

Józef NASTAJ, Agnieszka KAMIŃSKA, Konrad WITKIEWICZ

e-mail: jonas@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

## Adsorpcja fenolu w ciekłej fazie fluidalnej na adsorbencie polimerowym Amberlite XAD-4

### Wstęp

Fenol oraz jego pochodne (chlorofenol, nitrofenol, metylofenol, krezol etc.) są zanieczyszczeniami wysoce toksycznymi, a ich wystąpienie w wodach podziemnych, ściekach komunalnych i przemysłowych oraz w wodzie do picia niesie zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Fenol zakłóca procesy samooczyszczania wód, jeżeli jego stężenie przekracza wartość  $5,6 \text{ g/m}^3$ . Przy stężeniach powyżej  $30 \text{ g/m}^3$  całkowicie hamuje on fotosyntezę. Ulega też biodegradacji w środowisku wodnym, jednak tylko, gdy nie występuje w stężeniach toksycznych dla mikroorganizmów. Dlatego też konieczne jest opracowania skutecznych a za razem tanich metod usuwania fenoli ze ścieków przemysłowych. Proces adsorpcji jest jednym z najefektywniejszych, a zarazem tanim sposobem oczyszczania ścieków [1]. W porównaniu do powszechnie używanych adsorbentów takich jak: węgle aktywne, silikazele, zeolity czy tlenki glinu, zastosowanie adsorbentów polimerowych stanowi dobrą alternatywę w procesie adsorpcji. Wynika to głównie z zalet adsorbentów polimerowych, które charakteryzują się szerokim zakresem rozmiarów porów, wysoką pojemnością adsorpcyjną, mają bardzo dobre własności mechaniczne (niska ścieralność), można je stosować do wielokrotnej regeneracji po procesie adsorpcji [1, 2].

Geneza niniejszej pracy wynika z połączenia procesu adsorpcji fenolu z roztworu wodnego na nowoczesnych adsorbentach polimerowych oraz zastosowania procesu fluidyzacji w fazie ciekłej.

### Badania eksperymentalne

Wykonano pomiary równowagi adsorpcji fenolu z roztworu wodnego na adsorbencie polimerowym: *Amberlite XAD-4* ( $d_z = 0,5 \text{ mm}$ ; powierzchnia właściwa  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ) w temperaturach  $20$  i  $30^\circ\text{C}$ . Na tej podstawie wykonano dopasowanie stałych wybranych modeli równowagi adsorpcji (*Henry'ego*, *Langmuira*, *Freundlicha*, *Langmuira-Freundlicha*, *Totha*, *Redlicha-Petersona* oraz *Radke-Prausnitza*) do danych doświadczalnych stosując estymację nieliniową w oparciu o algorytm *Levenberga-Marquardta*.

Następnie zbadano hydrodynamikę złoża fluidalnego, co umożliwiło dobranie właściwych parametrów prowadzenia procesu oraz pomiary kolumnowe procesu adsorpcji w ciekłej fazie fluidalnej dla badanego układu na zaprojektowanej instalacji doświadczalnej [3].

Instalacja doświadczalna składała się z cylindrycznej kolumny o średnicy wewnętrznej  $D_w = 0,06 \text{ m}$  i wysokości czynnej  $H = 0,8 \text{ m}$  wykonanej z polimetakrylanu metylu, bezszczotkowej pompy magnetycznej na prąd stały, zbiorników surówki i roztworu oszyszczonego, układu zaworów oraz aparatury kontrolno-pomiarowej.

