cantidad de especies retenida por este. La relación entre la concentración de una especie en el sólido frente a la concentración de la misma en fase líquida se conoce como isoterma de equilibrio, porque se determina experimentalmente a temperatura constante.

Ambos procesos de adsorción física y de intercambio iónico se pueden representar como una reacción química de segundo orden.

Intercambio iónico:



Adsorción:



Dónde: R significa la resina catiónica y S es el sólido adsorbente.

En el equilibrio, tenemos las siguientes relaciones entre las composiciones de la fase sólida y fase líquida del soluto:

Intercambio iónico

$$q^* = q_{\infty} \frac{Kc}{c_0 + (K-1)c} \quad (3)$$

Adsorción

$$q^* = q_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (4)$$

La ecuación 4 es conocida como la isoterma de Langmiur.

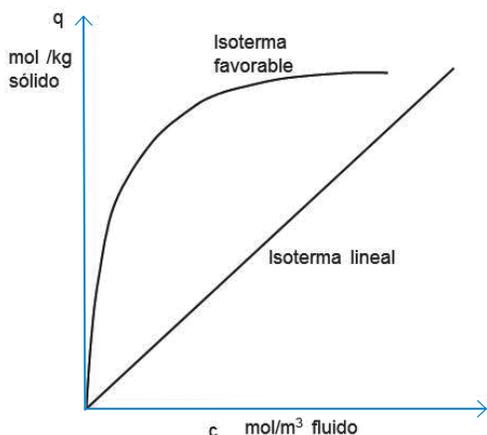


Figura 2. Isotherma de equilibrio.

La Figura 2 muestra la isoterma de equilibrio para diferentes condiciones. Una isoterma favorable es indicativa de una alta selectividad del sólido por el soluto o ión.

Las concentraciones de equilibrio se determinan experimentalmente al poner en contacto alícuotas de una solución acuosa del soluto o ión con cantidades diferentes del sólido adsorbente. Esta solución es mantenida a temperatura y agitación constante por largos tiempos, hasta que se alcance el equilibrio. Posteriormente, las fases son separadas y analizadas de forma independiente.

#### IV. DINÁMICA DE SORCIÓN EN COLUMNA EMPACADA DE LECHO FIJO<sup>[9, 10,11]</sup>

Las columnas empacadas con un sólido adsorbente de lecho fijo es la forma más frecuente como se conducen las operaciones de intercambio iónico o adsorción y aunque es muy útil y sencillo de operar, el análisis ingenieril es bastante complejo.

La Figura 3a muestra el esquema de una columna de lecho fijo a través del cual circula un líquido que ingresa por el tope de concentración  $C_0$ . Durante el proceso, la concentración en ambas fases cambia con

el tiempo y la posición en la columna. El fluido pasa a través del lecho a flujo constante.

Se emplean dos técnicas para separar solutos o iones:

- a. Cambio brusco (*breakthrough*). A medida que el fluido desciende, la especie química es sorbida por el sólido saturando inicialmente la parte superior del lecho. Esta zona de sólido saturado va creciendo hacia abajo, hasta que en cierto tiempo alcanza el fondo de la columna. A partir de este instante, la concentración de la especie química en el fluido que emerge de la columna aumenta con el tiempo. La figura 3b muestra la relación de concentración  $C(z,t)/C_0$  del líquido en función del tiempo a la salida de la columna. La forma “S” del perfil de concentraciones es consecuencia de los procesos de transporte que ocurren en la fase fluida y en la partícula sólida. El punto de quiebre se define como la máxima concentración que se puede permitir en el líquido efluente, y a menudo se toma como 0.01 a 0.05 de  $(C/C_0)$ .

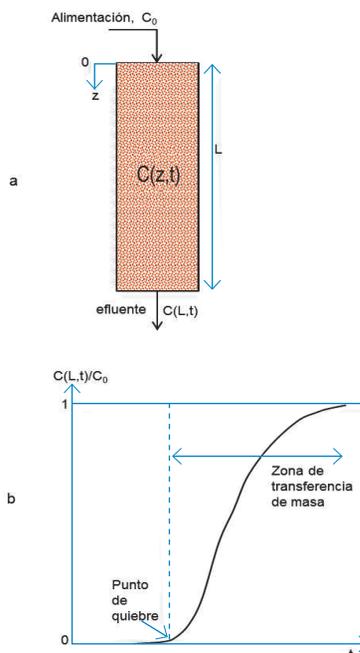


Figura 3. a) Columna empacada con el sólido adsorbente. Un líquido cargado con un soluto o ión ingresa por el tope b) Concentración del sorbato a la salida del lecho en función del tiempo.

Cuando el efluente de la columna alcanza la concentración de la alimentación, el sólido estará saturado a una concentración de equilibrio con  $C_0$ .

El perfil de concentraciones en la columna de lecho fijo es afectado por la isoterma de equilibrio, la velocidad de intercambio iónico o de adsorción, y las condiciones de operación como flujo, longitud de columna, tamaño del sólido y temperatura.

La técnica de "breakthrough" es conocida también como desplazamiento o análisis frontal.

b. Cromatografía por elución. En este caso el soluto o ión o varios de ellos son primero adsorbidos cerca del tope de la columna, luego se pasa un solvente que permite que las especies escapen (eluidos) de la columna en diferentes instantes, dependiendo de la selectividad del sólido por las especies.

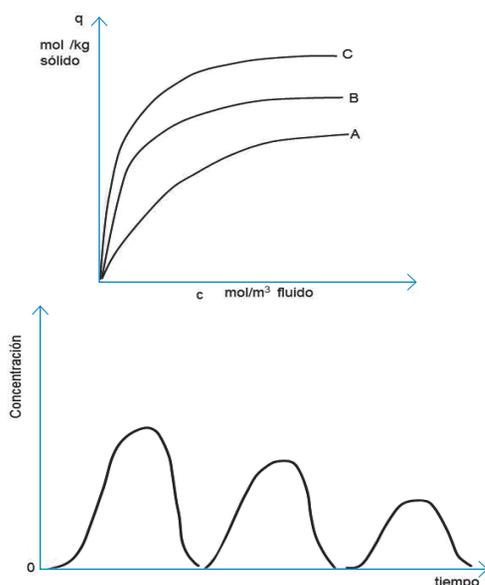


Figura 4. Separación de solutos o iones mediante la técnica de cromatografía de elución.

La Figura 4 muestra en la parte superior la isoterma de equilibrio para tres solutos o iones donde el orden decreciente de selectividad del sólido es  $C > B > A$ . En la figura inferior se presenta la concentración del

efluente de la columna en función del tiempo. Se observa que la especie A de menor selectividad emerge primero de la columna y al final la especie C. Otras técnicas que se emplean son la cromatografía de desplazamiento y la cromatografía frontal.

