

## Monika GWADERA, Aleksandra MARCINEK

e-mail: mgwadera@chemia.pk.edu.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

# Adsorpcyjne usuwanie 4-nitrofenolu z wody

## Wstęp

Szeroko rozumiane uzdatnianie wody jest jednym z ważnych problemów i zadań współczesnej inżynierii chemicznej. Oczyszczanie ścieków jest konieczne np. w przemyśle rafineryjnym, petrochemicznym, tekstylnym, papierniczym, farmaceutycznym, energetycznym [Çeçen i in., 2011]. Ze ścieków przemysłowych muszą być usuwane m.in. związki organiczne, które są szczególnie niebezpieczne zarówno dla środowiska naturalnego, jak i ludzkiego zdrowia.

Jedną z metod oczyszczania wody poprzemysłowej oraz wody pitnej jest adsorpcja na węglu aktywnym. Adsorbent ten wykazuje rozwiniętą strukturę porowatą, a tym samym ma dużą powierzchnię właściwą. Jest łatwo dostępny i stosunkowo tani. Może być otrzymywany z wielu surowców – drewna, węgla, czy torfu. Dzięki tym zaletom jest on najczęściej stosowanym adsorbentem w procesach oczyszczania wody i ścieków. Znajduje on zastosowanie głównie do usuwania związków organicznych, jakkolwiek może być również wykorzystywany do adsorpcji niektórych jonów metali oraz innych związków nieorganicznych [Bhatnagar i in., 2013]. Pozwala na usuwanie np. związków odpowiedzialnych za nieprzyjemny smak, zapach i barwę wody, lotnych rozpuszczalników organicznych (np. benzenu), pestycydów i herbicydów, detergentów, fenolu i jego pochodnych [Marsh i in., 2006; Soto i in., 2008; Vogel, 2011; Bhatnagar i in., 2013; Jeswani i in., 2015; Rashed, 2015].

Adsorpcja na węglu aktywnym może być prowadzona w kolumnie ze stacjonarnym lub fluidalnym złożem adsorbentu, przez które przepływa strumień oczyszczanej cieczy lub w zbiorniku z oczyszczaną cieczą i ziarnami węgla aktywnego. Adsorpcja w zbiorniku stanowi ostatni etap w ciągu technologicznym uzdatniania wody do celów pitnych [Wilmański, 2005].

Do modelowania i projektowania procesów adsorpcyjnych często wykorzystywane są tzw. przybliżone modele kinetyczne. W niniejszej pracy wykorzystano przybliżony model kinetyki adsorpcji, który jest oparty na aproksymacji ułamkami łańcuchowymi.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań doświadczalnych i numerycznych dotyczących adsorpcji 4-nitrofenolu z roztworu wodnego na węglu aktywnym. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono współczynnik dyfuzji adsorbowanego składnika w ziarnach adsorbentu. Rozważano proces adsorpcji w zbiorniku o ograniczonej objętości.

## Model kinetyczny procesu

Ścisły model kinetyki adsorpcji opiera się na równaniu dyfuzji i adsorpcji, które dla ziaren kulistych ma następującą postać:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Q}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial Q}{\partial \eta} \quad (1)$$

gdzie:  $Q = q/q_0$  – bezwymiarowe stężenie adsorbentu w ziarnie,  $\eta = x/R$  – bezwymiarowa współrzędna położenia,  $\tau = D_s t/R^2$  – bezwymiarowy czas,  $q$  – stężenie adsorbentu w ziarnie [kg/kg],  $q_0$  – stężenie równowagowe względem początkowego stężenia składnika w fazie ciekłej,  $R$  – promień ziarna [m],  $D_s$  – współczynnik dyfuzji w ziarnie [m<sup>2</sup>/s].

W przypadku ziaren, które nie zawierają adsorbentu przed rozpoczęciem procesu, warunek początkowy jest dany wzorem:

$$\tau = 0; \quad Q = 0, \quad (2)$$

Warunek brzegowy dotyczący symetrii ziarna:

$$\eta = 0; \quad \frac{\partial Q}{\partial \eta} = 0; \quad (3)$$

Warunek brzegowy na powierzchni ziarna:

$$\eta = 1; \quad \frac{\partial Q}{\partial \eta} = Bi(1 - Q) \quad (4)$$

gdzie:  $Bi$  – liczba Biota.

