

# MODELIRANJE PROCESA UKLANJANJA OLOVA NA NEPOMIČNOM SLOJU PRIRODNOG ZEOLITA - KLINOPTILOLITA

N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, I. Nuić

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

E-mail: nvukojev@ktf-split.hr

## UVOD

Za uspješno dizajniranje procesa u koloni od osobitog je značaja pouzdano predvidjeti krivulje proboja, te izračunati točke proboja i zasićenja za različite procesne uvjete. Zbog složenosti procesa ionske izmjene i adsorpcije ionskih specija na zeolitu, vrlo je teško razviti model koji precizno opisuje proces u koloni. U literaturi se mogu naći različiti empirijski kinetički modeli [1-4], a neki od tih modela testirani su u ovom radu.

## EXPERIMENTALNI DIO

Uzorak prirodnog zeolita porijeklom je iz Vranjske Banje - Srbija (udio klinoptilolita  $\approx$  80 %). Uzorak je samljeven i prosijan na dvije veličine čestica 0.1-0.5 mm i 0.6-0.8 mm. Eksperimenti su provedeni postupkom u koloni promjera 12 mm i visine 500 mm, s obje veličine čestica i pri visini sloja zeolita od 115 mm. Otopina olova početne koncentracije od 1.026-2.512 mmol Pb/L, propuštana je, kroz sloj zeolita, s protokom od 1-3 mL/min [5]. Dobivene krivulje proboja testirane su prema empirijskim kinetičkim modelima: Bohart-Adams, Wolborska, Thomas, Yoon-Nelson i Clarka [1-4]. Pouzdanost ovih modela potvrđena je s eksperimentima pri visinama sloja zeolita od 80 i 40 mm, uz iste početne koncentracije i protoke otopine olova.

## REZULTATI I RASPRAVA

Modeliranje postupka u koloni započinje testiranjem eksperimentalnih krivulja proboja prema odabranim empirijskim kinetičkim modelima i izračunavanjem karakterističnih parametara modela. U Tablici 1. dat je pregled jednadžbi korištenih modela.