En cualquiera de los procesos, intercambio iónico o adsorción, si la velocidad de sorción es alta y la velocidad de flujo es lenta, se alcanza el equilibrio local entre el sólido y el fluido en contacto con él. Esta situación se consigue con partículas pequeñas del sólido por lo que el proceso global se hace lento debido a la alta resistencia al flujo en la columna. Un flujo lento causa la difusión longitudinal, que consiste en la migración de especies en dirección del flujo o eje axial de la columna.

El mecanismo de adsorción o intercambio iónico en una columna empacada de lecho fijo se describe mediante las siguientes etapas que se muestran en la Figura 5:

1. Transporte convectivo de iones o solutos en el medio fluido a través del espacio intersticial entre las partículas del sólido. Depende de la velocidad del fluido.
2. Dispersión longitudinal: transporte de iones o solutos en el medio fluido debido a gradientes de concentración en la misma dirección que el flujo principal.
3. Difusión en la película: transporte de iones o solutos en medio fluido a través de la película de fluido que rodea la partícula sólida.
4. Difusión de iones o solutos a través de la fase sólida en dirección radial suponiendo partícula de forma esférica. Se denomina difusión intrapartícula. Si el sólido es poroso, el transporte de iones o solutos es a través de los poros del sólido y sobre la superficie de este.
5. Reacción de intercambio iónico o de adsorción sobre la superficie activa del sólido.

Se supone que la velocidad del fluido y la concentración son uniformes a lo largo de una línea perpendicular a la dirección del flujo; es decir, no existe variación radial.

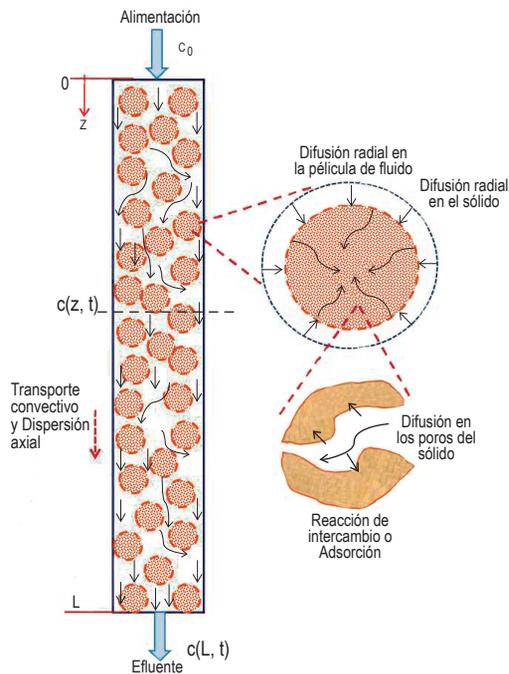


Figura 5. Procesos de transporte en una columna de empacada de lecho fijo.

La dinámica del proceso se representa mediante la ecuación de continuidad que toma en cuenta el soluto transportado por el fluido y lo adsorbido o intercambiado por el sólido.

## V. MODELOS MATEMÁTICOS PARA COLUMNAS EMPACADAS DE LECHO FIJO

Para modelar una columna empacada de lecho fijo, sea de adsorción o de intercambio iónico, se requiere de tres ecuaciones. Una que relaciona la concentración en el fluido que atraviesa el lecho con la concentración en el sólido. Se denomina ecuación de continuidad. La segunda ecuación describe el proceso de difusión en la partícula sólida, y la tercera acopla las dos primeras

mediante la difusión en la película de fluido que rodea la partícula.

Se utilizan dos modelos para describir la difusión en el sólido de forma esférica<sup>[34]</sup>:

1. Modelo de difusión en sólidos homogéneos. Este considera que la adsorción ocurre en la superficie externa de la partícula seguida por la difusión del soluto en fase adsorbida. Se utiliza la segunda ley de Fick con un coeficiente de difusión efectivo para expresar la concentración en función del radio.
2. Modelo de difusión en los poros. En este caso la partícula es porosa y la difusión ocurre a través del fluido que ocupa los poros. Algunos autores adicionan un término referido a la difusión en fase adsorbida sobre la superficie del poro.

### 5.1. Modelo de H.C. Thomas<sup>[13]</sup> extendido por N. Hiester y T. Vermeulen<sup>[16]</sup>

El balance de materia para el soluto A en fase fluida y un sólido homogéneo considera solo términos de acumulación y el transporte convectivo:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

Donde  $c$  y  $q$  son concentraciones expresadas en moles o equivalentes por volumen de fluido en el lecho y volumen de lecho empacado, respectivamente. También,  $v$  es la velocidad en los intersticios del lecho y se relaciona con el caudal  $Q$ , el área  $A$  y la porosidad  $\varepsilon$ :

$$v = \frac{Q}{\varepsilon A} \quad (6)$$

Thomas considera que la velocidad de intercambio o de adsorción se puede expresar por una cinética  $F$  de segundo orden, en general:

Aunque Thomas presenta soluciones analíticas para las concentraciones en función del tiempo y la posición, son Hiester y Vermeulen quienes hacen un desarrollo ampliado para cálculos de diseño.

La velocidad de intercambio es considerado de segundo orden reversible y ocurre en la superficie del sólido. En caso de intercambio del ión A:

$$\frac{dq}{dt} = k_{kin} \left[ c(q_{\infty} - q) - \frac{1}{K} q(c_0 - c) \right] \quad (7)$$

En caso de adsorción del soluto A:

$$\frac{dq}{dt} = k_{kin} \left[ c(q_{\infty} - q_A) - \frac{1}{K} q \right] \quad (8)$$

La solución analítica de la ecuación diferencial 5 se logra para cuando la concentración del ión o soluto en la alimentación es constante e igual a  $c_0$ , y el lecho empacado inicialmente no contiene al ión o soluto.

Las concentraciones están dadas por las ecuaciones 9, 10:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{J(rs, \tau)}{J(rs, \tau) + e^{(r-1)(\tau-s)} [1 - J(s, r\tau)]} \quad (9)$$

$$\frac{q}{q_{\infty}} = \frac{1 - J(\tau, rs)}{J(rs, \tau) + e^{(r-1)(\tau-s)} [1 - J(s, r\tau)]} \quad (10)$$

Donde:

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x e^{-y-\xi} I_0(2\sqrt{y\xi}) d\xi \quad (11)$$

$I_0$  es la función modificada de Bessel de primera clase.