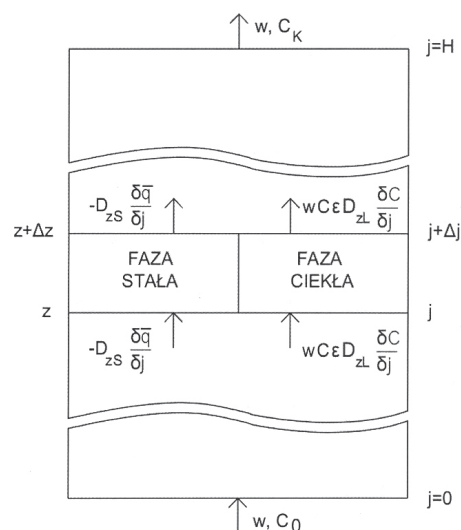
Zmiennymi parametrami w badaniach były: początkowa koncentracja masowa fenolu na wlocie do kolumny  $C_0$  (3 poziomy), strumień przepływu roztworu wodnego fenolu na wlocie do kolumny  $N_z$  (2 poziomy) oraz wysokość stacjonarna usypanego złoża adsorbentu  $h_z$  (3 poziomy). Opracowanie wyników doświadczalnych przedstawiono w postaci krzywych przebiegu fenolu na wylocie z kolumny  $C/C_0 = f(t)$  oraz średniego stężenia składnika adsorbowanego w fazie stałej adsorbentu od czasu  $\bar{q} = f(t)$  [4].

### Modelowanie matematyczne procesu

Przyjęto następujące założenia [4]:

- temperatura procesu jest stała,  $T = 25^\circ\text{C}$ , ciepło adsorpcji wobec dużej wartości pojemności cieplnej roztworu wodnego fenolu nie powoduje wzrostu temperatury układu. Uzasadnione jest przyjęcie izotermiczności procesu;
- strumień przepływu fazy ciekłej jest stały: niewielkie zmiany koncentracji masowej fenolu w fazie ciekłej nie wpływają w sposób znaczący na jego wielkość;
- przepływ cieczy w kolumnie jest burzliwy, co powoduje dobre wymieszanie i stężenie fazy ciekłej jest jednorodne w kierunku promieniowym. Także porowatość całkowita fazy fluidalnej jest jednorodna wzdłuż wysokości kolumny:
  - adsorbowany jest tylko jeden składnik (fenol),
  - kulisty kształt ziaren adsorbentu polimerowego,
  - składnik adsorbowany nie bierze udziału w reakcjach chemicznych,
  - opór przenikania masy jest sumą oporów wnikania masy po stronie filmu cieczy oraz oporów wnikania w ziarnie adsorbentu,
  - równowaga adsorpcji układu: roztwór wodny fenolu – adsorbent polimerowy opisywana jest równaniem izoterm *Langmuira*.

Model izotermicznego procesu adsorpcji pojedynczego związku organicznego w ciekłej fazie fluidalnej, składa się z bilansu masy składnika w fazie ciekłej oraz bilansu masy składnika w fazie stałej adsorbentu. Uwzględniono tutaj zwłaszcza dyspersję osiową składnika w fazie ciekłej oraz dyspersję ciała stałego w ciekłej fazie fluidalnej (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat objętości kontrolnej adsorbenta z ciekłą fazą fluidalną

Człony w równaniu modelu matematycznego odpowiadające bilansowi masowemu dla fazy ciekłej w objętości kontrolnej, pomiędzy wysokościami w kolumnie  $z$  i  $z + \Delta z$ , są następujące:

$$D_{zL} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{w}{\epsilon} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{3K_z(1-\epsilon)}{\epsilon} (C - C^*) = 0 \quad (1)$$

Warunki brzegowe i początkowe są następujące:

$$\text{dla } z = 0 \quad C - \frac{D_{zL}\varepsilon}{w} \frac{\partial C}{\partial z} = C_0 \quad \text{dla } t > 0 \quad (2)$$

$$\text{dla } z = H \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{dla } t > 0 \quad (3)$$

$$\text{dla czasu } t > 0 \quad C(z, 0) = C_z(0) \quad \text{dla } (0 \leq z \leq H) \quad (4)$$

Człony w równaniu modelu matematycznego odpowiadające bilansowi masowemu dla fazy stałej w objętości kontrolnej, pomiędzy wysokościami w kolumnie  $z$  i  $z + \Delta z$ , są następujące:

$$\frac{D_{zS}}{(1-\varepsilon)} \frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial z^2} - \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + \frac{3K_z}{\rho_p} (C - C^*) = 0 \quad (5)$$

