

# ESTUDI DE L'ELIMINACIÓ DE FENOLS EN AIGÜES RESIDUALS DE LA CARBONITZACIÓ DE FUSTA

per

*JOSEP ARNALDOS I VIGER*

*I*

*JAUME BALTRONS I QUELDRÀ*

Departament d'Enginyeria Química. E.T.S.E.I.B.  
Universitat Politècnica de Catalunya

## 1. INTRODUCCIÓ

Actualment, a Catalunya, les aigües dels rius presenten un índex de qualitat molt baix; de fet, un nombre relativament elevat d'ells, al seu pas per determinades zones, poden ésser considerats pràcticament aigües residuals amb alts íntexs de toxicitat i perillositat.

Un dels productes més tòxics i perjudicials, pel seu elevat poder contaminant, per la seva perniciosa acció sobre la flora i la fauna i per la seva difícil biodegradació és el fenol.

Al nostre país hi ha actualment un nombre relativament elevat de plantes que carbonitzen fusta, les aigües residuals de les quals contenen quantitats de fenol que ultrapassen els límits permesos per la legislació vigent (0,02 ppm). El cabal d'aquests efluents varia en funció de la producció de cada planta. Pot ésser situat, nogensmenys, en una mitjana de 50 m<sup>3</sup>/dia d'aigües residuals fenòliques, amb una concentració variable de fenols segons el procés de carbonització emprat.

Per tant, i a causa de llur perillositat, aquests efluents són diluïts, abans d'ésser abocats al riu, en alguns casos; d'aquesta manera hom assoleix els índexs permesos, però això requereix un gran consum d'aigua.

El problema esdevé aleshores una escassetat d'aigua que origina dificultats, tant socials com econòmiques, en funció de la situació de la indústria; cal tenir en compte que aquest consum desproporcionat d'aigua no implica cap benefici per a la planta.

És evident, doncs, el gran interès que aquest tema té per al nostre país, i l'estreta relació que un estudi com l'aquí presentant té amb la qualitat de les aigües dels nostres rius i amb l'economia d'un determinant grup d'indústries.

Aquest estudi s'ha basat en un cas real; una indústria situada a la zona de Sant Celoni, que emet un efluent de  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  d'aigües residuals, que són diluïdes en  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  d'aigua neta —un veritable riu, doncs— per a entrar dins els límits permesos en el seu abocament al riu Tordera.

Amb aquest estudi hom vol trobar un tractament adequat per a aquestes aigües, evitant així tant la contaminació del riu com l'escassetat d'aigua en la zona, i millorant el balanç econòmic de la planta.

El treball comprèn un estudi teòric del problema, un estudi experimental, i els resultats i conclusions obtinguts.

## 2. MÈTODES PER A L'ELIMINACIÓ DE FENOLS EN AIGÜES RESIDUALS

Els procediments de tractament de les aigües fenòliques utilitzats actualment poden ésser classificats en tres grans grups:

- a) Tractaments químics (oxidació, cloració).
- b) Tractaments físics (adsorció, extracció).
- c) Tractaments biològics (llits bacterians, fangs activats).

Cal tenir també en compte el bescanvi iònic, que, bé que pot considerar-se formant un grup a part, per les seves característiques (com veurem posteriorment) pot també ésser inclòs dins els tractaments físics.

### 2. 1. Tractaments químics

Podem distingir-ne dos tipus:

- a) Oxidació (aire, ozó, aigua oxigenada).
- b) Cloració (clor, hipoclorit, diòxid de clor).

En l'oxidació per aire, la concentració de fenol és limitada a valors baixos.

Aquesta tècnica és poc utilitzada, a causa de la seva baixa eficàcia.

L'oxidació per ozó és un mètode que hom utilitza com a complement d'un altre tipus de tractament, ja que el seu cost és molt elevat.

L'oxidació amb aigua oxigenada utilitza com a catalitzador el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Aquesta tècnica és poc utilitzada, a causa del seu cost elevat.

En la cloració, cal tenir en compte quin producte hi serà utilitzat. Si hom utilitza hipoclorit o clor, la utilització del primer és més simple que la del clor gas, que exigeix grans precaucions en l'emmagatzematge. Si hom utilitza  $\text{ClO}_2$ , això presenta els avantatges següents respecte als altres dos reactius:

- Influència nul·la del pH.
- Temperatura menys crítica.
- Reactivitat elevada i bona eficàcia.

La utilització d'aquests reactius és delicada i requereix certes precaucions.

## 2. 2. *Tractaments físics*

El bescanvi iònic no actua com a tal en aquest cas, ja que, essent el fenol un àcid dèbil, hom utilitza en el seu tractament resines fortament bàsiques; el bescanvi és doncs molt dèbil, i les resines actuen com a adsorbents.

Aquesta tècnica és molt interessant, ja que la concentració de fenol no té importància, ni tampoc la presència d'altres matèries orgàniques.

L'interès d'aquest mètode és degut al fet que els fenols poden ésser recuperats i reciclats a un procés de fabricació donat amb el mateix regenerant utilitzat per les resines.

Els regenerants més utilitzats són les dissolucions diluïdes de NaOH—entre el 5 i el 20% en pes— i els dissolvents com el metanol, l'acetona, el metanol alcalí, etc.

Un altre procediment físic, el més utilitzat actualment, és el de l'adsorció.

L'adsorció pot ésser duta a terme mitjançant carbó actiu, o polímers adsorbents que normalment són l'esquelet de les resines de bescanvi.

En ambdós casos, l'adsorció es produeix per les forces d'atracció de Van der Waals; és a dir, es tracta d'un procés físic. La regeneració, doncs, no és costosa, i hom hi utilitza com a regenerants dissolvents orgànics i dissolucions de NaOH, com el cas de les resines de bescanvi.

Finalment, un altre procediment físic és l'extracció mitjançant dissolvents orgànics per extracció líquid-líquid.

Un factor important que cal tenir en compte en l'extracció de fenols mitjançant un dissolvent és el coeficient de repartiment o distribució; aquest és funció de:



- La temperatura.
- La concentració de fenols.
- La presència d'altres compostos fenòlics.
- La presència d'amoníac lliure.

Els dissolvents utilitzats hauran de respondre a les condicions següents:

- Tenir un preu adequat i estar disponibles en grans quantitats.
- Ésser poc solubles en aigua i no formar-hi emulsions.
- Ésser fàcilment regenerables, oferint doncs una bona possibilitat de recirculació.

### 2. 3. *Tractaments biològics*

Les proves de laboratori de depuració amb fangs activats mostren que una flora ben adaptada és capaç, en determinades condicions, de biodegradar un efluent sintètic equilibrat que tingui concentracions de fenol superiors a les 700 ppm.

El rendiment sol ésser de l'ordre del 98% i la concentració de fenol a la sortida —efluent tractat— és de l'ordre de 1 ppm.

Hom ha vist, en el tractament d'aigües residuals urbanes mitjançant fangs activats, que els fangs perden efectivitat en morir determinats bacteris en presència de fenols.

Un altre tipus de tractament biològic és el dels llits bacterians. Aquests llits són utilitzats en un reciclatge per a obtenir una gran dilució en compostos fenòlics, ja que no n'accepten grans concentracions.

Normalment els tractaments biològics a gran escala són emprats com a tècniques d'afinament de les aigües residuals; és a dir, quan es volen concentracions molt baixes en fenol, al voltant de 0,1 mg/l.

Presenten l'inconvenient que les condicions han d'ésser òptimes i el temps d'engegada és llarg.

Estudiades totes les tècniques esmentades, i avaluats llurs característiques, avantatges i inconvenients, hom ha decidit d'adoptar per a l'estudi els tractaments per bescanvi iònic i per adsorció. Efectivament, per a aigües procedents de la carbonització de la fusta, el procediment extractiu ja ha estat provat, sense arribar a assolir la concentració en compostos fenòlics desitjada. Els tractaments biològics no hi són aplicables, puix que aquestes aigües contenen altres tipus de matèria orgànica que impedeixen el bon funcionament d'aquesta tècnica. I finalment els processos químics aplicables són cars en comparació amb els processos físics escollits.



### 3. BESCANVI IÒNIC I ADSORCIÓ: FONAMENTS I APLICACIÓ A LA CAPTACIÓ DE FENOLS

#### 3. 1. Principis fonamentals del bescanvi iònic

En els fenòmens de bescanvi iònic reaccionen substàncies sòlides amb substàncies dissoltes.

Els bescanviadors d'ions són xarxes tridimensionals de tipus macromolecular, amb càrregues electrostàtiques fixes per unitat estructural. Aquestes càrregues fixes estan neutralitzades per ions de signe contrari que poden moure's lliurement per entre les malles de la xarxa; són els denominats "ions mòbils", "ions contraris" o "ions bescanviables". Els intersticis de la xarxa són denominats "porus" a causa de llur estructura irregular. La majoria dels bescanviadors d'ions són sòlids insolubles en aigua i en els dissolvents orgànics corrents; existeixen, però, alguns bescanviadors líquids.

Segons que les càrregues fixes en l'esmentada xarxa siguin negatives o positives, tindrem respectivament bescanviadors de cations o d'anions. Alguns bescanviadors són amfòters, és a dir, capaços de bescanviar anions i cations conjuntament.

El bescanvi iònic és gairebé sempre un procés reversible.

El bescanvi iònic s'assembla a l'adsorció en el fet que en ambdós casos una espècie dissolta és captada per un sòlid. La diferència més característica entre aquests dos processos consisteix en el fet que el bescanvi iònic és estequiomètric. Aquesta distinció en la pràctica és difícil de fer, ja que sovint el bescanvi va acompanyat de fenòmens d'adsorció i de desorció, i molts dels adsorbents usuals poden actuar com a bescanviadors.

Els bescanviadors d'ions deuen llurs propietats característiques a la xarxa tridimensional de tipus macromolecular amb càrregues elèctriques fixes i a la mobilitat entre llurs malles dels ions de signe contrari.