Średnie bezwymiarowe stężenie składnika w ziarnie:

$$\bar{Q} = 3 \int_0^1 \eta^2 Q \, d\eta \quad (5)$$

gdzie:  $\bar{Q} = \bar{q}/q_0$  – średnie bezwymiarowe stężenie w ziarnie,  $\bar{q}$  – stężenie uśrednione po objętości ziarna. Ponieważ rozważano układy z liniową równowagą adsorpcyjną, równanie równowagi jest dane wzorem:  $Q^* = Y$  (6)

gdzie:  $Y = C/C_0$  – bezwymiarowe stężenie składnika w fazie ciekłej,  $C_0$  – stężenie na początku procesu.

Rozważania dotyczą adsorpcji okresowej w zbiorniku z idealnym wymieszaniem, którego objętość jest skończona. W przypadku ziaren niezawierających adsorbentu w momencie początkowym, bilans masy dla adsorpcji w zbiorniku ma postać:

$$\bar{Q} = \alpha(1 - Y) \quad (7)$$

gdzie:  $\alpha = V/(m_s K)$  – współczynnik zapelnienia adsorbentu [–],  $V$  – objętość roztworu [m<sup>3</sup>],  $m_s$  – masa adsorbentu [kg],  $K$  – stała równowagi [m<sup>3</sup>/kg].

W wykorzystanym w tej pracy przybliżonym modelu kinetyki adsorpcji, średnie bezwymiarowe stężenie składnika w ziarnach adsorbentu jest określone zależnością:

$$\bar{Q} = \mathbf{q} \mathbf{x}, \quad (8)$$

gdzie wektor  $\mathbf{q}$ :

$$\mathbf{q} = [q_1 \quad q_2 \quad \dots \quad q_n] \quad (9)$$

Elementy wektora  $\mathbf{x}$  są wyznaczane poprzez rozwiązanie następującego układu równań:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{d}^{-1} \left( \mathbf{a} - \frac{1}{\alpha} \mathbf{b} \mathbf{q} \right) \mathbf{x} + \mathbf{d}^{-1} \mathbf{b} \quad (10)$$

z warunkiem początkowym:

$$\tau = 0; \quad \mathbf{x} = \mathbf{0} \quad (10a)$$

przy czym wektory  $\mathbf{b}$ ,  $\dot{\mathbf{x}}$  i  $\mathbf{x}$  są dane wzorami:

$$\dot{\mathbf{x}} = [\dot{x}_1 \quad \dot{x}_2 \quad \dots \quad \dot{x}_n]^T \quad (11)$$

$$\mathbf{x} = [x_1 \quad x_2 \quad \dots \quad x_n]^T \quad (12)$$

$$\mathbf{b} = [3 \quad 3 \quad \dots \quad 3]^T \quad (13)$$

Elementy macierzy  $\mathbf{a}$ :

$$a_{ij} = -p_i q_j \quad \text{dla } j > i \quad (14a)$$

$$a_{ij} = -p_j q_j \quad \text{dla } j < i \quad (14b)$$

$$a_{ij} = -p_i q_i \quad \text{dla } j = i \quad (14c)$$

Elementy wektorów  $\mathbf{p}$  i  $\mathbf{q}$  oraz macierzy  $\mathbf{d}$ :

$$p_i = 2i^2 + i \quad (15)$$

$$q_i = 4i + 1 \quad (16)$$

$$d_{ij} = \frac{q_i}{Bi} \quad \text{dla } j \neq i \quad (17a)$$

$$d_{ij} = \frac{q_i}{Bi} + 1 \quad \text{dla } j = i, \quad (17b)$$

W powyższych równaniach:  $i = 1, 2, \dots, n$ . Liczba równań układu (10) stanowi rząd aproksymacji  $n$ .

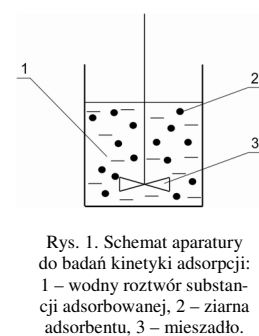
## Badania doświadczalne

### Materiały

Badania doświadczalne dotyczyły równowagi i kinetyki adsorpcji 4-nitrofenolu z roztworu wodnego na węglu aktywnym. Do przyrządzenia roztworu wykorzystywano czysty 4-nitrofenol klasy WSK firmy POCh. Jako adsorbent wykorzystano węgiel aktywny granulowany typu *Organosorb 10-CO* firmy Desotec. Jest to standardowy węgiel aktywny do uzdatniania wody. Ziarna miały kształt nieregularny. Przeciętny rozmiar ziarna wynosił  $R = 0,7$  mm. Temperatura procesu wynosiła 23°C.

