

# *Predictión de curvas de rotura en lecho fijo de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activado*

POR E. COSTA NOVELLA, G. CALLEJA PARDO,  
J.A. RODRÍGUEZ, L.M. DOMÍNGUEZ \*

Presentado en la Sesión Científica  
celebrada el 12 de mayo de 1993.

## **Abstract**

Breakthrough curves of p-nitrophenol and p-bromophenol with activated carbon were obtained in a fixed bed adsorber. The experimental data were predicted using a mass transfer model which includes the effects of axial dispersion in the fluid, external mass transfer, and internal diffusional mass transfer resistances of the particles. Orthogonal collocation was used to solve the set of coupled parabolic differential equations. The external mass transfer coefficients were estimated with an integral fixed bed reactor and the diffusion coefficients were obtained using the pore diffusion model interpretation of experimental data from a bath adsorber. Good agreement between measured and predicted breakthrough curves was reached at low concentration range, but greater discrepancies were observed as the adsorbent saturates. This effect is probably a result of a distribution pore size in the carbon particles. Better predictions will be obtained if a macropore and micropore transport model is considered.

El progresivo deterioro de los recursos hidráulicos ha provocado un incremento en la investigación sobre métodos de tratamiento y descontaminación de aguas residuales y depuración de aguas potables. La adsorción constituye una de estas operaciones de purificación, cuya principal ventaja reside en su capacidad para eliminar residuos presentes incluso a muy bajas concentraciones, situación en la que se encuentran la mayor parte de los contaminantes orgánicos.

En concreto, en la presente investigación se han elegido los compuestos fenólicos por ser contaminantes de los más frecuentes en las aguas residuales industriales. Entre los principales causantes de este tipo de vertidos se encuentran la industria petroquímica, las plantas de coque y siderurgia, la industria de plásticos, pinturas, pasta de papel y caucho [1].

Debido a su elevada toxicidad, la legislación existente es muy rigurosa, estableciéndose una concentración máxima permisible en las aguas para consumo humano de 0.001 mg/litro [2].

En este estudio se ha realizado la predicción de las cinéticas en lecho fijo para dos compuestos fenólicos: p-nitrofenol y p-bromofenol puros en disolución acuosa sobre carbón activado, utilizando los parámetros de equilibrio y cinéticos determinados experimentalmente.

Para la obtención de las curvas de rotura experimentales en lecho fijo, se ha utilizado una instalación que, básicamente, consta de un reactor de vidrio tubular provisto de una camisa refrigerante, cuya finalidad es la de mantener la temperatura constante durante todo el proceso de adsorción. En el interior del reactor se situaba el sólido adsorbente, alimentando por la parte inferior una disolución acuosa del adsorbato, con una cierta concentración inicial, mediante una bomba dosificadora. El caudal alimentado se medía mediante un caudalímetro, recogiéndose muestras a la salida del lecho de adsorción de una forma periódica, muestras que se analizaban mediante espectroscopía U.V. con el fin de determinar la variación de la concentración de adsorbato con el tiempo a la salida del reactor.

En el proceso de adsorción en un lecho fijo se pueden distinguir las siguientes etapas en serie: flujo externo del adsorbato a través de las partículas de adsorbente, transferencia de adsorbato desde el seno de la disolución hasta el borde exterior de las partículas de adsorbente, difusión del adsorbato por el interior del sólido adsorbente, y finalmente la adsorción propiamente dicha sobre la superficie del adsorbente.

En la práctica se suele asumir que esta última etapa de adsorción se desarrolla mucho más rápidamente que las etapas difusionales, por lo que se admite que se alcanza el equilibrio local entre la fase líquida y la adsorbida dentro del adsorbente de forma instantánea.

Para la determinación de las isotermas de adsorción se han realizado una serie de experimentos de equilibrio utilizando para ello la misma instalación que la empleada en anteriores trabajos [3]. En la figura 1 se han presentado estas isotermas experimentales, así como las curvas de ajuste a la ecuación de Prausnitz.

Respecto al flujo externo a través de las partículas de adsorbente, se puede despreciar la dispersión radial en aquellos casos en los que la relación entre el diámetro del lecho y el diámetro de partícula es superior a 20, como ocurre en la presente investigación, por lo que sólo queda por considerar la existencia de dispersión en dirección axial, caracterizada por el coeficiente de dispersión axial  $D_{ax}$ . Este coeficiente se ha determinado a partir de la correlación propuesta por Wakao y Funazkri [4].

$$\frac{\epsilon_b D_{ax}}{D_v} = 20 + 0.5 \epsilon_b Sc Re \quad (1)$$

donde:  $\epsilon_b$  representa la porosidad del lecho;  $D_{ax}$  el coeficiente de dispersión axial;  $D_v$  el coeficiente de difusión molecular libre; Re el número de Reynolds y Sc el número de Schmidt.