Para intercambio iónico:

$$r = \frac{1}{K} \quad (12)$$

$$\tau = \kappa_{kin} c_0 \left( \frac{V - \epsilon V_b}{Q} \right) \quad (13)$$

$$s = \kappa_{kin} \frac{q_{\infty} \rho_b V_b}{Q} \quad (14)$$

Para adsorción:

$$r = \frac{1}{1 + Kc_0} \quad (15)$$

$$\tau = \kappa_{kin} \left( \frac{1}{K} + c_0 \right) \left( \frac{V - \epsilon V_b}{Q} \right) \quad (16)$$

$$s = \kappa_{kin} \left( \frac{1}{Kc_0} + 1 \right) \frac{q_{\infty} \rho_b V_b}{Q} \quad (17)$$

## 5.2. Modelo de P. Kasten, L. Lapidus y N. Amundson<sup>[17]</sup>

En general, para algunos casos puede suponerse que la etapa controlante es la difusión desde el fluido hacia la partícula sólida; en otros casos si la velocidad de flujo a través del lecho es lenta, se asume que se establece un equilibrio entre el fluido y el sólido o que la etapa controlante es la cinética de intercambio o de adsorción.

Estos investigadores consideran la posibilidad de que la difusión en el interior de la partícula sólida es la etapa controlante en el proceso de transferencia de masa.

El balance de materia en una partícula sólida de forma esférica y de porosidad  $g$  toma en cuenta la acumulación en el fluido y en el sólido, así como la difusión:

$$\gamma \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial t} = \gamma D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \quad (18)$$

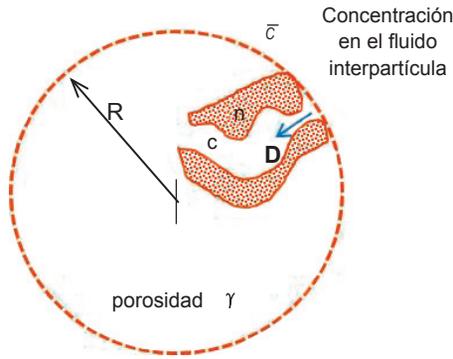


Figura 6. Difusión en la partícula sólida de forma esférica.

Donde  $c$  y  $n$  son concentraciones expresadas en moles o equivalentes por volumen de solución en los poros y volumen de la partícula, respectivamente.  $D$  es el coeficiente de difusión en la solución intrapartícula.

Sobre la superficie del sólido, el soluto debe difundirse a través de la película de fluido. Esta condición se expresa mediante la ecuación 19:

$$-D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_f (c - \bar{c}) \quad (19)$$

El balance de materia en un elemento de longitud diferencial  $dz$  de la columna se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{G}{\rho} \bar{c} \right) + 4\pi R^2 D \gamma N \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} + \varepsilon \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \varepsilon D_a \frac{\partial \bar{c}}{\partial z^2} \quad (20)$$

En esta ecuación  $G$  es el flujo másico y  $D_a$  es el coeficiente de dispersión axial,  $N$  es el número de partículas sólidas por unidad de volumen del lecho.

Si la velocidad de intercambio o de adsorción es elevada, se establece inmediatamente el equilibrio en cada punto de la columna. La condición de equilibrio se supone de forma lineal.

$$n = k_1 c + k_2 \quad (21)$$

El sistema de ecuaciones se completa con las condiciones iniciales. En un principio se considera que a  $t=0$  el lecho está lleno con el fluido y que este contiene una concentración de soluto uniforme y en equilibrio con el soluto del sólido. La concentración de alimentación se considera constante en  $z=0$ .

Posteriormente, los autores simplifican la ecuación 20 al suponer despreciable el efecto de la dispersión axial ( $D_a=0$ ), y, como consecuencia, la condición inicial a  $t=0$  es cambiada al considerar que la concentración del ión o soluto en  $z$  no se altera hasta que el fluido haya atravesado el lecho desde la entrada hasta el punto en cuestión o hasta que  $t = z/v$ . Donde  $v$  es la velocidad del fluido en los intersticios.

El problema que resuelven es el siguiente:

$$(\gamma + k_1) \frac{\partial c}{\partial t} = \gamma D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \quad (22)$$

$$-D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_f (c - \bar{c}) \quad (23)$$

$$v \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + \frac{3D\gamma(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0 \quad (24)$$

Con los siguientes cambios:

$$\begin{aligned} G &= \rho \varepsilon v \\ (4/3)\pi R^3 N &= 1 - \varepsilon \end{aligned} \quad (25)$$

Las condiciones iniciales y de frontera son:

$$\left. \begin{aligned} c &= c_i \\ \bar{c} &= \bar{c}_i \\ n &= n_i \end{aligned} \right\} \text{cuando } t \leq z/v \quad (26)$$

$i$  : valor inicial

$$\bar{c} = \bar{c}_0 \quad z = 0$$

Aunque logran una solución analítica completa del problema ellos reconocen que su complejidad limita su aplicación hasta que se tabulen las integrales de las ecuaciones correspondientes.

**5.3. Modelo de L. Lapidus y N. R. Amundson** <sup>[18]</sup>

Estos autores toman en cuenta el hecho de que cuanto más lento es el flujo del fluido a través del lecho, mayor relevancia adquiere el efecto de la dispersión axial superpuesto al transporte convectivo. Bajo condiciones de flujo pequeño, se considera también que prevalece una situación de equilibrio en cualquier punto de la columna. La resistencia a la difusión en el sólido se desprecia al considerar pequeño el tamaño de partícula.

La ecuación de balance para la columna resulta en la ecuación 27:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \tag{27}$$

Donde c y n son las concentraciones en moles por volumen de solución y volumen del lecho empacado, respectivamente. D es el coeficiente de dispersión axial.

En cuanto al mecanismo de intercambio o adsorción, asumen dos casos a resolver:

Cuando existe equilibrio:

$$n = k_1 c + k_2 \tag{28}$$

Cuando no existe equilibrio:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_1 c - k_2 n \tag{29}$$

Si hacemos  $n = k_f c^*$  obtenemos la forma más conocida:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_f (c - c^*) \tag{30}$$

Las condiciones iniciales y de frontera son:

$$\left. \begin{aligned} c &= c_0(t) \quad z = 0, t > 0 \\ c &= c_i(z) \\ n &= n_i(z) \end{aligned} \right\} t = 0, z > 0 \tag{31}$$

*i*: valor inicial

Se supone longitud infinita de la columna y consideran la posibilidad de que la concentración de la alimentación depende del tiempo y así mismo la concentración inicial en la columna varía con la posición.