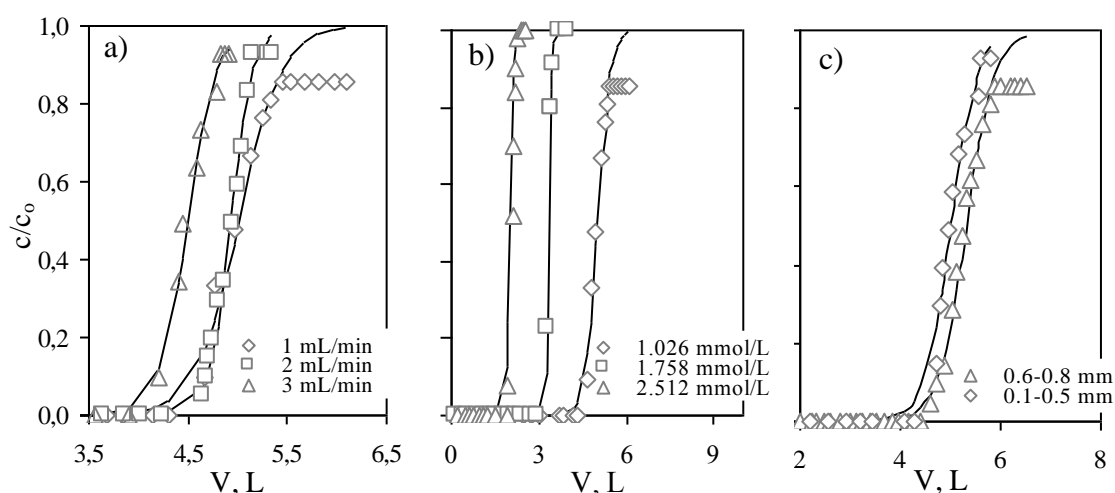
Tablica 1. Empirijski kinetički modeli

Model	Oblik jednadžbe	Linearna ovisnost	Parametri modela
Bohart-Adams	$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = k_{BA} \cdot c_0 \cdot t - k_{BA} \cdot q \cdot \frac{H}{v}$	$\ln(c/c_0)$ o $t$	$k_{BA}, q$
Wolborska	$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{\beta_a \cdot c_0}{q} \cdot t - \frac{\beta_a \cdot H}{v}$	$\ln(c/c_0)$ o $t$	$\beta_a, q$
Thomas	$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q \cdot m}{Q} - \frac{k_{Th} \cdot c_0}{Q} \cdot V$	$\ln[(c/c_0)-1]$ o $V$	$k_{Th}, q$
Yoon-Nelson	$\ln\left(\frac{c}{c_0 - c}\right) = k_{YN} \cdot (t - \tau)$	$\ln[c/(c_0-c)]$ o $t$	$k_{YN}, \tau, q$
Clark	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + A_{Cl} \exp(-r \cdot t)^{\frac{1}{n-1}}}$	$\ln\left[\left(\frac{c_0}{c}\right)^{n-1} - 1\right]$ o $t$	$A_{Cl}, r \Rightarrow k_{Cl}, q$

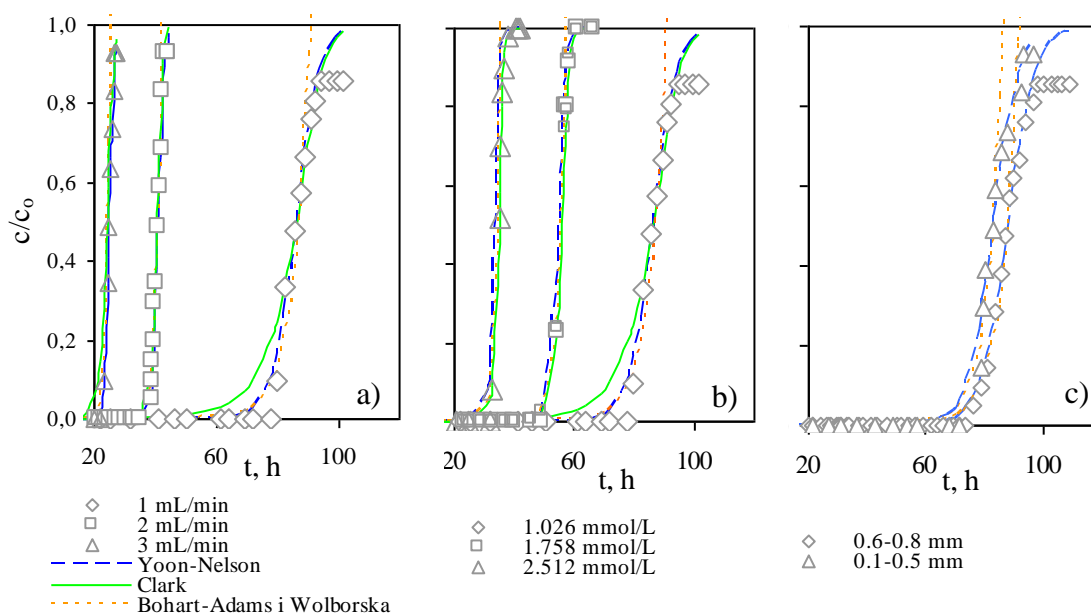
*Napomena:*  $c_0$  - koncentracija olova u influentu, mmol/L;  $c$  - koncentracija olova u efluentu u vremenu  $t$ , mmol/L;  $q$  - količina olova vezana na zeolitu, mmol/L ili mmol/g;  $H$  - visina sloja zeolita u koloni, m;  $v$  - linearna brzina otopine, m/h;  $t$  - vrijeme, h;  $k_{BA}$  - Bohart Adamsova konstanta brzine, L/(mmol h);  $k_{Th}$  - Thomasova konstanta brzine, L/(mmol h);  $Q$  - protok otopine kroz kolonu, L/h;  $m$  - masa zeolita u koloni, g;  $V$  - volumen efluenta u vremenu  $t$ , L;  $k_{YN}$  - Yoon-Nelsonova konstanta brzine,  $h^{-1}$ ;  $\tau$  - vrijeme kad je  $c/c_0 \approx 0.5$ , h;  $\beta_a$  - kinetički koeficijent prijenosa tvari kroz vanjski film,  $h^{-1}$ ;  $A_{Cl}, r$  - konstante Clarkova modela;  $k_{Cl}$  - Clarkova konstanta brzine, L/(mmol h);  $n$  - Freundlichova konstanta ( $n=3.65$ ).