L'adsorció d'un electròlit augmenta amb el contingut de l'ió bescanviable del bescanviador iònic.

El bescanvi iònic és un procés de difusió. La seva velocitat depèn de les mobilitats dels ions contraris.

En l'equilibri del bescanvi iònic, les relacions de concentració de les espècies iòniques contràries no és la mateixa en l'interior del bescanviador que en la dissolució. En general, el bescanviador prefereix unes espècies iòniques a altres. Aquesta preferència pot ésser deguda a diverses raons, les més importants de les quals són:

a) Les interaccions electrostàtiques entre el polímer carregat (xarxa) i els ions contraris depenen de la dimensió i sobretot de la valència de l'ió contrari mòbil.

b) A més de les forces electrostàtiques, hi ha altres interaccions entre els ions i el conjunt circumdant.

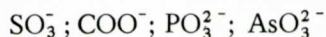
c) Si els ions contraris són molt grans poden ésser exclosos dels intersticis de la xarxa del bescanviador.

La facultat del bescanviador d'escollir entre diverses espècies iòniques contràries és anomenada "*selectivitat*".

### 3. 2. Resines

Les resines constitueixen la classe més important dels bescanviadors d'ions. Són gels típics. Llur estructura és anomenada "*matriu*", i és formada per polímers o macromolècules de cadenes hidrocarbonades, amb enllaços entre elles formant un reticle tridimensional, irregular. La matriu suporta els grups iònics fixos. El conjunt és un polielectròlit.

En els bescanviadors de cations la matriu porta grups iònics com:



i en els bescanviadors d'anions:



La matriu de les resines és hidròfoba, però porta grups hidròfils com per exemple:  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ .

Les macromolècules hidrocarbonades lineals amb aquestes grups són solubles en aigua; pero es fan insolubles en entrelligar-se les molècules en totes les direccions. Però les resines poden inflar-se, captant dissolvent. Aquesta característica rep el nom d'"*heteroporositat*".

El comportament del bescanviador iònic, i l'estabilitat tèrmica, química i mecànica, depenen principalment de l'estructura, del percentatge d'unions entre cadenes i del nombre de grups iònics fixos.

Les resines altament reticulades són més dures i més resistents als agents mecànics.

L'estabilitat química i tèrmica de les resines és limitada. La majoria de les resines industrials són estables en tots els dissolvents usuals, excepte en presència d'agents oxidants o reductors forts. També es deterioren a temperatures superiors a 100°C; els bescanviadors d'anions base forts comencen a deteriorar-se a 60°C.

El comportament del bescanvi iònic és determinat pels grups iònics fixos. La natura química dels grups afecta l'equilibri, un factor important és la força àcida o bàsica dels grups.

A causa de la progressiva neutralització de les càrregues fixes amb l'augment i disminució del pH, la capacitat operativa de les resines d'àcid- dèbil depèn del pH.

La natura dels grups iònics fixos també afecta la selectivitat de les resines. La resina prefereix els ions contraris que tendeixen a associar-se amb els grups iònics fixos formant complexos.

### 3. 3. *Depuració d'aigües residuals fenòliques mitjançant el bescanvi iònic*

El fenol, àcid molt dèbil, no es fixa pràcticament en els bescanviadors d'anions fortament bàsics per permutació d'un altre ió, però sí per simple adsorció.

Les resines utilitzades són les resines fortament bàsiques. Poden presentar-se dos casos:

a) Recuperació de fenols a partir d'aigües que els contenen en concentració superior a 1 g/l.

La capacitat de les resines davant el fenol i la fuga mitjana en el transcurs del cicle són afectades principalment per: a) la concentració en fenol, b) la càrrega específica, c) el pH de la dissolució a tractar. No són afectades, en canvi, per la salinitat de l'aigua. Al capdavall, la regeneració és duta a terme amb aigua o amb metanol.

La separació del fenol pot ésser efectuada també amb metanol alcalí o amb sosa; aquests són els procediments més econòmics.

b) Purificació d'aigua amb dèbils concentracions de fenol. Poden donar-se dos casos:

1. Hom vol eliminar el fenol sense variar la mineralització de l'aigua.

Hem vist que la fixació i la fuga del fenol és funció del pH de l'aigua i de la concentració. Si el contingut en fenol no ultrapassa els 100 mg/l i si el pH és aproximadament neutre, la utilització de resines dèbilment bàsiques o fortament bàsiques no és gaire rendible.

2. Hom vol eliminar el fenol i la mineralització de l'aigua.

Utilitzarem en aquest cas un bescanviador de cations seguit d'una resina mitjanament bàsica i una altra de fortament bàsica. Algunes resines mitjanament bàsiques fixen íntegrament el fenol durant la major part del cicle. La durada d'aquesta fixació és funció de la mineralització de l'aigua i de la concentració en fenol de l'aigua a tractar.

Si hom utilitza una resina mitjanament bàsica seguida d'una resina fortament bàsica, la fixació del fenol és total durant tota la duració del cicle.

La fuga observada és nul·la. La regeneració és duta a terme amb solució d'hidròxid de sodi al 4%. Nogensmenys, hom observa que el



fenol no és completament separat en aquesta regeneració. Aquesta adsorció irreversible del fenol no aporta, però, cap modificació en el comportament dels bescanviadors.

### 3. 4. Fonaments de l'adsorció

L'adsorció és un fenomen que té lloc en la superfície de separació de dues fases, l'una sòlida – a vegades líquida – i l'altra líquida o gasosa.

Les substàncies de gran superfície específica tenen la propietat de retenir gasos o soluts. Aquestes substàncies són anomenades adsorbents. El producte retingut és anomenat adsorbat.

L'adsorció és, doncs, un fenomen de dues dimensions. És, a més, reversible.

La teoria de Laplace explica l'adsorció, admetent que les molècules dels gasos i dels líquids estan sotmeses a unes forces que tendeixen a transportar-les cap a l'interior. En els líquids, aquestes forces són les responsables de la tensió superficial. En els sòlids, no es manifesten d'una manera directa, a causa de la situació rígida de les molècules, però el desequilibri que acompanya llur repartiment permet que sobre la superfície sòlida es fixin les molècules d'altres productes mòbils – líquids o gasos – que poden xocar amb aquesta superfície.

Els enllaços químics es produeixen per deformacions de les òrbites electròniques exteriors. Langmuir admet que les forces d'adsorció són de la mateixa natura, però més dèbils i localitzades en diferents punts o zones actives de la superfície de l'adsorbent. Zeisse i altres autors han confirmat el caràcter monomolecular de la capa d'adsorbat, però només a baixes pressions; si la pressió és elevada, l'adsorció resulta superior a la prevista per a una capa monomolecular.

L'excés d'adsorbat respecte a la quantitat corresponent a una capa monomolecular és explicada de dues maneres:

a) Perquè la natura porosa de la superfície de l'adsorbent forma finíssims tubs capil·lars en els quals condensaria l'adsorbat.

b) Hom admet la formació de capes multimoleculares, per simple adherència.

Hi ha adsorcions de tipus físic i químic. Les adsorcions de tipus físic (retenció per forces de Van der Waals) tenen lloc a gran velocitat. Però en alguns casos, denominats de quimisorció, les unions superficials només poden ésser explicades per forces químiques. Aquestes adsorcions solen ésser més lentes que les físiques.

La teoria de Magnus admet com a origen de l'adsorció les forces elèctriques que poden establir-se entre les molècules de l'adsorbent i de l'adsorbat.

Hom sol denominar “*adsorció col·loïdal*” la que presenten els cossos dispersos en aquest estat. És deguda a llur gran superfície específica.

### 3. 5. Factors que intervenen en l'adsorció

En general, la quantitat de substància adsorbida, a temperatura constant, augmenta amb la pressió parcial de l'adsorbat (en el cas de gasos o vapors) o amb la concentració (solutos). Representant gràficament la quantitat de substància absorbida en funció de la concentració o pressió parcial de l'adsorbat, obtindrem (a  $t^a$  constant) unes corbes denominades isoterms d'adsorció. Els tipus d'isoterms possibles són quatre:

- 1) Isoterms d'adsorció diluïda.
- 2) Isoterms que segueixen la llei de Freundlich.
- 3) Isoterms característiques de vapors propers a les condicions de saturació.
- 4) Isoterms d'adsorció i desorció, que presenten un cicle d'histeresi.

La temperatura influeix desfavorablement en l'adsorció, que, com tota condensació, és exotèrmica.

La retenció serà més fàcil com més gran sigui el volum i el pas de les molècules o ions de l'adsorbat.

La desorció pot ésser efectuada:

- a) Mitjançant un corrent d'aire o d'un altre gas per a invertir l'equilibri d'adsorció.
- b) Fent passar pel llit d'adsorbent un corrent d'una substància que sigui adsorbida millor que l'adsorbat actual (molt sovint, vapor d'aigua).
- c) Per tractament químic que destrueixi la substància adsorbida sense alterar l'adsorbent.
- d) Per calefacció, com ja ha estat justificat en paràgrafs anteriors.

Nogensmenys, la desorció mai no arriba a ésser total en la pràctica. Hom anomena “*retentivitat*” el quocient  $(a-d)/a$ , essent  $a$  i  $d$  les quantitats de substància adsorbida i desorbida respectivament.

En general, els adsorbats més fàcilment adsorbits són els de calor d'adsorció més gran.

### 3. 6. Lleis de l'equilibri d'adsorció

Indubtablement, l'equilibri és assolit quan la velocitat del procés d'adsorció és igual a la del de desorció (*equilibri dinàmic*).

Basant-se en consideracions termodinàmiques, Bibbs deduí l'equació.

$$a = \frac{c}{RT} \frac{\sigma}{c}$$

que relaciona la concentració,  $c$  i la tensió superficial  $\sigma$ , amb la quantitat de solut,  $a$ , acumulada (adsorbida) en la superfície.