Los autores presentan soluciones para los casos de equilibrio y no-equilibrio cuando ambos  $c_0$  y  $c_i$  son constantes.

Caso de equilibrio en la columna:

$$\frac{c - c_i}{c_0 - c_i} = H(\mathcal{G}) \tag{32}$$

Donde:

$$H(\mathcal{G}) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{\mathcal{G}v}{4\gamma\varepsilon D}} - z \sqrt{\frac{\gamma\varepsilon v}{4\mathcal{G}D}} \right) + e^{\frac{vz}{2D}} \operatorname{erfc} \left( \sqrt{\frac{\mathcal{G}v}{4\gamma\varepsilon D}} + z \sqrt{\frac{\gamma\varepsilon v}{4\mathcal{G}D}} \right) \right] \tag{33}$$

$$\mathcal{G} = vt\varepsilon \tag{34}$$

$$\gamma = \frac{\varepsilon + k_1}{\varepsilon} \tag{35}$$

Si el coeficiente de dispersión  $D=0$  se obtiene:

$$c = \begin{cases} c_i \left( z - \frac{\mathcal{G}}{\gamma\varepsilon} \right), & z > \frac{\mathcal{G}}{\gamma\varepsilon} \\ c_0 \left( \frac{\mathcal{G}}{v\varepsilon} - \frac{\gamma z}{v} \right), & \mathcal{G} > z\gamma\varepsilon \end{cases} \tag{36}$$

Caso de no equilibrio:

Para  $t = 0, c_i = n_i = 0$

$$\frac{c}{c_0} = e^{\frac{vz}{2D}} \left[ F(t) + k_2 \int_0^t F(t) dt \right] \quad (37)$$

$$F(t) = e^{-k_2 t} \int_0^t I_0 \left[ 2\sqrt{\frac{k_1 k_2 \lambda}{\varepsilon}} (t - \lambda) \right] \frac{z}{2\sqrt{\pi D \lambda^3}} e^{\frac{-z^2}{4D\lambda}} d\lambda \quad (38)$$

$$d = \frac{v^2}{4D} + \frac{k_1}{\varepsilon} - k_2 \quad (39)$$

Si el coeficiente de dispersión axial  $D = 0$ :

$t > z/v$

$$\frac{c}{c_0} = e^{\frac{kz}{v\varepsilon}} \left[ e^{-k_2(t-\frac{z}{v})} I_0 \left( 2\sqrt{\frac{k_1 k_2 z}{\varepsilon v}} \left( t - \frac{z}{v} \right) \right) + k_2 \int_0^{t-\frac{z}{v}} e^{-k_2 s} I_0 \left( 2\sqrt{\frac{k_1 k_2 z s}{\varepsilon v}} \right) ds \right] \quad (40)$$

$$k = z/\sqrt{D}$$

$t < z/v$

$$\frac{c}{c_0} = 0 \quad (41)$$

#### 5.4. Modelo de Chi Tien y George Thodos<sup>[20]</sup>

Estos autores desprecian el efecto de la dispersión axial y consideran la condición de equilibrio en la interfase sólido - líquido tipo Freudlinch:

$$q_s = A c_s^a \quad (42)$$

Donde  $q_s$  y  $c_s$  son las concentraciones sobre la superficie del sólido y del líquido en contacto, respectivamente.

La ecuación de balance de materia es:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (43)$$

La difusión en la película de fluido adherida a la superficie del sólido se expresa como sigue:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_l (c - c_s) \quad (44)$$

El sólido se considera de forma esférica y como un medio cuasihomogéneo. La ecuación de difusión es:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \quad (45)$$

La ecuación 45 se resuelve con las condiciones:

$$q_i = 0 \quad \text{para } z \geq 0 \\ 0 < r < R \quad \text{cuando } t \leq (\varepsilon/v)z \quad (46)$$

La relación entre  $q$  y  $q_i$  se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q(z, t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q_i(z, t, r) r^2 dr \quad (47)$$

En la interfase sólido-fluido:

$$q_s(z, t) = q_i(z, t, R) \quad (48)$$

Los autores proponen una solución numérica al sistema de ecuaciones formuladas. Los mismos autores<sup>[21]</sup> resuelven también para cuando la isoterma de equilibrio es lineal, y obtienen soluciones analíticas que requieren de métodos numéricos para resolver las integrales de las ecuaciones. Resultados similares son obtenidos también por Rosen<sup>[22]</sup>.

#### 5.5. Modelo de Gerald Houghton<sup>[23]</sup>

Para las separaciones mediante cromatografía por elución, el autor resuelve la ecuación de balance de materia considerando

dispersión axial y condición de equilibrio no lineal.

Ecuación de balance de materia:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (49)$$

La isoterma de equilibrio es de la forma:

$$n = K_0 + K_1 c + K_2 c^2 \quad (50)$$

En el caso de cromatografía por elución, una banda corta del lecho de longitud  $L_0$  en el tope de la columna es previamente saturado con el ión o soluto a separar. Luego, el solvente es pasado a través de la columna. Las condiciones iniciales y de frontera son:

$$\left. \begin{aligned} c(0, z) &= c_0 \\ n(0, z) &= K_0 + K_1 c_0 + K_2 c_0^2 \end{aligned} \right\} -L_0/2 < z < L_0/2 \quad (51)$$

$$\left. \begin{aligned} c(0, z) &= 0 \\ n(0, z) &= 0 \end{aligned} \right\} |z| > L_0/2$$

La solución analítica que se propone para cuando la longitud de la columna es infinita y para concentraciones diluidas es:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{e^g [\operatorname{erf}(p+h) - \operatorname{erf}(q+h)]}{1 - \operatorname{erf}(p) + e^g [\operatorname{erf}(p+h) - \operatorname{erf}(q+h)] + e^m [1 + \operatorname{erf}(q)]} \quad (52)$$