Uočava se da se iz svih modela može izračunati  $q$ , koji predstavlja ukupnu količinu olova vezanog na zeolitu, u mmol/g. Naime, rezultati su pokazali da je vrijednost  $q$  izračunata iz modela bliska vrijednostima kapaciteta eksperimentalno određenim u točki zasićenja. To je dalo potvrdu "smislenosti" korištenja testiranih modela za opisivanje ponašanja krivulja proboja.

Osim provjere smislenosti, evaluacija kinetičkih modela uključuje i ocjenu pouzdanosti modela, provjerom izračunatih parametara modela. U tu svrhu su određene modelne krivulje proboja, uvrštavanjem izračunatih parametara modela i proizvoljno odabranih volumena ili vremena u jednadžbe modela, date u Tablici 1. Na Slikama 1. i 2. su uspoređene modelne s eksperimentalnim krivuljama.



Slika 1. Usporedba eksperimentalnih (simboli) i modelnih krivulja proboja izračunatih prema Thomasovu modelu (puna linija) za različite: a) protoke otopine, b) početne koncentracije otopine, c) veličine čestica zeolita.



Slika 2. Usporedba eksperimentalnih (simboli) i modelnih krivulja proboja izračunatih prema modelu Bohart-Adamsa i Wolborske, te Yoon-Nelsona i Clarka (puna linija) za različite: a) protoke otopine, b) početne koncentracije otopine, c) veličine čestica zeolita.

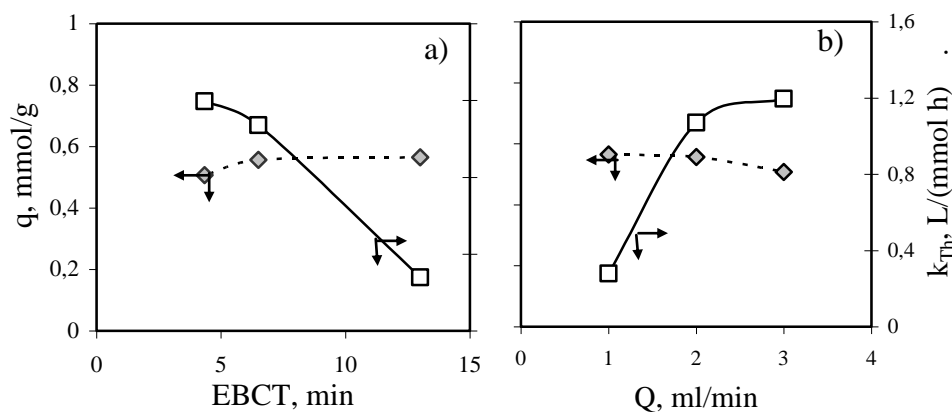
Uočava se da Bohart-Adamsov i Wolborska model dobro opisuju krivulje proboja do  $c/c_0 = 0.7-0.8$ , dok Thomasov, Yoon-Nelsonov i Clarkov model pokazuju dobra slaganja za cijelu krivulju proboja. Stoga su ovi modeli primijenjeni za predviđanje krivulja proboja pri drugim, odabranim radnim uvjetima.

Promjena visine sloja i protoka otopine uz konstantnu početnu koncentraciju i dimenzije kolone utječu na vrijeme kontakta, EBCT (engl. empty bed contact time), gdje je:

$$EBCT = \frac{H}{v} = \frac{H}{Q/A} = \frac{d^2 \cdot \pi \cdot H}{4 \cdot Q} \quad (1)$$

u kojoj je  $A$  – površina poprečnog presjeka kolone,  $m^2$ ;  $d$  – promjer kolone,  $m$ .

Izračunate vrijednosti EBCT pri visini sloja od 115 mm i uz različite protoke iznose 4.33, 6.50 i 13.00 min. Ovisnosti parametara testiranih modela ( $q$ ,  $k_{Th}$ ,  $k_{YN}$ ,  $\tau$ ,  $A_{Cl}$ ,  $r$  - vidi Tablicu 1.) o EBCT i protoku  $Q$  prikazane su grafički, a na Slici 3. dat je primjer samo za Thomasov model.