Freundlich, basant-se en dades experimentals, deduí l'equació:

$$a = k \cdot c^n$$

que en coordenades rectangulars representa una paràbola;  $a$  és la massa de substància adsorbida per unitat d'adsorbent,  $c$  és la concentració final (d'equilibri) de l'adsorbat,  $n$  és una constant que varia entre 0,2 i 1 per a totes les substàncies estudiades i  $k$  és una altra constant, que depèn de la natura de la superfície de l'adsorbent. En augmentar la temperatura crítica dels adsorbats, sol disminuir  $n$ , però augmenta  $k$  d'una forma més influent.

Langmuir, basant-se en la seva concepció de la formació de capes moleculars sobre la superfície de l'adsorbent, ha deduit una altra equació per a representar l'equilibri d'adsorció.

$$\Theta = \frac{\alpha c}{k + \alpha c}$$

Aquesta equació permet d'obtenir resultats més exactes que la de Freundlich per a adsorbats diluïts i superfícies adsorbents llises. En ella  $\Theta$  és la fracció de superfície ja recoberta,  $c$  la concentració i  $\alpha$  la fracció de xocs.

### 3. 7. Cinètica de l'adsorció

El procés d'adsorció és afavorit per l'agitació i, en el cas dels líquids, per l'elevació de la temperatura, a causa de la disminució de la viscositat. En els gasos i vapors, per contra, l'elevació de la temperatura és perjudicial.

### 3. 8. Adsorbents

En general, els adsorbents són sòlids porosos, de gran superfície específica i, els més actius, amorfs.

Físicament, són substàncies pulverulentes o granulars. La mida del



gra sol variar entre 0,5 – 20 mm. Quan el llit és estàtic, la dimensió de l'adsorbent és fixada per la de la columna en què va situat, de manera que es compleixi:

$$\frac{\text{diàm. partícula}}{\text{diàm. columna}} < 0,1$$

per a evitar la formació de camins preferents i irregularitats en la distribució de fluid.

D'altra part, els grànuls d'adsorbent han d'ésser resistents, indeformables, no inflables al contacte amb els líquids, etc.

Químicament hauran de resistir als adsorbats i a llurs dissolucions i als agents regenerants fins a les temperatures a què hagi d'ésser practicada la regeneració.

### 3. 9. Mètodes per a dur a terme l'adsorció

D'una manera semblant a les operacions bàsiques de laboratori, industrialment l'adsorció pot ésser duta a terme: a) Per contacte, bo i afegint l'adsorbent a la dissolució, agitant, elevant la temperatura al valor adequat i separant posteriorment l'adsorbent del líquid per decantació, o bé per centrifugació o bé per filtració, b) Per percolació, és a dir, tot fent passar l'adsorbat per un llit d'adsorbent en forma granular.

### 3. 10. Control dels adsorbents

Si els adsorbents són gasos o bé vapors, llavors hom mesura les pressions o bé l'augment de pes que experimenta l'adsorbent. Si en canvi es tracta d'adsorbats en medi líquid, llavors hom pot utilitzar d'altres tècniques, com són colorimetries o bé conductimetries, entre d'altres.

Finalment, cal indicar que l'anàlisi de l'adsorció pot realitzar-se per distints mètodes, com són l'anàlisi estàtica, l'anàlisi cinètica o bé l'anàlisi termodinàmica.

### 3. 11. Depuració d'aigües fenòliques mitjançant adsorció

L'adsorbent més utilitzat en aquest cas és el carbó actiu. Poden ésser utilitzats dos tipus de carbó, en pols o granular. En el primer cas, el rendiment obtingut és petit ja que hom arriba ràpidament a l'equilibri que limita el fenomen d'adsorció. En el segon cas, el carbó granular està contingut en columnes de filtració, i la seva eficàcia és

molt elevada a causa del contacte constant amb un carbó exent de fenols.

Hom admet que el carbó actiu granular pot contenir un 10-12% del seu pes en fenols. L'eliminació d'aquests fenols i la regeneració del carbó actiu pot ésser duta a terme mitjançant dissolucions de NaOH a concentracions no superiors al 50%. També podem utilitzar per a la regeneració diferents dissolvents, com el metanol per exemple, i procedir després a una destil·lació. Una altra forma de regeneració del carbó és la piròlisi a 900°C.

Un altre tipus d'adsorbent utilitzat actualment en l'eliminació de fenols d'aigües residuals són els polímers XAD; de fet, són l'esquelet de resines bescanviadores de tipus bàsic fort.

Els polímers XAD adsorbeixen el fenol mitjançant un procés físic.

Els fenols tenen una solubilitat limitada en l'aigua a temperatura ambient. Per tant presenten una gran afinitat amb la superfície hidrofòbica dels polímers. Per a regenerar aquests tipus de polímers és necessària la utilització de dissolvents que tinguin forces d'atracció més grans que els polímers XAD envers els fenols. Els dissolvents més utilitzats són el metanol i l'acetona. També podem emprar-hi dissolucions de NaOH.

Com que els compostos fenòlics són àcids dèbils, l'adsorció en els porus dels polímers adsorbents és afectada pel pH de la dissolució. L'adsorció és bona en dissolucions àcides amb fenols, i disminueix quan la dissolució és neutra o lleugerament bàsica. Un altre factor important per al bon comportament d'aquests polímers és que en les dissolucions no hi hagi quantitats importants d'electròlits.

#### 4. ESTUDI COMPARATIU DE DIFERENTS ADSORBENTS

##### 4. 1. *Relació d'adsorbents estudiats*

Ha estat estudiat experimentalment el comportament dels adsorbents comercials següents:

- Amberlita XAD-2.
- Amberlita XAD-4.
- Amberlita XAD-7.
- Amberlita XAD-8.
- Carbó actiu granular.
- Amberlita IRA-93.
- Amberlita IRA-400.
- Amberlita IRA-900.
- Interanió FP.

#### 4. 2. Condicions d'operació en les columnes

El dispositiu utilitzat consisteix en una simple bureta, en la part inferior de la qual hom col·loca llana de vidre o cotó fluix per tal de retenir l'adsorbent (fig. 1). El diàmetre intern d'aquesta bureta, que és la columna cromatogràfica, és d'uns 13 mm, valor que és unes 20 vegades més gran que el diàmetre efectiu de la partícula d'adsorbent utilitzada.

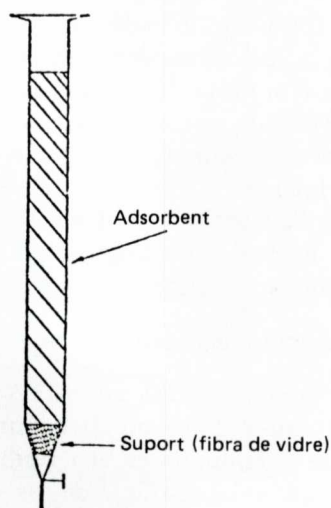


Fig. 1. Tipus de columna.

Per tal de reblir les diferents columnes, hom col·loca dins la columna la resina o adsorbent humits, ja que el material sec (20 g) adsorbeix una gran quantitat d'aigua i s'infla considerablement, amb el perill d'arribar a trencar el vidre de les columnes. A més, hom ha realitzat un rentatge en contracorrent per tal de dur a terme una classificació hidràulica de les partícules, bo i eliminant alhora les més fines.

La quantitat de dissolvent a emprar depèn de la quantitat d'ions a eliminar i de la capacitat de cada adsorbent, però acostuma a ésser de l'ordre dels 30 ml.

En l'estudi analític d'aquest adsorbent hom sol treballar a una velocitat de flux de 100 a 150 ml/h per cada ml d'adsorbent; això correspon a un flux de:

$$0.017 + 0.025 \text{ ml aigua residual/min/ml d'adsorbent}$$

La temperatura de treball ha estat mantinguda sempre als volts dels 15°C.



Respecte al regenerant, cal comentar que, en general, la quantitat de regenerant i el temps de regeneració augmenten a mesura que s'incrementa la dimensió de les partícules. D'altra banda, ha estat comprovat que una concentració moderada de regenerant és més efectiva que no pas una d'elevada. Al capdavall, hom recomana la utilització de dissolucions de l'ordre de 3 al 8% d'hidròxid de sodi. El flux recomanat és:

$$0.05 - 0.2 \text{ ml regenerant/min/ml llit}$$

Per tal de preparar inicialment les resines i tenir-les en una forma iònica adequada, cal rentar-les amb una dissolució d'hidròxid de sodi al 7%. Després d'aquesta preparació inicial, cal dur a terme un rentatge amb aigua destil·lada per tal d'eliminar les restes de dissolució regenerant que no ha reaccionat, i fins que el líquid de sortida de la columna presenti un pH neutre.

Després de l'adsorció, també cal dur a terme una regeneració de la columna, per la qual cosa hom afegeix solució d'hidròxid de sodi al 7%, de guisa que la velocitat de pas del regenerant és la següent:

$$0.056 \text{ ml solució regeneradora o aigua de rentats/min/ml adsorbent}$$

També, i com en el cas anterior, després de la regeneració de la columna hom duu a terme un altre rentat, amb aigua destil·lada, tant si el rebliment de la columna és una resina de bescanvi iònic com si és un polímer adsorbent o bé es tracta de carbó actiu.

Finalment, cal indicar que la determinació de fenols en les aigües residuals després de passar-los a través de les columnes cromatogràfiques s'ha dut a terme mitjançant el mètode colorimètric de la 4-nitroanilina que se troba ampliament descrit en la bibliografia (16).

#### 4. 3. Resultats experimentals

Els resultats obtinguts es troben reunits a les figures 2 i 3 on hom representa, respectivament, el rendiment obtingut en la captació de fenols, en funció del volum d'aigua residual que passa per la columna (fig. 2); o bé la quantitat de fenol retingut per unitat de volum d'adsorbent utilitzat en funció del temps de pas de les aigües residuals a través dels adsorbents emprats (fig. 3).