Donde:

$$p = \frac{\xi + 0.5L_0}{2\sqrt{D_c t}} \quad (53)$$

$$q = \frac{\xi - 0.5L_0}{2\sqrt{D_c t}} \quad (54)$$

$$g = \frac{\lambda c_0 v_c (2t\xi + \lambda c_0 v_c t^2 + L_0 t)}{4D_c t} \quad (55)$$

$$h = \frac{\lambda c_0 v_c t}{2\sqrt{D_c t}} \quad (56)$$

$$m = \frac{\lambda c_0 v_c L_0}{2D_c} \quad (57)$$

$$v_c = \frac{v}{1 + \frac{K_1}{\varepsilon}} \quad (58)$$

$$D_c = \frac{D}{1 + \frac{K_1}{\varepsilon}} \quad (59)$$

$$\lambda = \frac{2K_2}{\varepsilon(1 + \frac{K_1}{\varepsilon})} \quad (60)$$

$$\xi = z - v_c t \quad (61)$$

Posteriormente, F. T. Dunckhorst y G Houghton<sup>[24]</sup> resuelven las ecuaciones 49 y 50 para el caso de la técnica denominada cromatografía de análisis frontal, con las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$c(0, z) = \begin{cases} c_0; & z < vt \\ 0; & z \geq vt \end{cases} \quad (62)$$

$$\lim c(t, z) = 0 \quad z \rightarrow \infty; t > 0$$

La solución es la siguiente:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{e^g [1 - \operatorname{erf}(p+h)]}{1 + \operatorname{erf}(p) + e^g [1 - \operatorname{erf}(p+h)]} \quad (63)$$

Donde en este caso:

$$p = \frac{\xi}{2\sqrt{D_c t}} \quad (64)$$

$$h = \frac{\lambda c_0 v_c t}{2\sqrt{D_c t}} \quad (65)$$

$$g = \frac{\lambda c_0 v_c (2\xi + \lambda c_0 v_c t)}{4D_c} \quad (66)$$

Las ecuaciones 58 al 61 se repiten.

Si la isoterma es lineal con  $K_2 = 0$ :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} [1 - \operatorname{erf}(p)] \quad (67)$$

Para el caso de adsorción. En el caso de desorción el signo en el interior del corchete se hace positivo.

En las ecuaciones 33, 52, 63 y 67 el término  $\operatorname{erf}(X)$  es la función error de  $X$  definida por la siguiente integral:

$$\operatorname{erf}(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-s^2} ds \quad (70)$$

$$\operatorname{erfc}(X) = 1 - \operatorname{erf}(X)$$

## 5.6. Revisión de literatura

Una variedad de estudios<sup>[25-61]</sup> indican el persistente interés por modelar matemáticamente y validar con datos experimentales los procesos de intercambio iónico o adsorción en columnas empacadas. Los modelos utilizados en muchos de estos trabajos básicamente son los mismos que aquí hemos resumido. La Tabla 1 muestra las características de algunos.

La diferencia básica en los modelos usados por los investigadores se encuentra en la descripción de los procesos de difusión en la partícula sólida, como lo han resaltado Weber-Chakravorty<sup>[31]</sup>: medio homogéneo o medio poroso. Estos mismos investigadores<sup>[32]</sup> también han resuelto, de forma numérica, la ecuación de continuidad sin dispersión axial, pero considerando la difusión en la película y la difusión en los poros del sólido. Ellos concluyen que en el caso de una isoterma lineal, los modelos de difusión homogénea y difusión en los poros del sólido dan el mismo perfil de concentraciones del “breakthrough”.

Los resultados obtenidos por muchos investigadores solo son aplicables a columna de longitud infinita. El análisis de Bastian y Lapidus<sup>[19]</sup> para columna de longitud finita revela que las diferencias no son muy gran-

des, pero evidentemente no se puede generalizar.

La Tabla 2 muestra los parámetros que rigen cada uno de los modelos considerados aquí.

Mediante experimentos en sistemas “batch” o sin flujo, se determinan parámetros tales como el coeficiente de difusión intrapartícula, las constantes de la isoterma de equilibrio y las constantes de velocidad de la cinética del intercambio iónico o de adsorción. Nachod y Wood<sup>[14]</sup> han medido la velocidad de intercambio iónico en sistemas “batch” y muestran que los datos experimentales se correlacionan a una cinética de segundo orden irreversible. Boyd y otros<sup>[15]</sup> examinaron las ecuaciones de velocidad de intercambio iónico basados en los procesos difusionales y en la cinética reversible de segundo orden. Sus resultados experimentales revelan que la difusión en la película circundando la partícula es la etapa controlante a concentraciones menores de 0.003 M. Para soluciones diluidas ambas ecuaciones, difusión en la película o la cinética, se correlacionan bien con los datos experimentales. Para concentraciones mayores o iguales a 0.1 M la etapa controlante es la difusión en la partícula sólida. En el caso de adsorción, Chakravorty-Weber<sup>[32]</sup> conducen experimentos “batch” para discriminar entre los modelos de difusión de sólido homogéneo o sólido poroso.

Los parámetros que corresponden propiamente al comportamiento dinámico de una columna empacada de lecho fijo son los coeficientes de difusión longitudinal o axial y de película en la interfase sólido-líquido. Lapidus-Amundson<sup>[18]</sup>, Houghton<sup>[23]</sup> y Dunckhorst-Houghton<sup>[24]</sup> proporcionan soluciones analíticas tomando en cuenta el efecto de la dispersión axial, y suponiendo equilibrio sólido-fluido. Chao-Hoelscher<sup>[27]</sup> obtienen resultados numéricos considerando dispersión axial y difusión en la película, en tanto que Lapidus-Amundson para la misma situación dejan planteadas solucio-

nes analíticas. Todos estos investigadores no consideran la difusión en el sólido.

Por otro lado, Tien-Thodos<sup>[20,21]</sup> y Kasten-Lapidus-Amundson<sup>[17]</sup> toman en cuenta la difusión en la partícula y la difusión en la película alrededor del mismo, pero no incluyen el efecto de la difusión axial. En este caso, se utilizan métodos numéricos para la solución de las ecuaciones diferenciales.

Kasten-Lapidus-Amundson<sup>[17]</sup> también han formulado las ecuaciones para el caso general que toma en cuenta los procesos de difusión en la partícula, en la película y la difusión axial en la columna, pero sin proponer algún tratamiento matemático.

En la literatura se encuentra también modelos semiempíricos<sup>[45,46,49,60]</sup> de aplicación directa y rápida, conocidos también como predictores: Clark, Thomas, Bohart y Adams, Wolborska, Yoon y Nelson.

## VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los modelos dinámicos de los procesos de adsorción o intercambio iónico en columnas empacadas de lecho fijo se formulan teniendo en cuenta los efectos simultáneos del transporte convectivo, la difusión axial, la difusión intrapartícula y la difusión en película. El tratamiento matemático para este caso general es complejo. Las soluciones particulares sean analíticas o numéricas se agrupan en dos casos. Uno toma en cuenta solo la difusión axial y el efecto convectivo. El segundo considera solo los efectos convectivos y difusivos en la partícula y la película.

En la evaluación de los modelos con datos experimentales, se recomienda utilizar aquellos con el menor número de parámetros para reducir la incertidumbre en la validación del mismo.