Slika 3. Ovisnost parametara Thomasova modela o: a) vremenu kontakta, EBCT; b) protoku otopine  $Q$ .

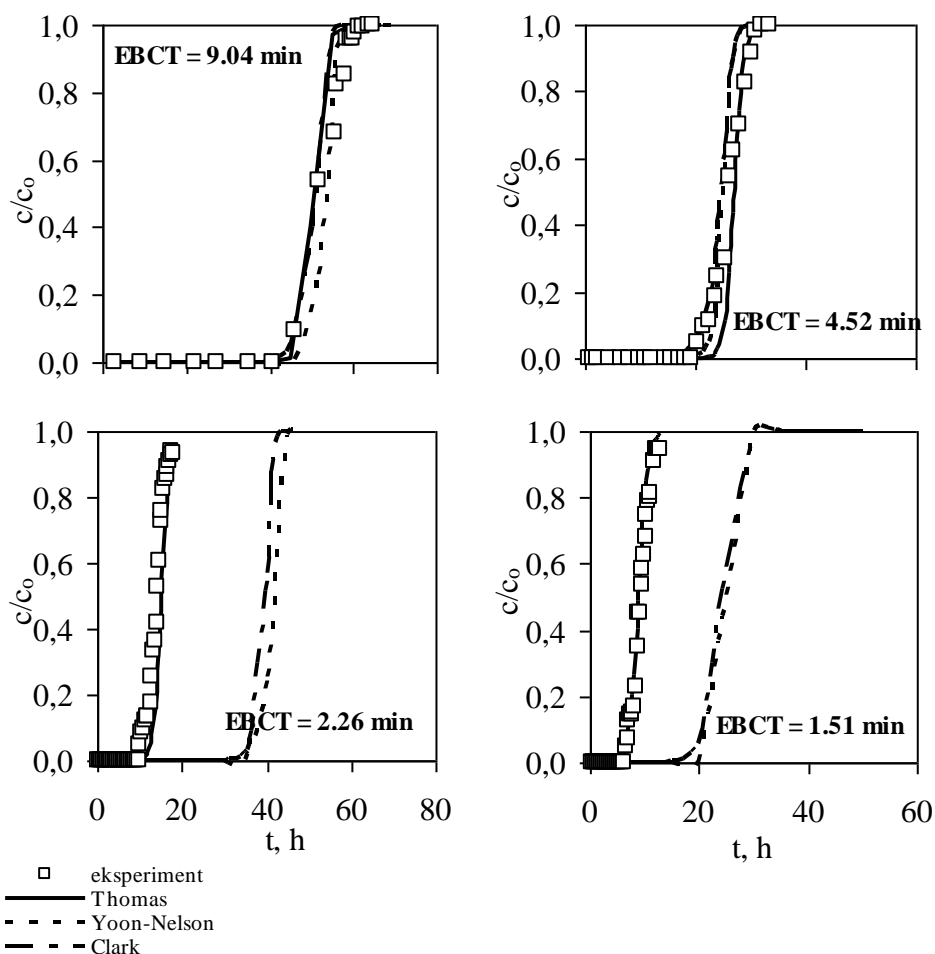
Za predviđanje krivulja proboja za visine zeolitnog sloja od 80 i 40 mm, izračunate su vrijednosti EBCT, i date su u Tablici 2.

Tablica 2. EBCT vrijednosti za različite eksperimentalne uvjete.

Q, mL/min	H=115 mm	H=80 mm	H=40 mm
	EBCT, min		
1	13.00	9.04	4.52
2	6.50	-	2.26
3	4.33	-	1.51

Za vrijednosti EBCT od 9.04 i 4.52 min parametri modela  $q$  i  $k_{Th}$  očitani su sa Slike 3a., a za vrijednosti EBCT od 2.26 i 1.51 min parametri modela  $q$  i  $k_{Th}$  očitani su sa Slike 3b. Na isti način su određeni parametri za druge modele. Vrijednosti ovih parametara su uvrštene u jednadžbe modela date u Tablici 1., i za proizvoljno odabrana vremena ili volumene, nacrtane su modelne krivulje za visine sloja od 80 i 40 mm, te su prikazane na Slici 4. Ove modelne krivulje su uspoređene s eksperimentalno dobivenim krivuljama proboja pri visinama sloja od

80 i 40 mm. Usporedba krivulja proboja predviđenih modelom (linija) i krivulja proboja potvrđenih eksperimentom (simbol) data je na Slici 4.