#### 4. 4. Interpretació dels resultats experimentals

Els gràfics del tipus dels representats a la figura 2, permeten veure que en el primer moment de l'adsorció, o sigui en la primera presa de

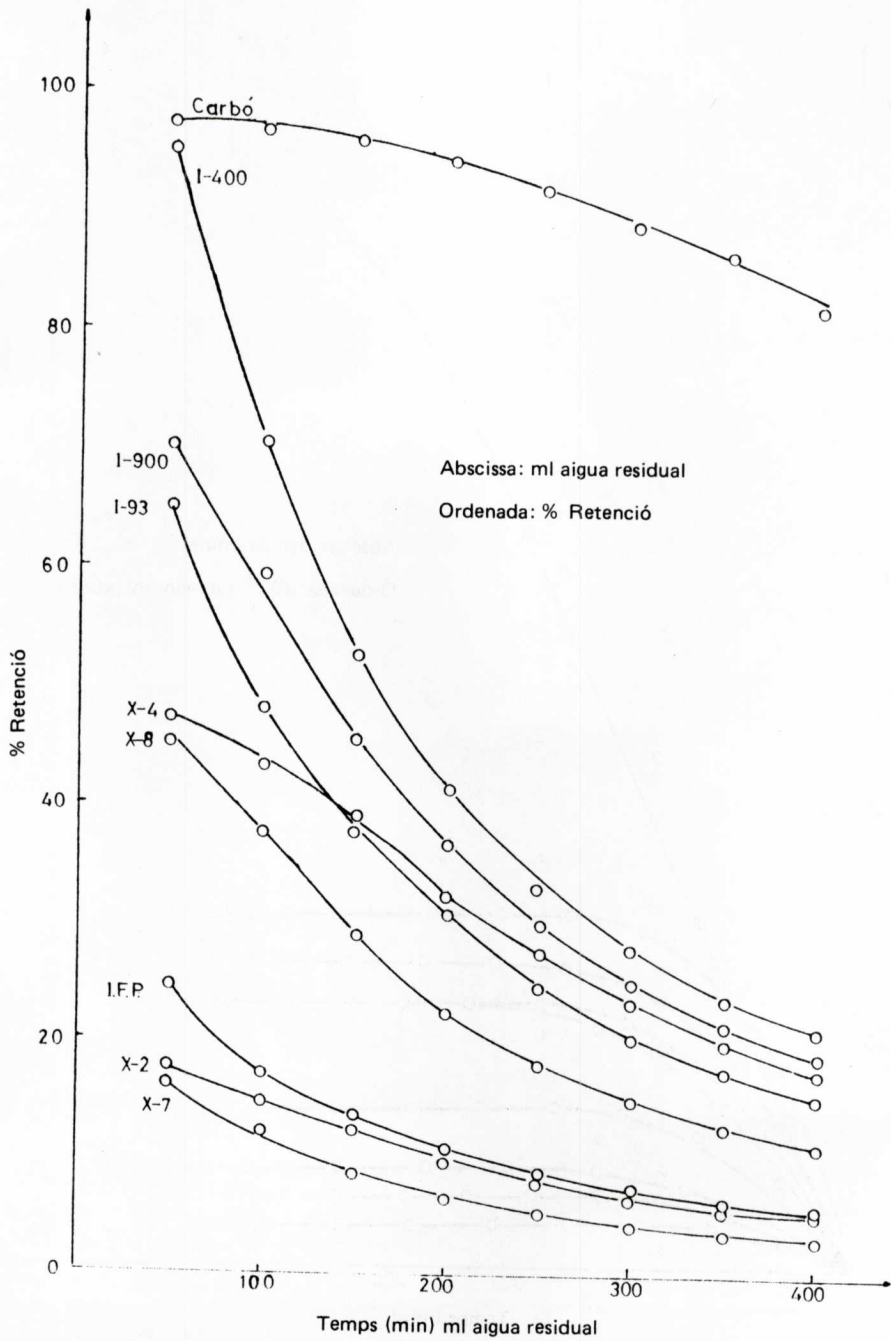


Fig. 2. % retenció versus ml d'aigua residual.

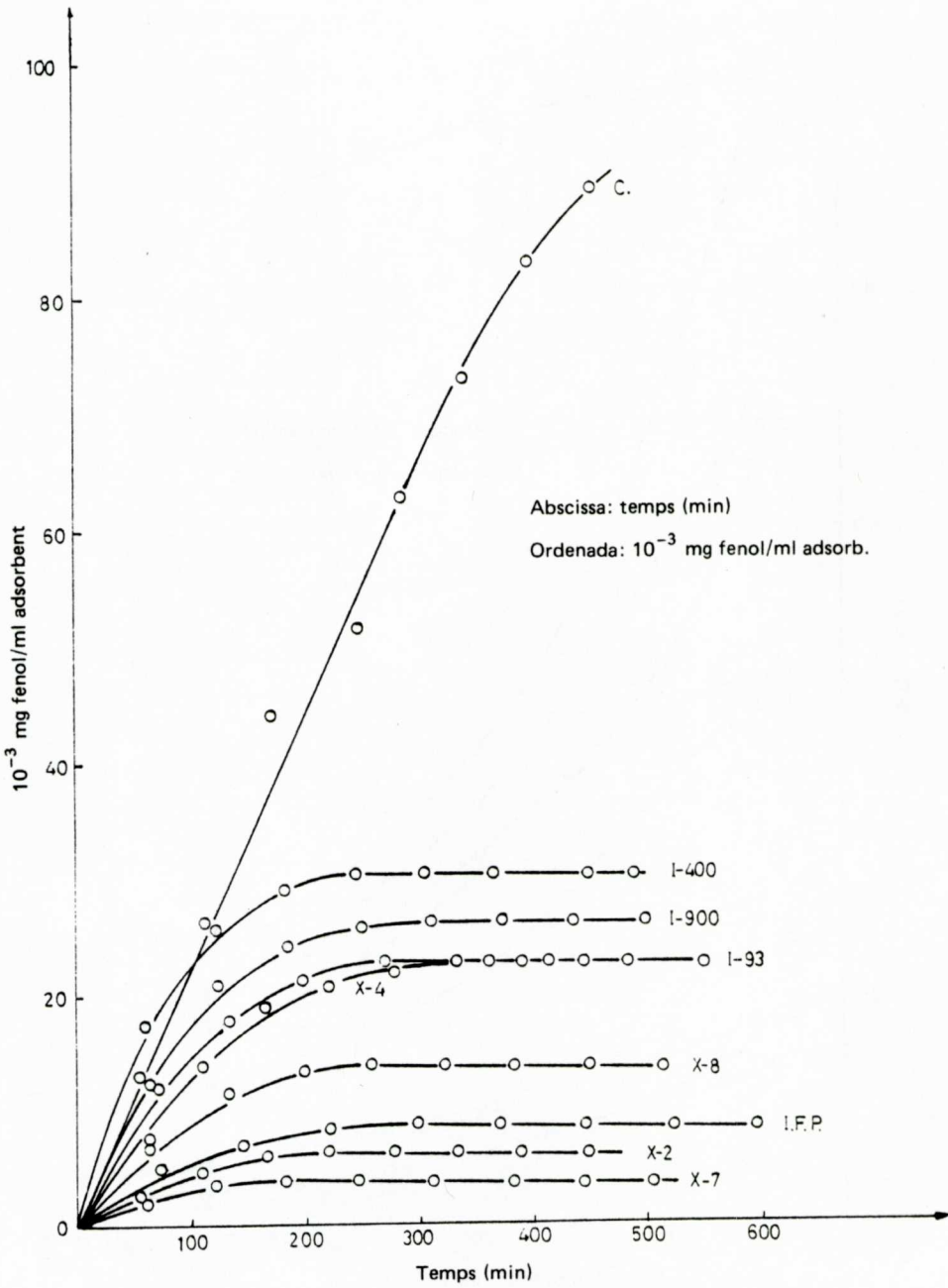


Fig. 3.  $10^{-3}$  mg fenol/ml adsorbent versus temps (min).



mostres, el carbó actiu i la IRA-400 donen rendiments de retenció elevats i molt semblants, mentre que els altres adsorbents no assoleixen els rendiments d'aquests dos. A mesura que passa l'aigua, el rendiment del carbó actiu es manté a valors elevats; el de la IRA-400, en canvi, presenta una disminució sobtada i ràpida en augmentar el volum d'aigua residual que ha circulat.

També podem observar que les resines de bescanvi Amberlita IRA, al començament de l'adsorció tenen un rendiment acceptable, que es redueix sobtadament quan augmenta el pas d'aigües residuals a través d'elles. Mentre que els polímers XAD i la resina Interanió FP donen un rendiment molt baix, que no presenta la reducció esmentada.

De l'altre tipus de gràfic (fig. 3) es desprèn que la quantitat de fenols retinguts pel carbó actiu té una pujada ràpida i no arriba a assolir la saturació, mentre que els altres adsorbents utilitzats tenen una pujada més lenta i se saturen ràpidament, i arriben al punt de ruptura quan encara el fenol no ha assolit l'equilibri de saturació.

En aquesta gràfica hom pot observar també que les resines de bescanvi, excepte la Interanió FP, presenten un punt de ruptura molt més tardà que els polímers adsorbents, encara que l'adsorció produïda per elles no presenta les quantitats que hom assoleix amb el carbó.

De tot això, podem fer les deduccions següents: Les aigües residuals tractades tenen no només fenol sinó també altres compostos com sucres, quitrans, etc. Aquests productes poden saturar els altres adsorbents, bo i reduint-ne l'efectivitat; això no passa amb el carbó actiu, i podem atribuir, potser, aquest diferent comportament a la selectivitat amb què aquest actua envers aquests compostos. L'aplicació dels altres adsorbents, que no presenten aquesta selectivitat, és doncs, limitada en el tractament d'aquest tipus d'aigües.

Una altra qüestió pot ésser que el carbó actiu presenti més afinitat respecte als fenols i als seus derivats que les altres resines i adsorbents, per la qual cosa el seu rendiment en el tractament d'aigües fenòliques fóra molt més gran.