Tabla 1. Características de algunos modelos dinámicos utilizados en las operaciones de adsorción o intercambio iónico en columnas empacadas de lecho fijo.

Investigador	Gas o Líquido	Proceso	Modelo de Difusión en el sólido	Difusión en la película	Difusión axial	Tipo de Isoterma	Tratamiento matemático
Thomas( 1944)	Líquido	Intercambio Iónico	No	No	No	Cinética de 2 <sup>do</sup> orden	Analítico
Rosen ( 1954)	Líquido	Adsorción/Intercambio iónico	Sólido homogéneo	Si	No	Lineal	Analítico con resultados numéricos
Tien- Thodos ( 1960)	Líquido	Intercambio Iónico	Sólido homogéneo	Si	No	Lineal	Analítico
Tien- Thodos ( 1959)	Líquido	Intercambio Iónico	Sólido homogéneo	Si	No	No-lineal	Numérico
Kasten-Lapidus-Amundson (1952)		Adsorción	Sólido poroso	Si	No	Lineal	Analítico
Lapidus-Amundson ( 1952)	Líquido	Cromatografía de intercambio iónico	No	Si	Si	Lineal	Analítico
Masamune-Smith ( 1965)	Gas	Adsorción	Sólido poroso	Si	No	Lineal	Analítico
Houghton ( 1965)		Cromatografía de elución por adsorción	No	No	Si	Lineal y No lineal	Analítico
Dunckhorst-Houghton ( 1965)		Cromatografía frontal por adsorción	No	No	Si	Lineal y No lineal	Analítico
Chao-Hoelscher ( 1966)	Gas	Adsorción	No	Si	Si	Lineal	Numérico
Hall-Eagleton-Acrivos-Vermeulen ( 1966)		Adsorción /Intercambio iónico	Sólido poroso	No	No	No lineal	Numérico
Morton-Murril ( 1967)	Líquido	Adsorción	Sólido homogéneo	Si	No	Lineal	Numérico
Rimpel y otros (1968)	Gas	Adsorción	Sólido poroso	Si	No	No lineal	Numérico
Meyer-Weber ( 1967)	Gas	Adsorción	Sólido poroso	Si	No	No lineal	Numérico
Núñez-Arrieta y otros (2001)	Líquido	Intercambio Iónico	No	No	Si	Lineal	Numérico
Inglezakis-Grigoropoulou (2003)	Líquido	Intercambio Iónico	Sólido poroso	No	No	No lineal	Numérico. Igual a Hall-Eagleton y otros
Ozdural-Alkan-Piet-Kerkhof (2004)	Líquido	Cromatografía frontal por adsorción	Sólido homogéneo	No	Si	No lineal	Numérico
Hsien Lee, Yu-Chung Kuan, Jia-Ming Chern (2008)	Líquido	Intercambio Iónico	No	No	No	No Lineal	Analítico
Kleinubing-da Silva (2008)	Líquido	Intercambio Iónico	No	No	Si	No lineal	Numérico
Kostova-Ivanova-Stefanov-Koumanova ( 2010)	Líquido	Intercambio Iónico	No	No	No	No lineal	Numérico

Tabla 2. Parámetros y variables de operación de algunos modelos dinámicos.

INVESTIGADOR	PARÁMETROS	VARIABLES DE OPERACIÓN
Thomas, Hiester -Vermeulen	$K_{kin}$ Constante de reacción, [volumen mol <sup>-1</sup> tiempo <sup>-1</sup> ] $K$ Constante de equilibrio, [sin dimensiones]	$c$ Concentración en el fluido, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $c_0$ Concentración total en el fluido, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $q$ Concentración en el sólido, [mol (masa sólido) <sup>-1</sup> ] $q_x$ Concentración en sólido saturado, [mol (masa sólido) <sup>-1</sup> ] $t$ Tiempo $V$ Volumen de fluido que ingresa a la columna, [volumen] $V_b$ Volumen de columna empacada, [volumen] $Q$ Flujo volumétrico, [volumen tiempo <sup>-1</sup> ] $\rho_b$ Densidad del lecho, [masa volumen <sup>-1</sup> ] $\varepsilon$ Porosidad del lecho [volumen vacío a volumen del lecho]
P. Kasten- L. Lapidus- N. Amundson	$k_1$ Constante isoterma lineal, [sin dimensiones] $k_2$ Constante isoterma lineal, [mol (volumen de partícula) <sup>-1</sup> ] $k_f$ Coeficiente de película en la interface sólido-líquido, [longitud tiempo <sup>-1</sup> ] $D$ Coeficiente de difusión efectivo en la partícula porosa, [longitud <sup>2</sup> tiempo <sup>-1</sup> ]	$c$ Concentración en el fluido de poros, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $\bar{C}$ Concentración en el fluido del lecho, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $n$ Concentración en el sólido, [mol (volumen sólido) <sup>-1</sup> ] $t$ Tiempo $v$ Velocidad del fluido en el lecho, [longitud tiempo <sup>-1</sup> ] $R$ Radio de la partícula esférica, [longitud <sup>2</sup> ] $N$ Número de esferas por volumen de lecho [volumen <sup>-1</sup> ] $z$ Longitud axial del lecho, [longitud] $\rho$ Densidad del fluido, [masa volumen <sup>-1</sup> ] $\varepsilon$ Porosidad del lecho, [volumen vacío a volumen del lecho] $\gamma$ Porosidad del sólido, [volumen vacío a volumen partícula]
L. Lapidus- N. Amundson	$k_1$ Constante isoterma lineal, [sin dimensiones] $k_2$ Constante isoterma lineal, [mol (volumen lecho) <sup>-1</sup> ] $k_1, k_2$ Constantes de velocidad, [tiempo <sup>-1</sup> ] $D$ Coeficiente de dispersión axial en el lecho, [longitud <sup>2</sup> tiempo <sup>-1</sup> ]	$c$ Concentración en el fluido del lecho, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $n$ Concentración en el sólido, [mol volumen <sup>-1</sup> lecho] $t$ Tiempo $v$ Velocidad de fluido en el lecho, [longitud tiempo <sup>-1</sup> ] $z$ Longitud axial el lecho, [longitud] $\varepsilon$ Porosidad del lecho [volumen vacío a volumen del lecho]
Chi Tien – G. Thodos	$A, a$ Constantes de isoterma Freundlich $k_f$ Coeficiente de película en la interface sólido-líquido, [volumen (masa sólido) <sup>-1</sup> tiempo <sup>-1</sup> ] $D$ Coeficiente de difusión en partícula homogénea, [longitud <sup>2</sup> tiempo <sup>-1</sup> ]	$c$ Concentración en el fluido de lecho, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $q$ Concentración promedio en el sólido, [mol (masa sólido) <sup>-1</sup> ] $q_i$ Concentración puntual en el sólido, [mol (masa sólido) <sup>-1</sup> ] $t$ Tiempo $v$ Velocidad del fluido en el lecho, [longitud tiempo <sup>-1</sup> ] $R$ Radio de la partícula esférica, [longitud <sup>2</sup> ] $z$ Longitud axial el lecho, [longitud] $\rho_b$ Densidad del lecho, [masa volumen <sup>-1</sup> ] $\varepsilon$ Porosidad del lecho [volumen vacío a volumen del lecho]
G. Houghton	$K_0$ Constante isoterma cuadrática, [mol (volumen lecho) <sup>-1</sup> ] $K_1$ Constante isoterma cuadrática, [sin dimensiones] $K_2$ Constante isoterma cuadrática, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $D$ Coeficiente de dispersión axial en el lecho, [longitud <sup>2</sup> tiempo <sup>-1</sup> ]	$c$ Concentración en el fluido del lecho, [mol volumen <sup>-1</sup> ] $n$ Concentración en el sólido, [mol volumen <sup>-1</sup> lecho] $t$ Tiempo $v$ Velocidad de fluido en el lecho, [longitud tiempo <sup>-1</sup> ] $z$ Longitud axial el lecho, [longitud] $\varepsilon$ Porosidad del lecho [volumen vacío a volumen del lecho]