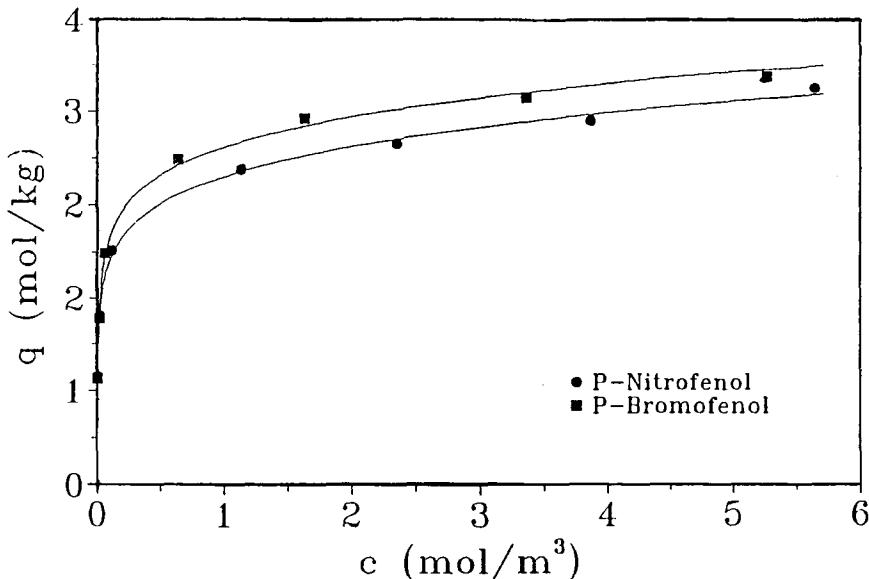


Figura 1. Isotermas experimentales de adsorción de p-nitrofenol y p-bromofenol puros a 25°C, y ajuste de éstas a la ecuación de Prausnitz.

Para llevar a cabo la predicción de las curvas de rotura es necesario plantear un modelo matemático que tenga en cuenta las diversas etapas descritas anteriormente. Este modelo, de forma general, debe incluir un balance de adsorbato en el exterior de las partículas de adsorbente:

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{(1-\epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{3}{R} K_b (C - c_{r=R}) \quad (2)$$

donde: C es la concentración de adsorbato en el exterior de las partículas de adsorbente a cada altura de lecho; c la concentración de adsorbato en el interior de las partículas de adsorbente; z la coordenada axial en el lecho; u la velocidad intersticial de paso de fluido a través del lecho;  $K_b$  es el coeficiente de transferencia de materia externa a través de la película laminar; R el radio de partícula y t el tiempo.

Además el modelo deberá incluir un balance en el interior de las partículas de adsorbente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \nabla^2 c \quad (3)$$

donde:  $q$  es la concentración de adsorbato en la fase adsorbida en el interior de las partículas de adsorbente,  $\epsilon_b$  la porosidad de partícula,  $\rho_p$  la densidad aparente de partícula y  $D_p$  el coeficiente de difusión en el líquido que llena los poros del adsorbente.

Para determinar el coeficiente de transferencia de materia externo  $k_b$  se han realizado una serie de experimentos en lecho fijo, en los que la cantidad de adsorbente utilizada era muy pequeña. En estas condiciones, cuando la longitud del lecho es lo suficientemente corta, y durante los primeros momentos, el proceso de adsorción puede suponerse que está controlado por la difusión de las moléculas de adsorbato desde el seno del lecho hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente. En este caso el modelo representado por la ecuación (2) queda reducido a la siguiente expresión:

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + u \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{(1-\epsilon_b)}{\epsilon_b} \frac{3}{R} K_b C \quad (4)$$

Este modelo puede resolverse analíticamente [5], obteniéndose una solución para cada altura del lecho, en concreto la correspondiente a la salida del mismo permite deducir el coeficiente de transferencia de materia externo. En la figura 2 se han representado en escala doble logarítmica los coeficientes obtenidos en forma del número de Sherwood frente al número de Reynolds. Así mismo se ha representado la recta de ajuste de dichos coeficientes a una ecuación de tipo potencial:

$$Sh = 2. + 2.01 Sc^{1/3} Re^{0.46} \quad (5)$$

Por otro lado, para determinar los coeficientes de difusión en los poros, se han realizado una serie de experimentos en tanque agitado, en los que variando la cantidad de adsorbente y la concentración inicial, se obtenían diferentes valores de la concentración media de adsorbato en la fase adsorbida. Se ha planteado un modelo matemático que tiene en cuenta tanto la difusión por el líquido que llena los poros  $D_p$ , como la transferencia de adsorbato desde el seno de la disolución hacia la superficie externa de las partículas de adsorbente,  $k_f$ .