El comportament observat podria ésser característic només de les aigües residuals tractades en aquest treball o bé presentar-se de manera general en el tractament de qualsevol tipus d'aigües fenòliques. Evidentment, el tipus d'aigües estudiat influeix sobre el valor del rendiment, però, havent tingut en compte i estudiat altres treballs experimentals duts a terme anteriorment, podem afirmar que el carbó actiu és, en general, l'adsorbent més eficaç quan hom tracta aigües amb baixes concentracions de fenols, encara que, com hem dit, la composició de les aigües influeix sobre l'eficàcia.

Per tant, d'aquesta primera part del treball hom pot deduir que el millor adsorbent entre els estudiats per a l'eliminació de fenols en el

tractament d'aigües residuals és el carbó actiu, d'acord amb els criteris de selecció següents:

- a) Major capacitat de retenció de fenols.
- b) Major velocitat en la pujada de la corba de captació.
- c) Major temps d'aprofitament de l'adsorbent, (temps d'operació).
- d) Menor perill d'arribar a saturació immediata, i
- e) Menor volum mort o sense utilitzar a l'hora d'una adsorció en continu, basada en un cicle d'adsorció-regeneració.

## 5. ESTUDI DE LES CONDICIONS ÒPTIMES D'ADSORCIÓ DEL FENOL SOBRE CARBÓ ACTIU

Per tal d'establir les condicions òptimes d'adsorció dels fenols sobre el carbó actiu hom ha estudiat: a) la influència del flux de les aigües residuals sobre l'eficàcia de l'adsorció, b) la repetitivitat dels resultats després de diversos cicles d'adsorció-regeneració-reatge i c) la influència de les dimensions de la columna i de la quantitat total d'adsorbent.

### 5. 1. *Influència del flux de les aigües residuals en l'eficàcia de l'adsorció*

Per a estudiar la influència de la velocitat de circulació de l'aigua sobre la capacitat d'adsorció del carbó actiu, foren instal·lades cinc columnes, i hom dugué a terme l'estudi experimental en les condicions esmentades ja en el capítol anterior.

Les cinc columnes contenen el mateix pes d'adsorbent (20 g). Els fluxos estudiats foren els següents:

- 0.0115 ml aigua residual/min/ml adsorbent, columna C-1
- 0.0167 ml aigua residual/min/ml adsorbent, columna C-2
- 0.0187 ml aigua residual/min/ml adsorbent, columna C-3
- 0.0243 ml aigua residual/min/ml adsorbent, columna C-4
- 0.0312 ml aigua residual/min/ml adsorbent, columna C-5

Aquests valors van, doncs, des de 70 ml/h a 190 ml/h per 100 ml d'adsorbent. Ha estat escollit aquest interval perquè així la velocitat es troba sempre dins l'interval que sembla més adequat per a una bona adsorció.

El gràfic 4 mostra el rendiment obtingut en la captació de fenols, en funció del volum d'aigües residuals tractat, per a les diverses columnes. D'ell podem deduir que, en augmentar la velocitat de pas a través de les columnes, el rendiment d'aquestes disminueix. També hom pot observar que, quan la velocitat de pas és petita, el rendiment de la captació de fenols experimenta una caiguda sobtada a partir d'un volum

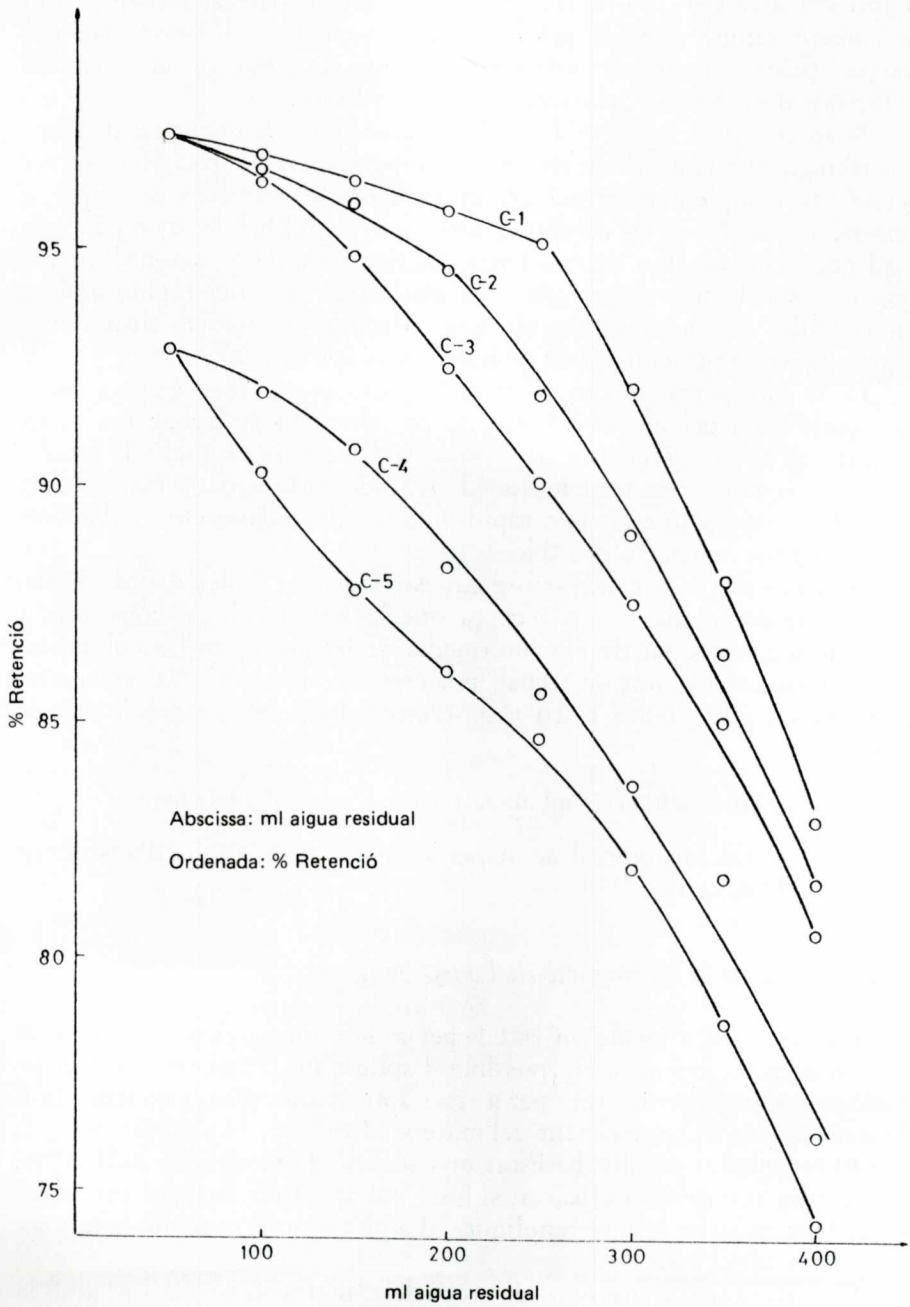


Fig. 4. % retenció versus ml d'aigua residual.



d'aproximadament 250 ml d'aigua residual eluïda per l'adsorbent. Hom pot veure també que els primers punts, quan les velocitats són més baixes, pràcticament coincideixen; això mateix s'esdevé en el cas de velocitats més elevades, però a rendiments inferiors.

Si analitzem la fig. 5, en la qual és representada la quantitat d'adsorbat retingut per l'adsorbent davant el temps d'operació, podem observar un efecte complementari del vist en la figura anterior. És a dir que, a una major velocitat, les columnes arriben a l'equilibri de saturació més tard que si la velocitat és més lenta. La figura també fa patent l'interès que un adsorbent presenti una línia d'adsorció com més ràpida millor: en treballar a velocitat més elevada, el temps d'operació disminueix (vegeu figura) i per tant la instal·lació és més aprofitada.

De la interpretació d'aquestes dades hom pot arribar a una solució de compromís pel que fa a l'interval de velocitats de treball tenint en compte els factors següents: a) màxim rendiment de captació de fenols, b) arribada com més tard millor al punt de saturació de l'adsorbent, c) temps d'operació com més ràpid millor, i d) "*volum mort*" d'adsorbent tan petit com sigui possible.

A partir de la consideració d'aquests factors i de les dades experimentals ja estudiades, hom accepta que la millor solució consisteix a adoptar una velocitat de pas intermèdia de les aigües en las columnes. En aquest cas el límit de treball pot ésser fixat dins els valors corresponents a les columnes C-2 i C-3. L'interval de velocitats adoptat és doncs:

$$0,0167 - 0,0187 \text{ ml aigua residual/min/ml adsorbent}$$

Això indica un interval de velocitats per a cada 100 ml d'adsorbent de 100 - 112,5 ml/h.

## 5. 2. Estudi de la regeneració de l'adsorbent

Ha estat dut a terme un estudi per a determinar el procés adequat de regeneració, veient si era possible d'aplicar un cicle adsorció-regeneració-rentatge repetitiu, apte per a ésser aplicat a un procés continu amb l'aprofitament en tot moment del mateix adsorbent.

El regenerant escollit ha estat una solució d'hidròxid de sodi al 7%, per la seva economia i eficàcia; si hom vol aprofitar el fenol recuperat en la fabricació de resines fenòliques, d'aquesta manera tenim ja una solució apta per al procés.

El percentatge d'hidròxid de sodi, del 7%, fou fixat d'acord amb la informació existent per a tenir la màxima eficàcia.