Para los modelos de Thomas, Lapidus-Amundson y Houghton las concentraciones  $n$  y  $q$  en el sólido se relacionan con la densidad del lecho empacado:  $n = \rho_b q$ . En el modelo de Kasten y otros la concentración  $n$  se expresa por unidad de volumen de la partícula sólida

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Perry's Chemical Engineering Handbook. 2008 8<sup>TH</sup> Edition, Section 16.
- [2] Noble R.D. and Terry P.A. "Principles of Chemical Separations with Environmental Applications", Cambridge University Press 2004, Adsorption p. 182, IE p. 214.

- [3] Arden T.V. "Water Purification by Ion Exchange", Butterworth, London 1968.
- [4] Helfferich F. "Ion Exchange" McGraw-Hill, New York 1962, p 250.
- [5] Harland C.E. "Ion Exchange Theory and Practice", Second Edition. The Royal Society of Chemistry, 1994 p 134.
- [6] Helfferich F. "Ion Exchange" McGraw-Hill New York 1962, p 151.
- [7] C.E. Harland, "Ion Exchange Theory and Practice", Second Edition, The Royal Society of Chemistry, 1994; p 90.
- [8] Geankoplis C.J. "Transport Process and Separation Process Principles", Fourth Edition, Prentice Hall, 2003, p 790.
- [9] Helfferich F. "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York 1962, p 422.
- [10] Treybal R.E. "Mass-Transfer Operations", McGraw Hill Book Co Third Edition, 1980, p 623.
- [11] Harland C.E. "Ion Exchange Theory and Practice", Second Edition, The Royal Society of Chemistry, 1994; p 158.
- [13] Thomas H.C. "Heterogeneous Ion Exchange in a flowing system", Journal of The Amer. Chem. Soc., 1944, 66, p.1664.
- [14] Nachod F.C. and Wood W. "The reaction velocity of ion exchange", Journal of The Amer Chem Soc, 1944, 66, p 1380.
- [15] Boyd G.E., Adamson A.W., Myers Jr. L.S. "The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II Kinetics", Journal of The Amer Chem Soc, 1947, 69, p 2836.
- [16] Hiester N.K., Vermeulen T. "Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns", Chem Engr Progress, 1952, 48, p 505.
- [17] Kasten P.R., Lapidus L., Amundson N.R. "Mathematics of adsorbent in beds. V. Effect of intraparticle diffusion in flow systems in fixed beds", Journal of Phys. Chem, 1952, 56, p 683.
- [18] Lapidus L., Amundson N.R. "Mathematics of adsorbent in beds. VI Effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns", Journal of Phys Chem, 1952, 56, p 984.
- [19] Bastian W.C., Lapidus L. "Longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns finite column", Journal of Phys Chem, 1956, 60, p 816.
- [20] Chi Tien, George Thodos, "Ion exchange kinetics for systems of nonlinear equilibrium relationships", A.I.Ch.E Journal 5, 1959, p 373.
- [21] Chi Tien, Thodos G. "Ion exchange kinetics for systems of linear equilibrium relationships", A.I.Ch.E Journal 6, 1960, p 364
- [22] Rosen J.B. "General numerical solution for solid diffusion in fixed bed", Ind. and Engineering Chem, 1954, p 1590.
- [23] Houghton G. "Band Shapes in nonlinear chromatography with axial dispersion", Journal of Phys. Chem, 1963, 67, p 84.
- [24] Dunckhorst F.T., Houghton G. "Frontal behavior in nonlinear adsorption-desorption process with axial dispersion", Journal of Phys. Chem, 69, 1965, p 709.
- [25] Masamuine S., Smith J.M. d'Adsorption Rate Studies - Interaction of Diffusion