Los coeficientes de transferencia de materia externos en tanque agitado se determinaron aplicando un modelo en el que se considera control de la resistencia externa durante los momentos iniciales de las cinéticas [6], modelo que utiliza la derivada de la concentración con el tiempo a tiempo cero.

El modelo de adsorción en tanque agitado se ha resuelto de forma numérica utilizando el método de Colocación Ortogonal [7], determinando los coeficientes de difusión en los poros como aquellos que proporcionaban un menor error entre la curva experimental y la predicha [8]. En la figura 3 se representan los puntos experimentales y la curva predicha para dos

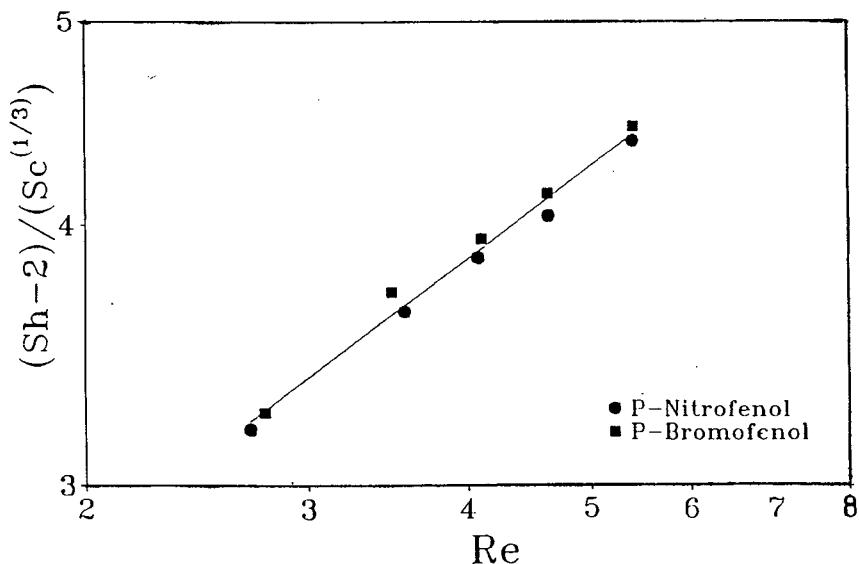


Figura 2. Modelo con control de resistencia externa para lecho fijo Coeficientes de transferencia de materia externos en el lecho fijo representados en forma del número de Sherwood frente al número de Reynolds, y ajuste de estos a una ecuación de tipo potencial.