La columna tractada treballa en les mateixes condicions que les

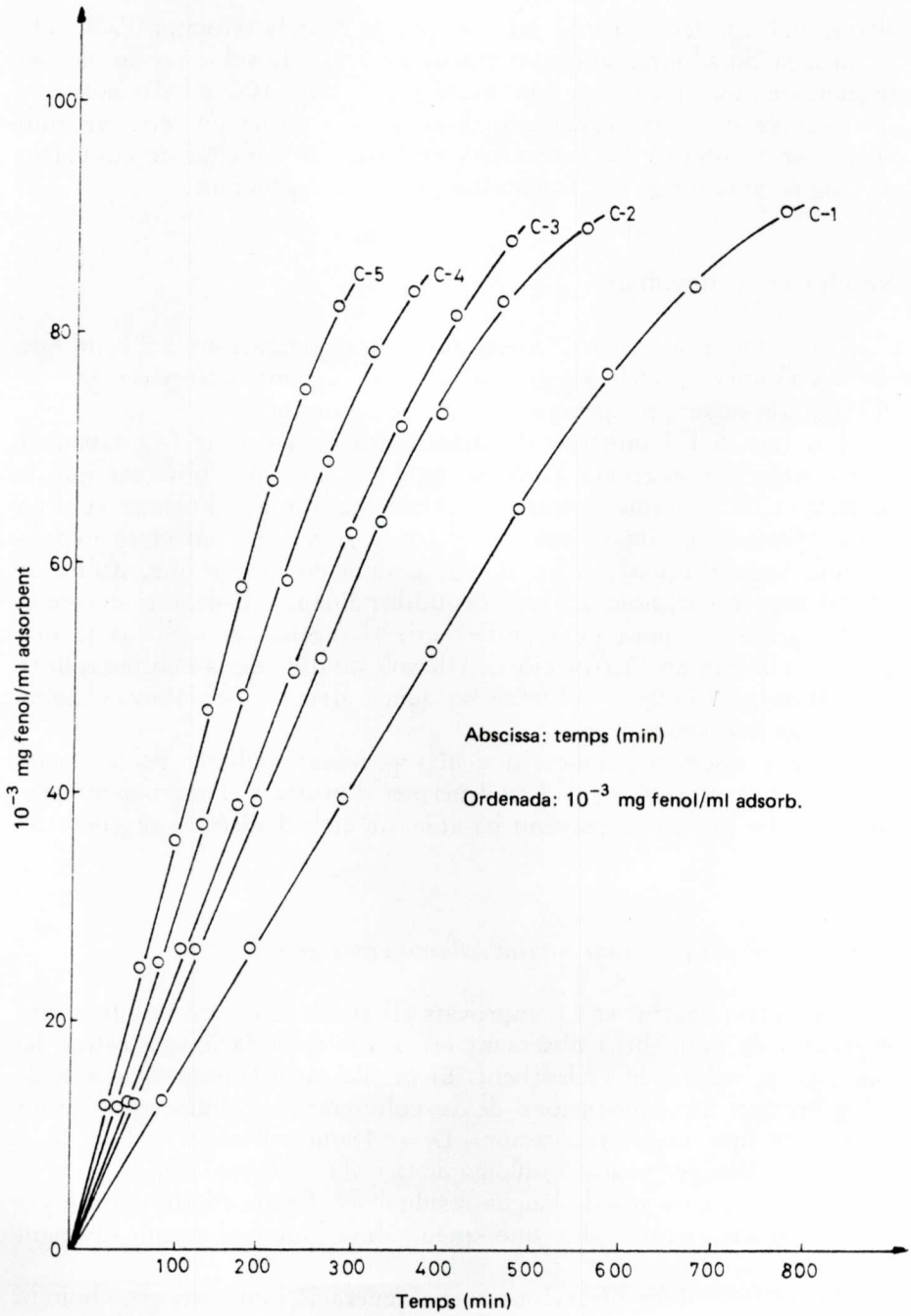


Fig. 5.  $10^{-3}$  mg fenol/ml adsorbent versus temps (min).

altres, amb un pes de carbó actiu en sec de 20 g; la velocitat d'adsorció és situada dins l'interval òptim trobat en 5.1., i la velocitat de pas del regenerant fou fixada en 336 ml/h per a cada 100 ml d'adsorbent.

Després de cada regeneració hom duu a terme un rentatge amb aigua per a eliminar les retencions de base. La velocitat de circulació de l'aigua de rentatge fou la mateixa que la del regenerant.

### Resultats experimentals

Hom dugué a terme 3 adsorcions, 2 regeneracions i 2 rentatges de la columna. El cicle seguit fou doncs el següent: adsorció-regeneració-rentatge-adsorció-regeneració-rentatge-adsorció.

Les figs. 6 i 7 mostren els cicles d'adsorció seguits i la capacitat regenerativa del regenerant. A la figura 6 hom pot observar que la diferència de rendiment entre la primera adsorció i l'última és d'un 1,1%. Aquesta petita diferència podria atribuir-se a un error experimental; segons aquest gràfic, doncs, podem concloure que, utilitzant aquest regenerant, hom arriba a l'equilibri dinàmic d'adsorció-desorció.

La gràfica 7 posa de manifest que el regenerant utilitzat té una elevada eficàcia en l'extracció dels fenols de dins de la columna; hom pot veure també que la columna no queda afectada per la seva utilització en cap dels casos.

Podem assegurar, doncs, que el regenerant utilitzat per al carbó actiu té una eficàcia excel·lent i permet d'utilitzar el tractament proposat en un procés en continu basat en un cicle d'adsorció-regeneració-rentat.

### 5. 3. Estudi del fenomen en una columna més gran

En aquest apartat són comprovats els resultats en una columna tres vegades més gran, bo i observant les possibles variacions a causa del canvi en el volum de l'adsorbent. El pes de carbó en aquest cas és de 60 g en sec. Les dimensions de la columna són: diàmetre exterior =  $D_e = 18$  mm, diàmetre interior =  $D_i = 14$  mm, volum de carbó =  $V_c = 120$  cm<sup>3</sup>. Hom pot veure l'esquema de la instal·lació en la fig. 8.

La velocitat de pas de l'aigua residual fou fixada en 107,5 ml/h per 100 ml d'adsorbent, valor que queda dins l'interval òptim obtingut anteriorment.

Foren fetes dues adsorcions, una regeneració i un rentatge, i hom hi utilitzà el mateix regenerant i les mateixes condicions detallades en l'apartat anterior.



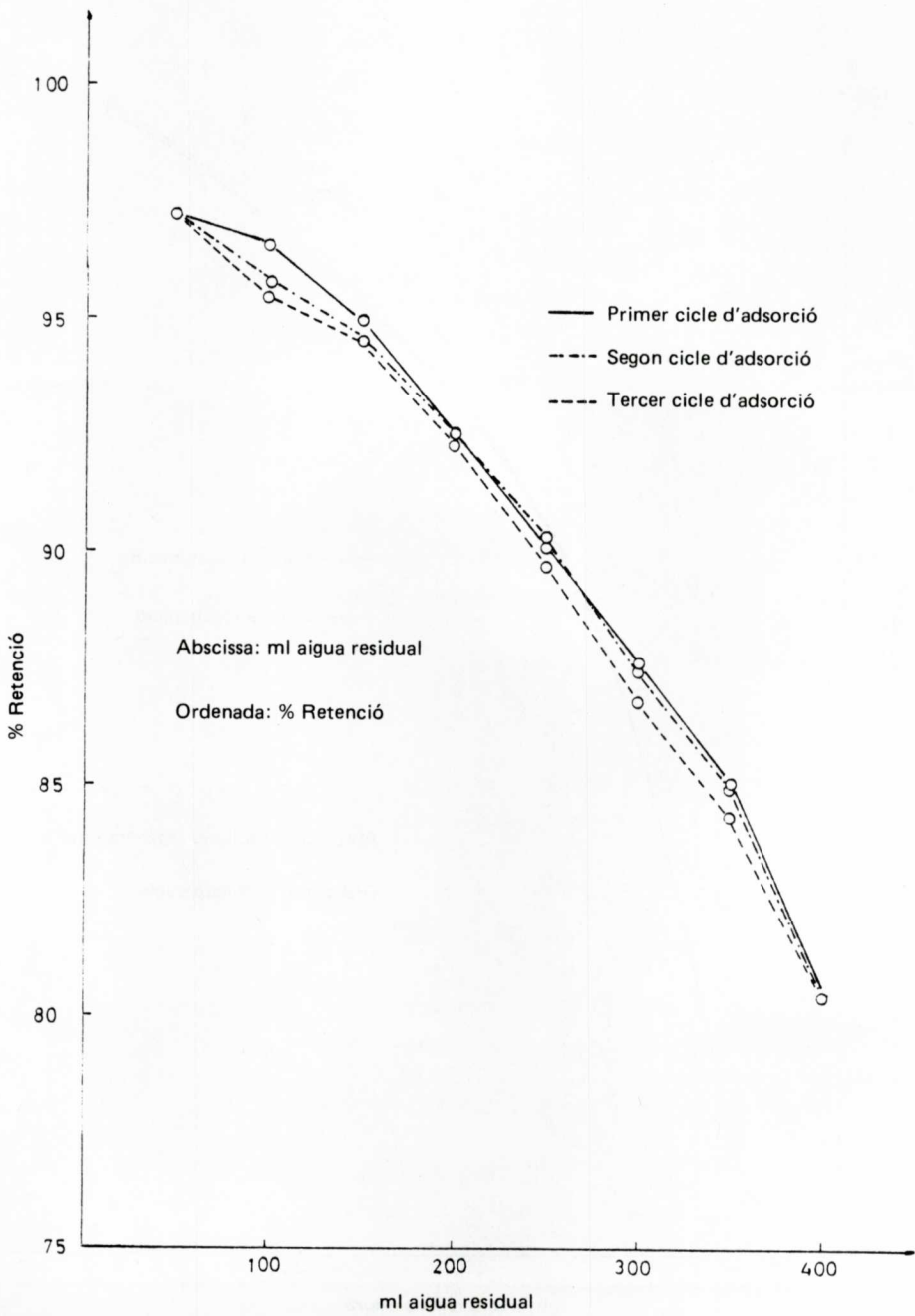


Fig. 6. % retenció versus ml d'aigua residual.