### Metodyka

Równowaga adsorpcji 4-nitrofenolu na węglu aktywnym jest liniowa, jeśli zawartość adsorbentu wynosi poniżej około 1 mol/m<sup>3</sup> (25°C) [Chern i in., 2002]. Zatem zależność równowagową można wyznaczyć, dysponując danymi jednego punktu na linii równowagi. W celu wyznaczenia współrzędnych tego punktu ( $C_0$ ,  $q_0$ ), w trakcie badań równowagowych kontaktowano roztwór 4-nitrofenolu o stężeniu  $C_0 = 0,0280$  kg/m<sup>3</sup>  $\approx 0,2$  mol/m<sup>3</sup> z ziarnami węgla aktywnego przez 14 dni w temperaturze 23°C. Roztwór, który był umieszczony w zamkniętym zbiorniku, okresowo mieszano, a następnie oznaczono zawartość adsorbentu w fazie ciekłej i z bilansu masy adsorbentu określono stężenie równowagowe w fazie stałej  $q_0$ .



Rys. 1. Schemat aparatury do badań kinetyki adsorpcji: 1 – wodny roztwór substancji adsorbowanej, 2 – ziarna adsorbentu, 3 – mieszadło.

W pomiarach kinetycznych wykorzystano układ zaprezentowany na rys. 1. Stężenie początkowe 4-nitrofenolu w roztworze wodnym wynosiło  $C_0 = 0,0280$  kg/m<sup>3</sup>. Przed właściwym pomiarem, naważki węgla aktywnego zalewano wodą destylowaną, w celu odpowietrzenia. Pomiar rozpoczynano od nasypania węgla do roztworu 4-nitrofenolu i uruchomienia mieszadła. Masa adsorbentu wynosiła  $m_s = 0,5$  g, a objętość roztworu  $V = 0,5$  dm<sup>3</sup>. Stężenie substancji w roztworze mierzono spektrofotometrycznie przy długości fali 317 nm. W wyniku cechowania spektrofotometru, stwierdzono liniową zależność absorbancji roztworu od stężenia w badanym zakresie stężeń. W trakcie pomiaru kinetycznego absorbancję roztworu oznaczano w określonych odstępach czasu. Przez cały czas trwania pomiaru utrzymywano temperaturę 23°C.

## Wyniki badań i dyskusja

W wyniku przeprowadzonych badań równowagowych stwierdzono, że dla zawartości 4-nitrofenolu  $C_0 = 0,0280$  kg/m<sup>3</sup> stężenie równowagowe w fazie stałej wynosi  $q_0 = 0,452$  kg/kg. Na tej podstawie obliczono wartość stałej równowagi adsorpcyjnej:

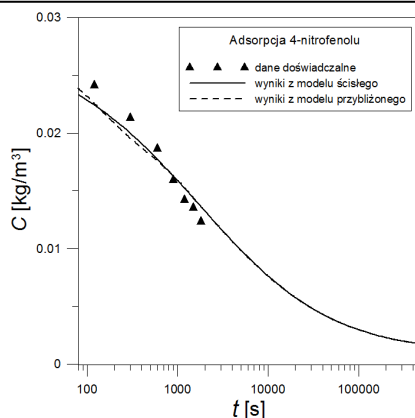
$$K = q_0 / C_0 = 16,3 \quad (18)$$

Wykorzystując wyniki pomiarów kinetycznych oraz przybliżony model kinetyki adsorpcji prezentowany w niniejszej pracy, wyznaczono współczynnik dyfuzji  $D_s$  w ziarnach adsorbentu. Zastosowano metodę iteracyjną. Zakładano wartość  $D_s$  i na tej podstawie wyznaczano obliczeniowe przebiegi stężenia 4-nitrofenolu w roztworze w funkcji czasu. W tym celu wykorzystywano zależności (14) - (17), a następnie (10), (8) i (7). Za kryterium zgodności została przyjęta suma kwadratów odchylenia wartości stężeń doświadczalnych i obliczeniowych:

$$S = \sum_{i=1}^n (C_{i,obl} - C_{i,dosw})^2 = \min \quad (19)$$

Liczba pomiarów wynosiła  $n = 7$ . Otrzymano wartość współczynnika dyfuzji  $D_s = 0,167 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. Dla tej wartości suma kwadratów odchylenia wyniosła  $S = 0,00023$ .