Slika 4. Usporedba krivulja proboja predviđenih modelom (linije) i krivulja proboja potvrđenih eksperimentom (simbol) za različite vrijednosti EBCT.

Radi brojčane usporedbe slaganja eksperimentalnih s modelnim krivuljama proboja, uspoređena su vremena u točki proboja  $t_B$  (za uvjete kada je  $c \approx 5\% c_0$ ) i u točki zasićenja  $t_E$  (za uvjet  $c \approx 95-100\% c_0$ ). Za uvjete pri kojima su vrijednosti EBCT = 9.04 i 4.52 min postignuta su dobra slaganja. Razlog tome je što je odabir EBCT takav da mu se vrijednosti nalaze unutar eksperimentalno određenih (EBCT = 4.33 - 13.00 min). Za EBCT od 2.26 i 1.51 min, nisu dobivena slaganja prema Clarkovom i Yoon-Nelsonovom modelu, dok su i za ove vrijednosti po Thomasu dobivena dobra slaganja. Razlog je vjerojatno u tome što Thomasov model u svojoj jednadžbi uključuje sve utjecajne parametre ( $Q$ ,  $c_0$ ,  $m$  i  $V$ ).

## ZAKLJUČAK

Rezultati potvrđuju da je EBCT karakteristična veličina koja se treba koristiti pri umanjenju ili uvećanju procesa u koloni. To je posebno važno pri prijenosu eksperimentalno određenih rezultata iz laboratorijskog u veće mjerilo. Kako vrijeme kontakta u sebi implicitno sadrži utjecaj visine sloja zeolita, promjera, odnosno površine poprečnog presjeka kolone, te protoka, to odnos ovih veličina u velikom mjerilu treba biti u okviru eksperimentalno određenih EBCT vrijednosti.

## **Zahvala**

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta "Prirodni zeoliti u zaštiti voda" kojeg financijski podupire MZOŠ Republike Hrvatske.

## **LITERATURA**

- [1] O. Hamdaoui, *J. Hazard. Matter.*, 2006, **B138**, 293-303.
- [2] O. Hamdaoui, *J. Hazard. Matter.*, 2008, in press.
- [3] S. Ghorai, K.K. Plant, *Chem. Eng. J.*, 2004, **98**, 165-173.
- [4] N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *Sep. Sci. Technol.*, 2008, **43**, 944-959.
- [5] N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, *Sep. Purif. Technol.*, 2006, **49**, 237-244.

## **MODELLING OF THE LEAD REMOVAL PROCESS ON THE FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE - CLINOPTILOLITE**

*N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, I. Nuić*

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia  
E-mail: nvukojev@ktf-split.hr

## **ABSTRACT**

The prediction and analysis of the dynamic behaviour of lead removal by natural zeolite was carried out with the Bohart-Adams, Wolborska, Thomas, Clark and Yoon-Nelson models. All models provide for calculation of the total quantity of lead bound onto zeolite  $q$ , whose values correspond to experimentally determined capacities in the exhaustion point. As the Thomas, Yoon-Nelson and Clark models have shown excellent correspondence with the whole breakthrough curve, these models were used to predict breakthrough curves at other bed depths and flowrates. The change of bed depth and solution flowrate was observed to effect the empty bed contact time, EBCT, at the constant initial concentration and column dimensions. Therefore, good correspondence of experimental breakthrough curves with the modelled ones is achieved when the value of the selected EBCT is within the range of the experimentally examined EBCT range. For a specific linear increase of the column diameter as the characteristic value, this can be achieved by selecting the appropriate zeolite bed depth and solution flow.

**Key words:** clinoptilolite, lead removal, Bohart-Adams model, Wolborska model, Thomas model, Clark model, Yoon-Nelson model.