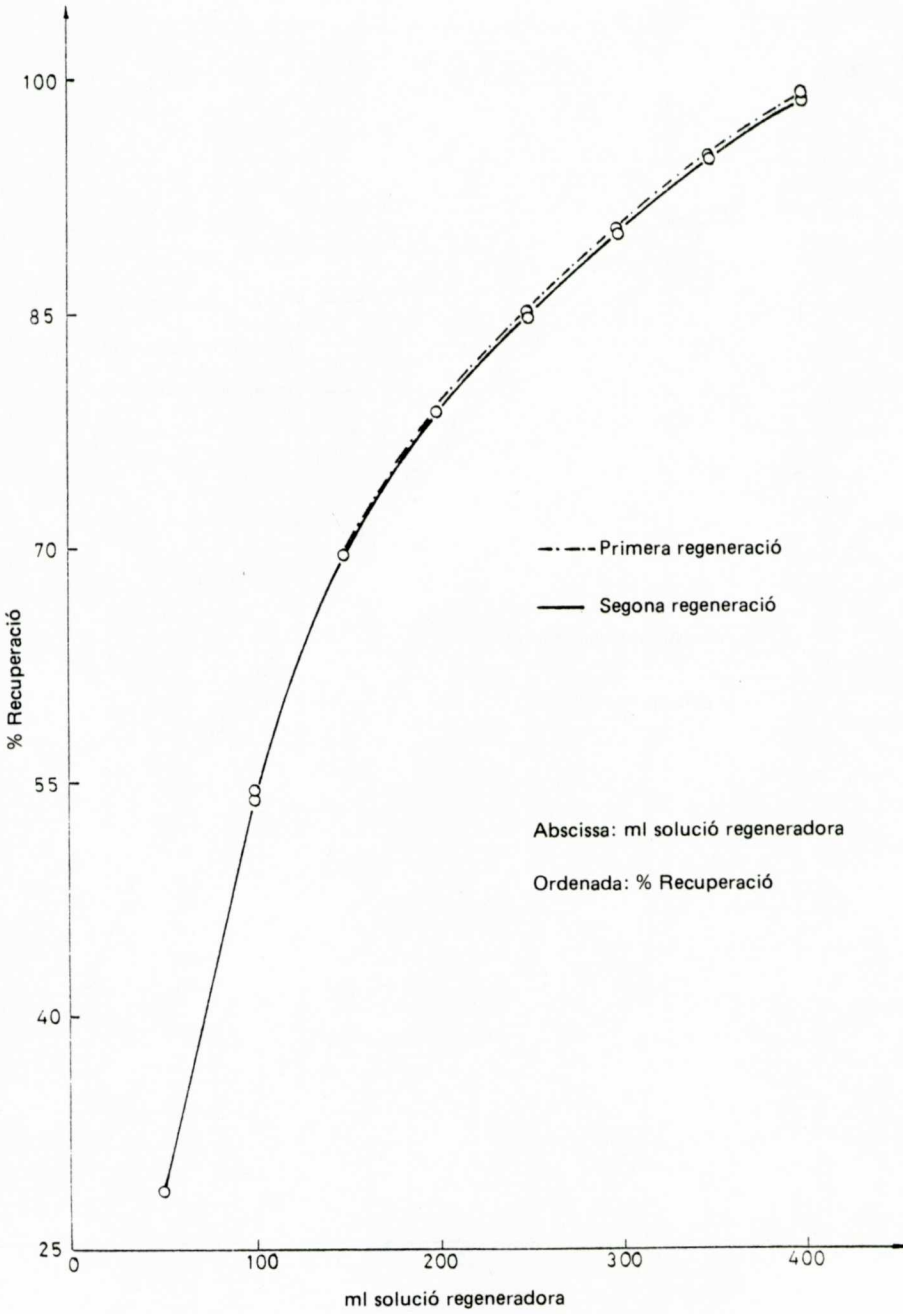


Fig. 7. % recuperació versus ml de solució regeneradora.

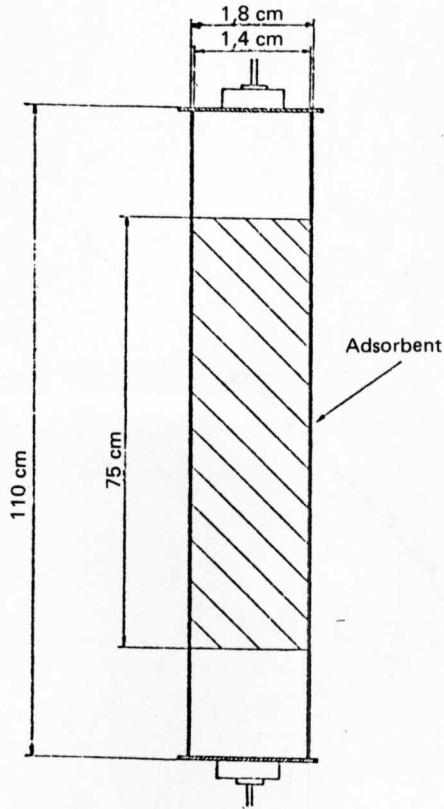


Fig. 8. Columna de 60 g de carbó actiu.

### Resultats experimentals

Hom obté les gràfiques 9, 10 i 11. La primera mostra el rendiment de captació de fenols per als cicles primer i segon, en funció del volum d'aigua residual tractat; la segona representa la quantitat de fenols retinguts per volum d'adsorbent, per als mateixos cicles, en funció del temps d'operació, i finalment la tercera mostra la variació del rendiment de recuperació de fenols pel regenerant en funció del volum d'aquest que passa per la columna.

Hom pot observar que les gràfiques donen uns resultats pràcticament iguals als obtinguts anteriorment, tant en el rendiment de captació, com en el punt de saturació, quantitat adsorbida, regeneració, etc. Podem deduir, per tant, que la variació a un volum més gran —canvi d'escala— no influeix per a res en els resultats.



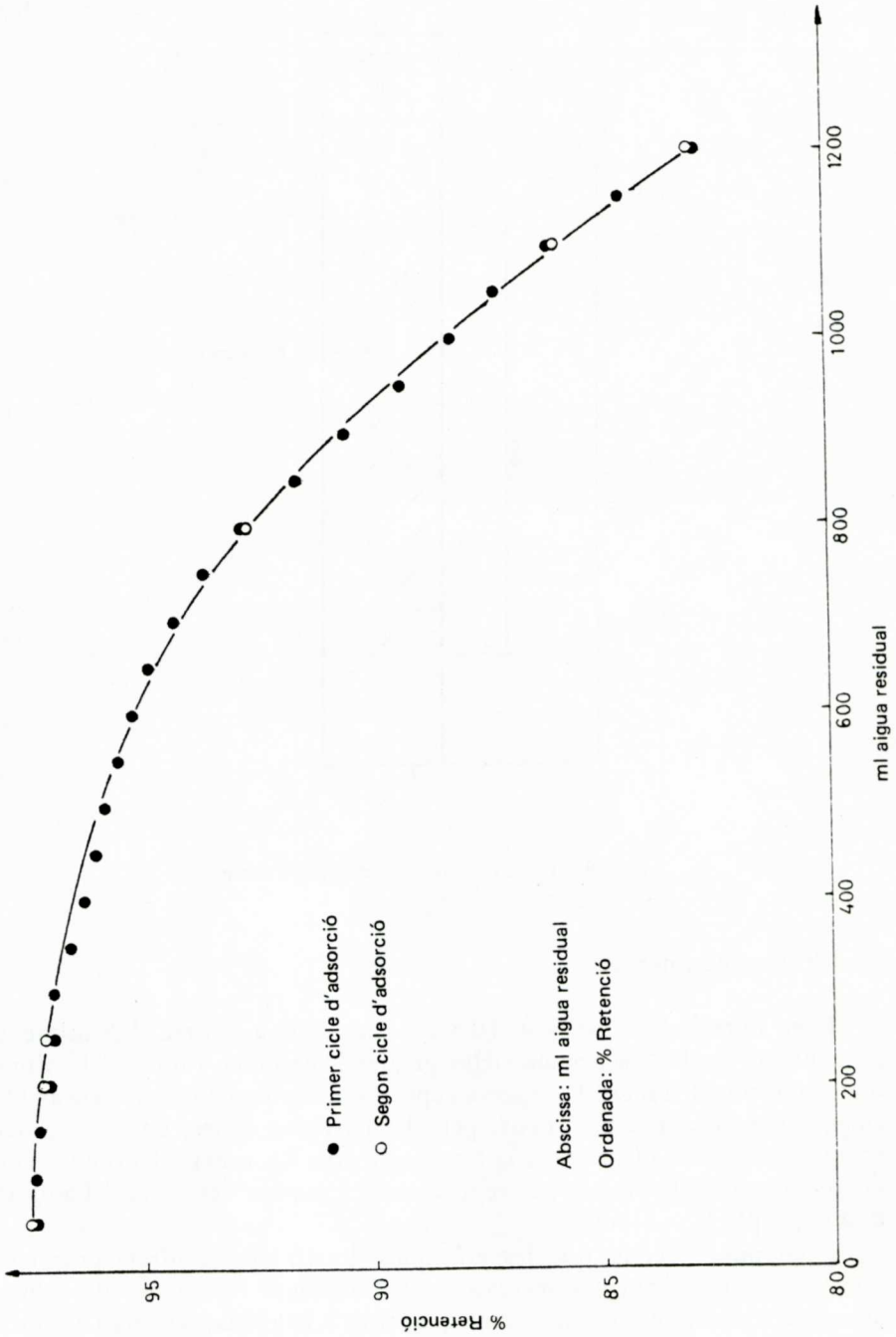


Fig. 9. % retenció versus ml d'aigua residual.