- and Surface Process”, *AIChE J*, 1965, 11, p34-40
- [26] Kenneth R. Hall, Lee C. Eagleton, Andreas Acrivos y Theodore Vermeulen, “Pore-and Solid. Diffusion Kinetics in Fixed-Bed adsorption under constant-pattern conditions”, *I&EC Fundamentals*, 1966, 5, p 212-223
- [27] Chao R., Hoelscher H.E. “Simultaneous axial dispersion and adsorption in a packed bed”, *AIChE J*, 1966, 12, p 271.
- [28] Meyer O.A., Weber T.W. “Nonisothermal adsorption in fixed beds”, *AIChE J* 1967, 13, p 457.
- [29] Morton E.L., Murril P.W. “Analysis of Liquid Phase Adsorption Fractionation in Fixed Beds”, *AIChE Journal* 1967, 13, p 965-971.
- [30] Rimpel Jr A.E., Camp D.T., Kostecki J.A., Canjar L.N. “Kinetics of physical adsorption of propane from helium on fixed beds of activated alumina”, *AIChE J* 1968, 14, p 19
- [31] Weber T.W., Chakravorti R.K. “Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers”, *AIChEJ* 1974, 20, p 228-238.
- [32] Chakravorti R.K., Weber T.W. “A Comprehensive study of adsorption of phenol in a packed bed of activated carbon”, *AIChE Symposium Series Water-1975*, 71, p 392-403
- [33] Jan Wagner Principal Investigator, Keith Wilson Research Assistant University, *Simulation of fixed-bed ion exchange process*; Center for Water Research at Oklahoma State University, proposal No.EN 82-R-74-W 1983.
- [34] Núñez R. G. M., Arrieta I., Sarmiento C., López A., García C. “Effects of axial dispersion on fixed bed design for binary ion-exchange under liquid phase control”, *Rev. Téc. Ing. Univ Zulia*. 2001; 24: p 33.
- [35] Hamm L.L., Hang T., McCabe D.J., King W.D. “An optimal ion exchange design for removal of cesium from Hanford waste (U)” A paper proposed for presentation at the SCS Advanced Simulation Technologies Conference San Diego, California 2002, April 2002, p 14-18.
- [36] Vassilis J. Inglezakis, Helen P. Grigoriopoulou, “Modeling of ion exchange of Pb<sup>2+</sup> in fixed beds of clinoptilolite”, *Microporous and Mesoporous Materials* 2003 p 273–282.
- [37] Ozdural A.R., Alkan A., Kerkhof J.A.M. “Modeling chromatographic columns Non-equilibrium packed bed adsorption isotherms”, *Journal of Chromatographics* 2004, 1041, p 77-85.
- [38] N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, “Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite”, *Separation and Purification Technology*. 2006; 49 p: 237–244.
- [39] Salem Ben-Shebil, Asli Alkan-Sungur, Ahmet R. Ozdural, “Fixed-bed ion exchange columns operating under non-equilibrium conditions: Estimation of mass transfer properties via non-equilibrium modeling”, *Reactive & Functional Polymers* 2007, 67 p 1540–1547
- [40] Kleinübing S.J., da Silva M.G.C. “Lead Removal Process Modeling in Natural Zeólita Clinoptilolita through Dynamic and Batch Systems”, *Scientia Plena*. 2008; 4: p 1-9.
- [41] I.-Hsien Lee, Yu-Ching Kuan, Jia-Ming Chern; “Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach”; *Journal Hazardous Materials*. 2008; 152: p 241-249.
- [42] Ashwini Kumar Pandey, “Kinetic study of ion exchange column operation for ultrapure water application” Submitted to the Faculty of the Graduate Colle-

- ge of the Oklahoma State University in partial fulfillment of the requirements for the Degree of MASTER OF SCIENCE July, 2008.
- [43] Oualid Hamdaoui, “Removal of cooper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling”, Journal of Hazardous Materials. 2009; 16: p 737-746.
- [44] Iman Hahider Mahdi, “Study the Axial Dispersion Model in Ion Exchange Column”, Al-Khwarizmi Engineering Journal, 2009, 5, p 1-12.
- [45] Runping Han, Yu Wang, Xin Zhao, Yuanfeng Wang, Fuling Xieb, Junmei Cheng, Mingsheng Tang; “Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves”, Desalination. 2009; 245: p 284–297.
- [46] Inglezakis J. Vassilis, “Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment –Part I: Modeling Fundamentals and Hydraulics analysis”, Journal of Engineering Studies and Research – Volume 2010, 6 p 29-41.
- [47] Kostova M., Ivanova E., Stefanov G., Koumanova B. “Sorption of Leads ion on natural Clinoptilolite Part II Fixed bed simulations”, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 2010; 45: p 283-294
- [48] Inglezakis J. Vassilis, “Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment –Part II: Scale –up and approximate design methods”, Journal of Engineering Studies and Research. 2010; 16: p 42-50.
- [49] Trgo M., Vukojević Medvidović N., Perić J. “Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column”, Indian Journal of Chemical Technology. 2011; 18: p 123-131.
- [50] Nan Chen, Zhenya Zhang, Chuanping Feng, Miao Li, Rongzhi Chen, Norio Sugiura; “Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud”. Desalination. 2011; 268: p 76-82.
- [51] Khan N., Yahaya E.M., Abustan I., Faizal Pakir M., Latiff M., Solomon Bello O., Ahmad M.A. “Fixed-bed Column Study for Cu (II) Removal from Aqueous Solutions using Rice Husk based Activated Carbon”, International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS. 2011;11: p 186-190.
- [52] Cifuentes G., Simpson J., Zúñiga C., Briones L., Morales A. “Model and Simulation of an Ion Exchange Process for the Extraction of Antimony”, Journal of Metallurgical Engineering. 2012; 1: p 75-80.
- [53] Sanjoy Kumar Maji, Yu-Hsuan Kao, Chin-Jen Wang, Guang-Sin Lu, Jia-Jing Wu, Chen-Wuing Liu; “Fixed bed adsorption of As(III) on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR) and application to real arsenic-bearing groundwater”, Chemical Engineering Journal. 2012; 203: p 285–293.
- [54] Nwabanne, J. T., Igbokwe, P. K., “Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead (ii) using oil Palm Fibre”, International Journal of Applied Science and Technology. 2012; 2: p 106-115
- [55] Nwabanne J. T., Igbokwe, P. K., “Kinetic Modeling of Heavy Metals Adsorption on fixed bed Column” Int. J. Environ. Res. Autumn. 2012; 6 p: 945-952.
- [56] Nwabanne J. T., Igbokwe P. K., “Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead (ii) using oil Palm Fibre”; International Journal of Applied Science and Technology 2012, 2, p 106-115.

- [57] Tingyue Gu, Ganesh Iyer, Kwok-Shun C. Cheng; *"Parameter estimation and rate model simulation of partial breakthrough of bovine serum albumin on a column packed with large Q Sepharose anion-exchange particles"*, Separation and Purification Technology. 2013; 116: p 319-326.
- [58] Yelebe Z.R., . Yelebe B.Z., Samuel R.J. *"Design of fixed bed column for the removal of metal contaminants from industrial wastewater"*, Journal of Engineering and Applied Sciences. 2013;5: p 68-77.
- [59] Majid Farajpourlar, S. Ram Mohan Rao, V. V. Basava Rao, *"Studies on Fixed and Fluidized Bed Ion Exchange Column to Treat Wastewater"*, Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology. 2013; 6: p 1-6.
- [60] Guimaraes D., Versiane A. Leao; *"Fundamental aspects related to batch and fixed-bed sulfate sorption by the macroporous type 1 strong base ion exchange resin Purolite A500"*, Journal of Environmental Management 2014, 145, p 106-112
- [61] Víctor-Ortega M.D., Ochando-Pulido J.M., Martínez-Férez A., *"Modeling of Fixed Bed Column Studies for Iron Removal from Industrial Effluents through Ion Exchange Process"*, Chemical Engineering Transactions. 2016; 47: p 1-6.