Warunki brzegowe i początkowe są następujące:

$$\text{dla } z = 0 \quad \frac{\partial \bar{q}}{\partial z} = 0 \quad \text{dla } t > 0 \quad (6)$$

$$\text{dla } z = H \quad \frac{\partial \bar{q}}{\partial z} = 0 \quad \text{dla } t > 0 \quad (7)$$

$$\text{dla czasu } t > 0 \quad \bar{q}(z, 0) = \bar{q}_z(0) \quad \text{dla } (0 \leq z \leq H) \quad (8)$$

Do celów obliczeń zastosowano przekształcone równanie izoterm *Langmuira* względem masowej koncentracji równowagowej w fazie ciekłej:

$$C^* = \frac{q}{AB - Bq} \quad (9)$$

Wartości  $K_z$  wyznaczano z następującego równania [5]:

$$\frac{1}{K_z} = \frac{R_p}{3k_F} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} \quad (10)$$

Pierwszy człon tego równania przedstawia opór ruchu masy w filmie cieczy otaczającym ziarno adsorbentu polimerowego natomiast drugi człon przedstawia opór dyfuzyjnego ruchu masy w porach ziarna adsorbentu.

Wartość współczynnika wnikania składnika do filmu otaczającego ziarno adsorbentu obliczana jest z następującego równania kryterialnego [6]:

$$Sh = \frac{k_F d_z}{D_{AB}} = 1,15 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (11)$$

Równanie to obowiązuje w zakresie liczny *Reynoldsa*  $1 < Re < 500$ , w którym prowadzono badania kolumnowe.

Wartości współczynników dyspersji osiowej ruchu masy w fazie ciekłej  $D_{zL}$  oraz stałej  $D_{zS}$  obliczano z odpowiednich korelacji empirycznych [7, 8].

Rozwiązanie modelu matematycznego przeprowadzono stosując numeryczną metodę linii (NMOL) w bezwymiarowym układzie współrzędnych. Przykładowe wyniki porównania doświadczalnych i obliczonych krzywych wyjścia stężenia przedstawia rys. 2.

## Wnioski

Zaletą procesu adsorpcji w ciekłej fazie fluidalnej jest wysoka intensywność ruchu masy oraz dobre wymieszanie fazy stałej adsorbentu w objętości kolumny. Największy wpływ na kinetykę procesu adsorpcji ma wartość koncentracji masowej fenolu w roztworze wodnym na wlocie do kolumny  $C_0$ , następnie wartość gęstości strumienia masy roztworu wodnego na wlocie do kolumny  $N_z$ . Obserwuje się także wpływ stacjonarnej wysokości usypanego złoża adsorbentu  $h_z$ .

Na kształt krzywych przebiega widoczny jest wpływ wartości wszytkich zmiennych parametrów procesu, czyli  $N_z$ ,  $C_0$  oraz  $h_z$ .

Opracowany model matematyczny procesu adsorpcji w ciekłej fazie fluidalnej dobrze odwzorowuje uzyskane wartości doświadczalne i może być podstawą do wykonywania obliczeń projektowych badanego procesu w skali wielkolaboratoryjnej.

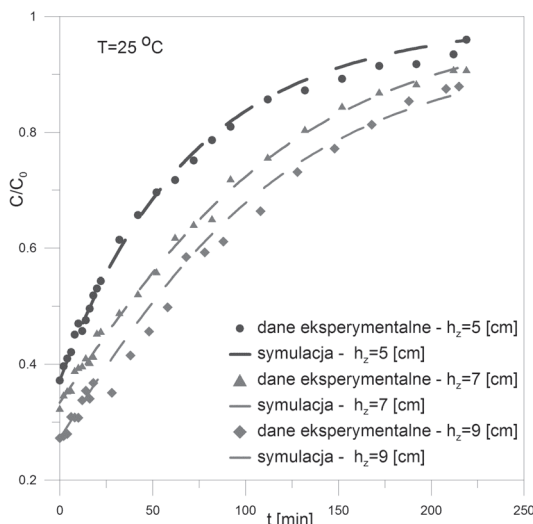
Błąd dopasowania modelu do danych doświadczalnych wyniósł około  $\delta = 10\%$ .