Na rys. 2 przedstawiono zmianę stężenia 4-nitrofenolu w fazie ciekłej w trakcie adsorpcji. Punkty na wykresie przedstawiają wyniki doświadczeń.



Rys. 2. Doświadczone i obliczeniowe przebiegi stężenia dla adsorpcji 4-nitrofenolu na węglu aktywnym

Linia ciągła została wyznaczona z modelu ścisłego, tj. poprzez rozwiązanie równania dyfuzji i adsorpcji (1). Linia przerywana dotyczy modelu przybliżonego (10). Zgodnie z przewidywaniami, stężenie adsorbentu w roztworze maleje w miarę upływu czasu. Początkowo spadek stężenia następuje szybko, a następnie dąży ono do wartości równowagowej. Na

rysunku można zauważyć dobrą zgodność przebiegów obliczeniowych z punktami doświadczalnymi. Wiadomo ponadto, że zgodność przybliżonego przebiegu stężenia (linia przerywana) z przebiegiem ścisłym (linia ciągła) jest zadowalająca. Pewne odchylenia występują jedynie dla krótkich czasów trwania procesu. Dla długich czasów, przebieg linii przerywanej jest nieodróżnialny od linii ciągłej. Wynika z tego, że proponowany model przybliżony może być stosowany do symulacji adsorpcji 4-nitrofenolu na węglu aktywnym prowadzonej w zbiorniku.

## Podsumowanie i wnioski

Węgiel aktywny może być stosowany do adsorpcji wielu zanieczyszczeń zawartych w wodzie, w tym fenolu i jego pochodnych.

Do analizy adsorpcji na węglu aktywnym prowadzonej w zbiorniku można wykorzystywać tzw. przybliżone modele kinetyczne. Ich dobra zgodność z modelem ścisłym opartym na rozwiązaniu analitycznym została potwierdzona nie tylko w niniejszej pracy, ale także w innych badaniach [Kupiec i in., 2014].

Zastosowanie przybliżonego modelu opartego na aproksymacji ułamkami łańcuchowymi pozwoliło na wyznaczenie współczynnika dyfuzji  $D_s$  dla adsorpcji 4-nitrofenolu na węglu aktywnym. Jego wartość wyniosła  $0,167 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

## LITERATURA

- Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M., 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.*, **219**, 499-511. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.038
- Çeğin F., Aktaş Ö., 2011. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*, Wiley-VCH, Weinheim
- Chern J., Chien Y., 2002. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, *Water Research*, **36**, 647-655. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00258-5
- Jeswani H.K., Gujba H., Brown N.W., Roberts E.P.L., Azapagic A., 2015. Removal of organic compounds from water: life cycle environmental impacts and economic costs of the Arvia process compared to granulated activated carbon. *J. Clean. Prod.*, **89**, 203-213. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.017
- Kupiec K., Gwadera M., Larwa B. 2014. Adsorption in perfect mixing tank – comparison of exact and approximate kinetic models. *Chem. Proc. Eng.*, **35**, 277-291. DOI: 10.2478/cpe-2014-0021
- Marsh H., Rodríguez Reinoso F., 2006. *Activated Carbon*. Elsevier, Amsterdam
- Rashed M.N., 2013. *Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater*. Chapter 7 [in:] Rashed M. N. (Ed.), Environmental Sciences: Organic pollutants - monitoring, risk and treatment. InTech-open. DOI: 10.5772/54048
- Soto M.L., Moure A., Dominguez H., Parajó J.C., 2008. Charcoal adsorption of phenolic compounds present in distilled grape pomace. *J. Food Eng.*, **84**, 156-163. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.04
- Vogel M.P., 2011. *Household drinking water protection and treatment* (03.2015): <http://waterquality.montana.edu/docs/homeowners/HouseholdDrinkingWater1x.pdf>
- Wilmański K., 2005. Usuwanie substancji organicznych z wód podziemnych na pylistym węglu aktywnym. *Ochr. Środ.*, **3**, 13-16