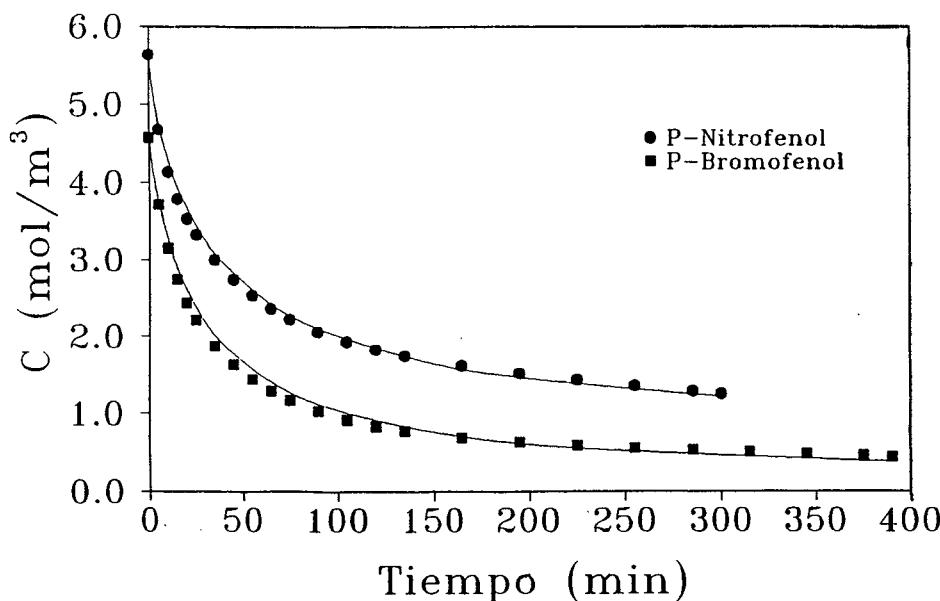


Figura 3. Reproducción de las concentraciones experimentales para dos cinéticas en tanque agitado, una correspondiente al sistema del p-nitrofenol puro y otra al del p-bromofenol puro, mediante el modelo de difusión en los poros.

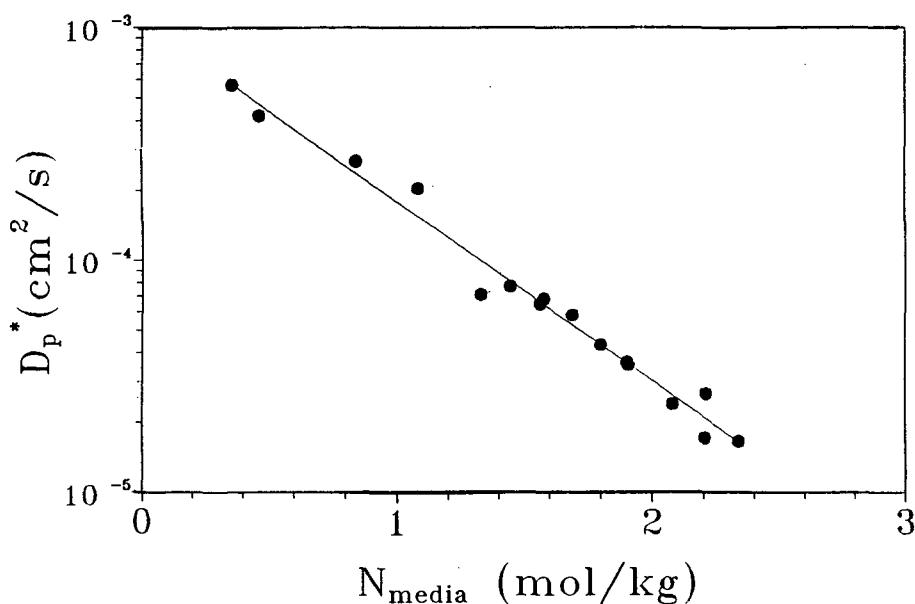


Figura 4a. Coeficientes de difusión efectivos en los poros del p-nitrofenol, frente a la concentración media de adsorbato en la fase sólida, y recta de ajuste de los mismos a una ecuación de tipo exponencial.

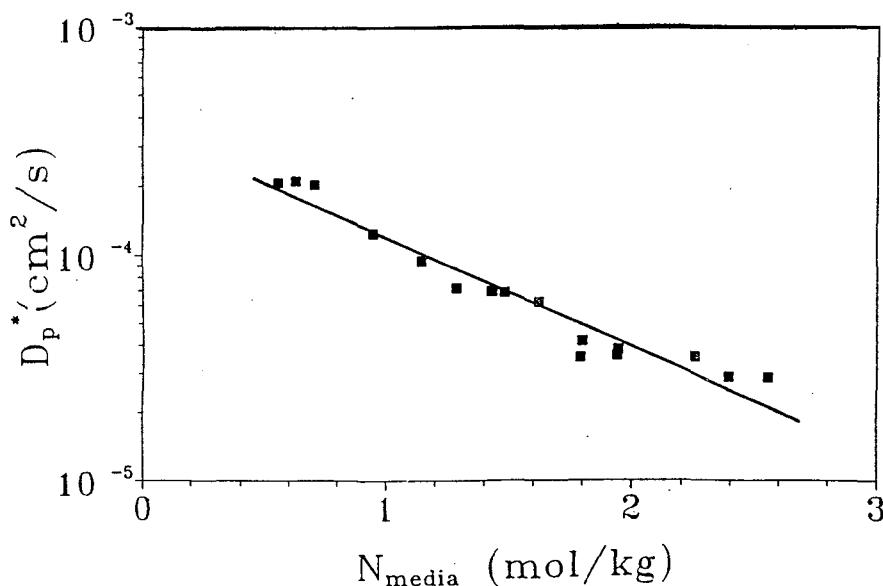


Figura 4b. Coeficientes de difusión efectivos en los poros del p-bromofenol, frente a la concentración media de adsorbato en la fase sólida, y recta de ajuste de los mismos a una ecuación de tipo exponencial.

experimentos cinéticos: uno correspondiente al p-nitrofenol y otro al p-bromofenol.