## Oznaczenia

- $A, B$  – stałe równania izoterm *Langmuira*,
- $C$  – stężenie fenolu w roztworze wodnym, [g/cm<sup>3</sup>]
- $C_0$  – stężenie fenolu w roztworze wodnym (wlot kolumny), [g/cm<sup>3</sup>]
- $C_k$  – stężenie fenolu w roztworze wodnym (wylot kolumny), [g/cm<sup>3</sup>]
- $C^*$  – lokalne stężenie równowagowe fenolu w fazie ciekłej, [g/cm<sup>3</sup>]
- $d_z$  – średnica zastępcza ziaren adsorbentu, [m]
- $D_{AB}$  – współczynnik dyfuzji molekularnej, [m<sup>2</sup>/s]
- $D_p$  – współczynnik dyfuzji w porach adsorbentu, [m<sup>2</sup>/s]
- $D_{zL}$  – współczynnik dyspersji osiowej fenolu w fazie ciekłej, [m<sup>2</sup>/s]
- $D_{zS}$  – współczynnik dyspersji osiowej fenolu w fazie stałej, [m<sup>2</sup>/s]
- $h_z$  – wysokość stacjonarna usypanego złoża adsorbentu XAD-4, [cm]
- $H$  – wysokość czynna kolumny, [m]
- $k_F$  – współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, [m/s]
- $K_z$  – współczynnik przenikania masy, [s<sup>-1</sup>]
- $q$  – stężenie składnika w fazie stałej adsorbentu, [kg/kg]
- $\bar{q}$  – średnie stężenie składnika w fazie stałej adsorbentu, [kg/kg]
- $N_z$  – gęstość strumienia masy roztworu wodnego fenolu, [kg/m<sup>2</sup>·s]
- $R_p$  – promień ziarna adsorbentu, [m]
- $w = N_z/\rho_c$  – prędkość liniowa płynu, liczona na pustym przekroju aparatu, [m/s]
- $z$  – współrzędna wysokości złoża (współrzędna osiowa), [m]
- $\varepsilon$  – porowatość złoża w fazie fluidalnej, [-]
- $\varepsilon_p$  – porowatość ziarna adsorbentu, [-]
- $\rho_p$  – gęstość pozorną adsorbentu, [kg/m<sup>3</sup>]
- $Re$  – liczba *Reynoldsa*
- $Sc$  – liczba *Schmidta*
- $Sh$  – liczba *Sherwooda*

## LITERATURA

- [1] M. S., Bilgili: J. Hazard. Mater. B137, 157 (2006).
- [2] K. Abburi: J. Hazard. Mater. B105, 143 (2003).
- [3] J. Nastaj, A. Kamińska: Przemysł Chemiczny 87, nr 3, 300 (2008).
- [4] A. Kamińska: Adsorpcja fenolu w ciekłej fazie fluidalnej na adsorbentach polimerowych, Rozprawa doktorska, ZUT, Szczecin 2009.
- [5] S. Joshi, J. Fair: Ind. Eng. Chem. Res. 27, 2078 (1988).
- [6] G. McKay: Chem. Eng. Res. Des. 62, 235, (1984).
- [7] J. Thömmes: Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 58, 185 (1997).
- [8] S. Veeraraghavan, L. Fan: Chem. Eng. Sci. 44, 2333 (1989).



Rys. 2. Porównanie doświadczalnych (punkty) oraz obliczonych (linia) krzywych przebiega – zależności  $C/C_0$  na wlocie z kolumny fluidalnej od czasu, dla różnych wartości  $h_z$  – złożo XAD-4:  $C_0 = 0,020$  [g/dm<sup>3</sup>];  $N_z = 2,75$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]