En la figura 4a y 4b se muestran los coeficientes de difusión en los poros obtenidos frente a la concentración media adsorbida en la escala logarítmica para el p-nitrofenol y el p-bromofenol respectivamente. Así mismo, se ha representado la recta de ajuste de dichos coeficientes a una ecuación de tipo exponencial [9].

Para la integración numérica del modelo matemático de adsorción en lecho fijo planteado en las ecuaciones (2) y (3), se ha utilizado el método de Colocación Ortogonal [10]. Mediante este método, se consigue transformar el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas con respecto al tiempo, el cual puede ser resuelto mediante un algoritmo de Runge-Kutta [11].

En la tabla 1 se exponen las condiciones de operación para cada una de las curvas de rotura experimentales, los errores relativos medios en la reproducción de éstas mediante el modelo propuesto, así como las desviaciones entre la curva experimental y la predicha en los tiempos al 10, 50 y 90% de la concentración inicial. En la figura 5, se han representado las curvas experimentales y las predichas por el modelo para dos cinéticas, una correspondiente al p-nitrofenol y otra al p-bromofenol, cuyas condiciones de operación se encuentran subrayadas en la Tabla 1.

P-NITROFENOL							P-BROMOFENOL						
Q l/h	C <sub>o</sub> mol/m <sup>3</sup>	L m	E %	t <sub>e</sub> -t <sub>p</sub> 10% horas	t <sub>e</sub> -t <sub>p</sub> 50% horas	t <sub>e</sub> -t <sub>p</sub> 90% horas	Q l/h	C <sub>o</sub> mol/m <sup>3</sup>	L m	E %	t <sub>e</sub> -t <sub>p</sub> 10% horas	t <sub>e</sub> -t <sub>p</sub> 50% horas	t <sub>e</sub> -t <sub>p</sub> 90% horas
3.03	4.02	0.15	7.34	0.120	0.312	0.963	3.02	4.02	0.15	13.81	0.290	0.152	0.067
3.94	4.02	0.15	11.72	0.027	0.528	1.404	4.02	4.04	0.15	10.65	0.240	0.036	0.672
3.50	3.49	0.10	6.09	0.100	0.530	0.560	3.49	3.47	0.10	10.86	0.311	0.240	0.775
3.95	3.00	0.15	5.01	0.100	0.314	0.572	4.05	3.03	0.15	16.82	0.784	0.256	0.011
3.98	3.97	0.20	9.10	0.289	0.282	0.999	3.98	4.02	0.20	10.97	0.364	0.064	0.354
<u>3.97</u>	<u>3.01</u>	<u>0.10</u>	<u>5.81</u>	<u>0.118</u>	<u>0.331</u>	<u>0.653</u>	<u>4.02</u>	<u>1.99</u>	<u>0.10</u>	<u>11.10</u>	<u>0.261</u>	<u>0.272</u>	<u>0.925</u>
2.01	4.04	0.10	13.54	0.277	0.628	1.010	<u>1.99</u>	<u>4.01</u>	<u>0.10</u>	<u>3.97</u>	<u>0.100</u>	<u>0.008</u>	<u>0.062</u>
4.04	4.07	0.10	8.40	0.180	0.354	0.051	4.01	0.10	0.10	10.60	0.251	0.182	0.913

Tabla 1. Condiciones de operación para cada una de las curvas de rotura experimentales para los sistemas del p-nitrofenol puro y del p-bromofenol puro, errores medios en la predicción de las curvas experimentales, así como las desviaciones entre los tiempos experimentales ( $t_e$ ) y predichos ( $t_p$ ) al 10, 50 y 90% de la concentración inicial.

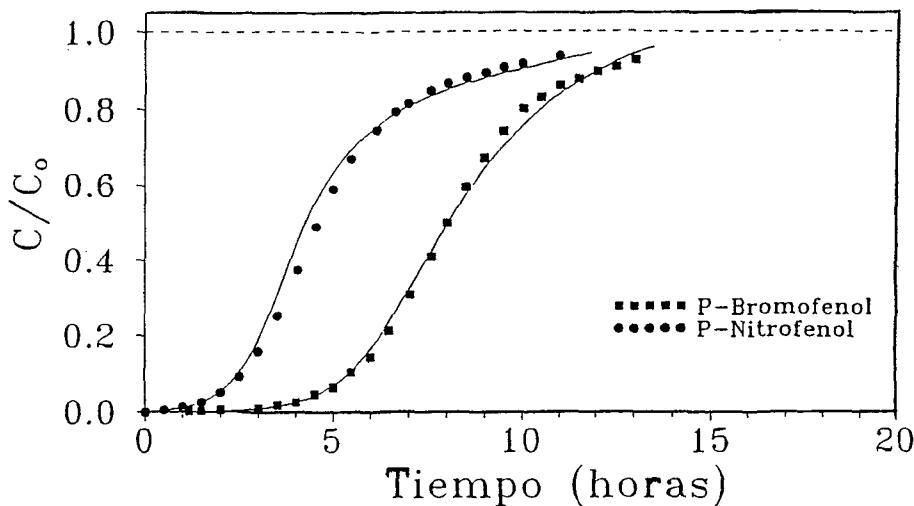


Figura 5. Reproducción de las concentraciones adimensionales a la salida del lecho fijo mediante el modelo propuesto para dos experimentos cinéticos, uno de ellos correspondiente al sistema del  $\mu$ -nitrofenol y otro al del  $p$ -bromofenol, experimentos cuyas condiciones de operación se encuentran subrayadas en la Tabla 1.

De los datos expuestos en la Tabla 1, podemos concluir que el modelo reproduce de forma satisfactoria las curvas de rotura experimentales, con un error relativo medio del 6.9 y 11.1%, para el sistema del  $p$ -nitrofenol y  $p$ -bromofenol, respectivamente. Por otro lado, si observamos las desviaciones entre los tiempos experimentales y los predichos por el modelo al 10, 50 y 90% de la concentración inicial, se comprueba cómo al aumentar el tiempo, se produce una mayor desviación entre la curva experimental y la predicha. En concreto, las desviaciones medias en los tiempos al 10, 50 y 90% de la concentración inicial, son de: 0.18, 0.37, 0.65 horas para el sistema del  $p$ -nitrofenol y 0.32, 0.29, 0.47 horas para el del  $p$ -bromofenol.

Esta mayor desviación entre la curva experimental y la predicha en la zona final de la curva de rotura, se puede explicar si se considera el carácter tan heterogéneo que tiene el carbón activado respecto al tamaño de poros. Esto provoca que, durante una primera etapa en la curva de rotura, la adsorción se lleva a cabo fundamentalmente en los poros de gran tamaño, dentro de los cuales la difusión está menos impedida. Sin embargo, según el lecho se va saturando, el adsorbato debe penetrar en poros de menor tamaño, dentro de los cuales la difusión es mucho más lenta. El modelo propuesto no tiene en cuenta la existencia de estos microporos, lo que provoca esta mayor desviación en la zona final de la curva de rotura.

A fin de considerar esta naturaleza heterogénea del carbón, en la actualidad se está poniendo a punto un modelo matemático que considere la existencia de estas dos zonas de adsorción, así como los parámetros característicos del proceso difusional en cada una de ellas.

## Bibliografía

- [1] MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGÍA, *Inventario Nacional de Focos Industriales Contaminadores de Aguas*, Dirección General de Innovación y Tecnología, Madrid, (1981).
- [2] FUENTES, F.; *Aguas Continentales y Medio Ambiente*, Ed. Mapfre, Madrid, (1988).
- [3] COSTA, E.; CALLEJA, G. y MARIJUÁN, L.; *Adsorption Sci. and Technol.*, **4** (1), 59 (1987).
- [4] WAKAO, N., y FUNAZKRI, T., *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1375 (1978).
- [5] CORNEL, P., y col., *Chem. Eng. Sci.*, **41** (7), 1801 (1986).
- [6] SPAHN, H., y SCHUNDER E.u., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 529 (1975).
- [7] FINLAYSON, B.A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, (1980).
- [8] DOMÍNGUEZ, L.M., Tesina de Licenciatura, Universidad Complutense de Madrid, (1992).
- [9] MOON, H., y RADKE, C., *J. Coll. and Interf. Sci.*, **96** (1), 162 (1983).
- [10] RUTHVEN, D.M. y col., *AIChE J.*, **29**, 922 (1983).
- [11] MICHELSEN, M.L., *AIChE J.*, **22**, 594 (1976).