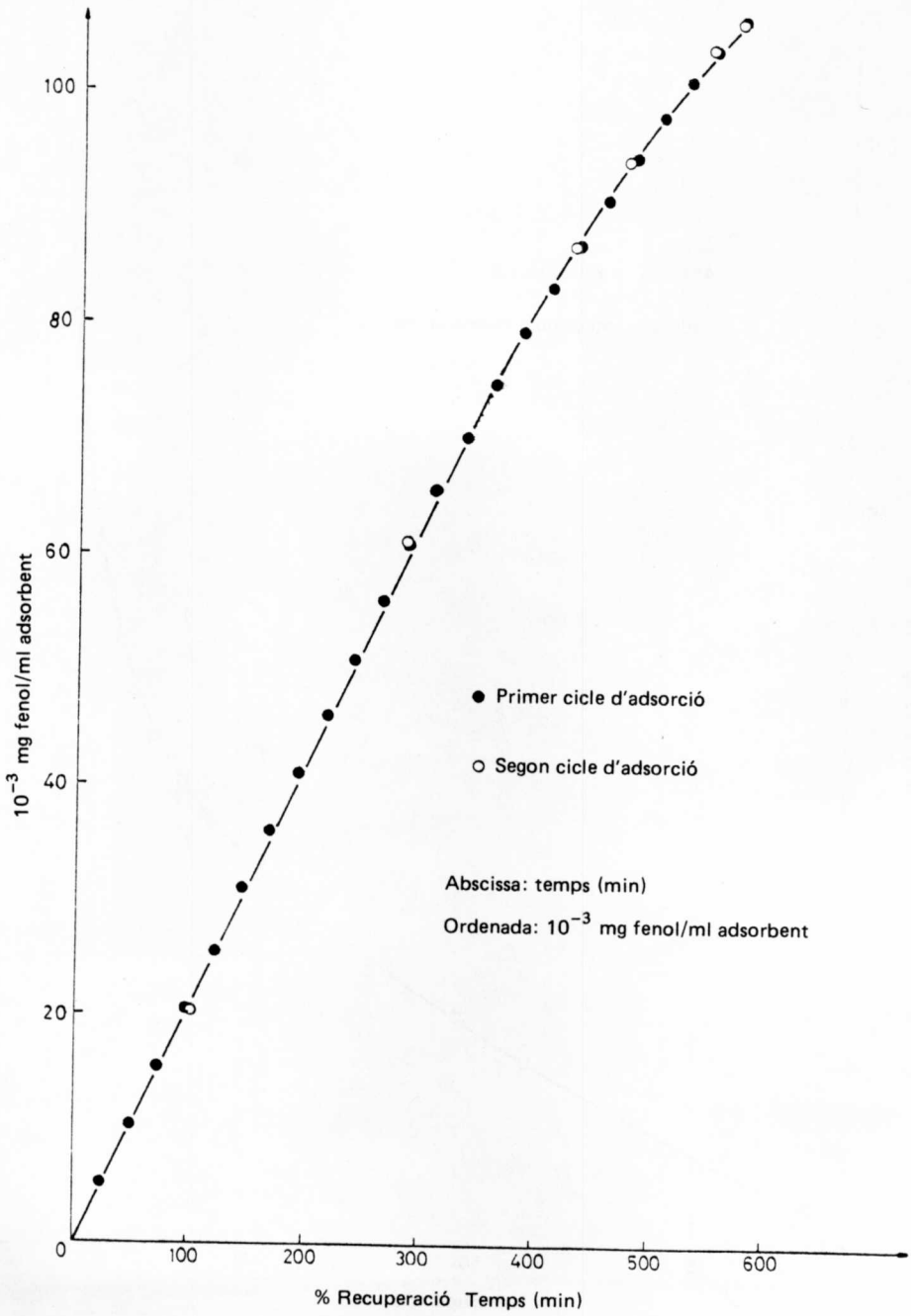


Fig. 10.  $10^{-3}$  mg fenol/ml adsorbent versus temps (min).

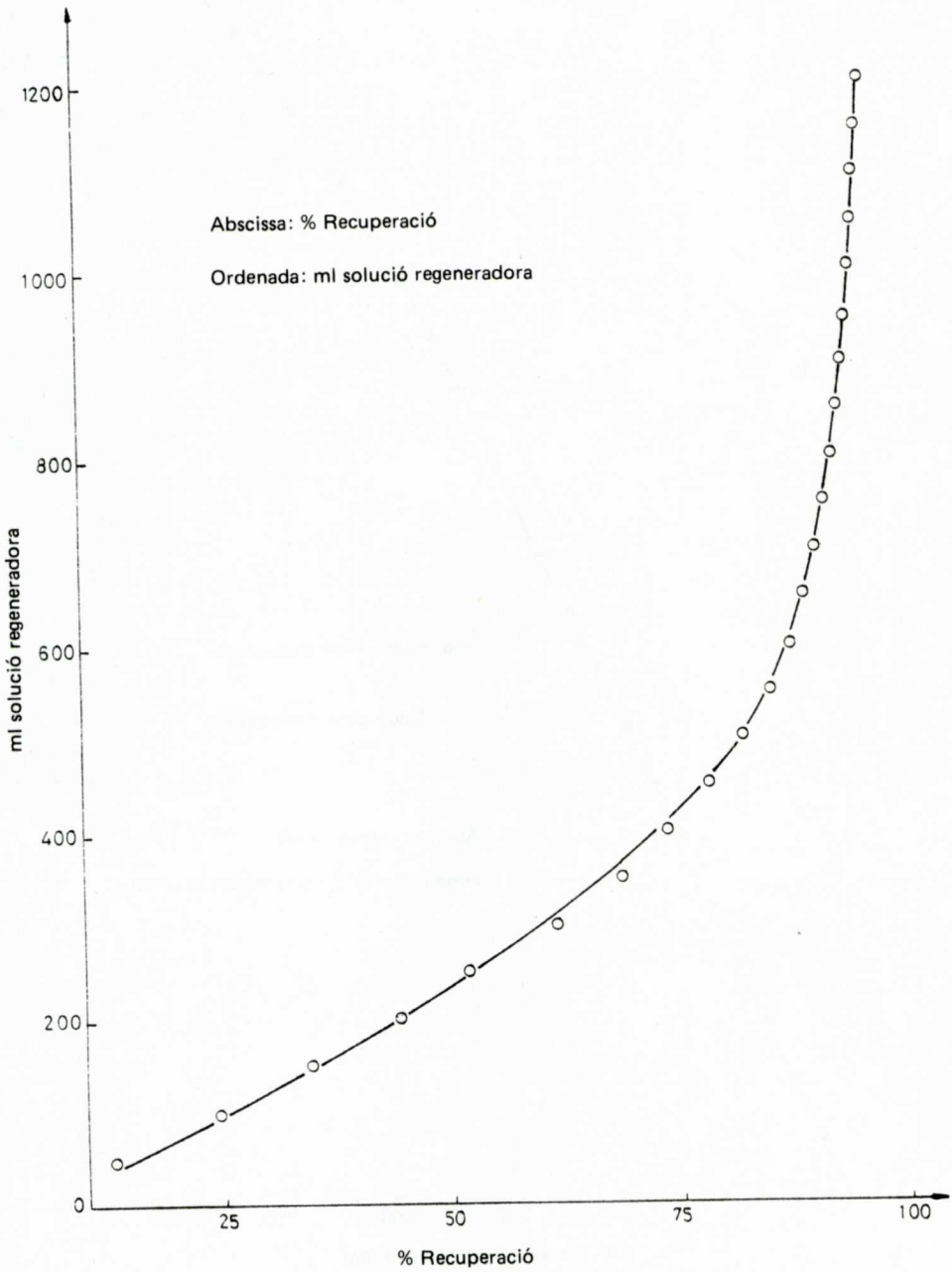


Fig. 11. Ml solució regeneradora *versus* % recuperació.

## 6. CONCLUSIONS

Aquest estudi, i els resultats en ell obtinguts, permeten d'arribar a les conclusions següents:

1. El millor tractament per a les aigües estudiades és el procés d'adsorció.

2. L'adsorbent que presenta millors resultats i condicions de treball, entre tots els estudiats, és el carbó actiu granular.

3. El bon rendiment de l'adsorbent utilitzat depèn de la velocitat de pas de les aigües residuals a través del llit fix.

4. La velocitat de flux òptima per a l'aprofitament d'una columna de carbó actiu, en el tractament de les aigües residuals estudiades, és de 100 – 112,5 ml/h per cada 100 ml d'adsorbent.

5. La regeneració de l'adsorbent mitjançant una dissolució aquosa de NaOH al 7% en pes és eficaç, i hom pot aplicar un cicle adsorció-regeneració-reatatge que permeti un tractament en continu de les esmentades aigües.

6. El cabal d'aigües a tractar no influeix en els resultats obtinguts experimentalment; aquests permeten, doncs, l'extrapolació o canvi d'escala per al càlcul d'una columna d'escala industrial.

7. Finalment, com deduïm de les gràfiques obtingudes, el rendiment mitjà de captació de fenols, assolit pel carbó actiu, pot ésser fixat en un 90%. Això vol dir, doncs, que, utilitzant aquest mètode, les concentracions de fenols en aigües residuals queden reduïdes a valors molt baixos respecte als inicials.

## 7. AGRAÏMENT

Aquest treball, dut a terme a la càtedra de Química II de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona, fou part del projecte de fi de carrera del Sr. Josep Arnaldos. Els autors expressen el seu agraïment al Dr. Lluís Eek, director del treball.



## BIBLIOGRAFIA

1. CROIX, J. M.; LABROCHE, C.; LACKME, C.; MERLEE, A. "Application of dense bed column. Treatment of sewages containing phenols by liquid-liquid extraction". Bull, Inform. Science Technology, 1973, núm. 177, 11-24.
2. BUSTOS, A. "Purificación de aguas residuales fenólicas a escala de laboratorio". Documentación e Investigación Hidrológica. Madrid 1972, núm. 14, 23-56.
3. CROOK, E. H.; McDONNELL, R. P. McNULTY, J. T. "Removal and recovery of phenols from industrial waste effluents with Amberlite XAD polymeric adsorbents". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1975. Vol 14, núm. 2, 113-118.
4. PURI, B. R.; BHARDWAJ, S. S.; KUMAR, V.; MAGAJAN, O. P. "Adsorption of phenol from aqueous solutions by carbons as influenced by surface oxygen complexes". Journal Chemical Indian Soc. 1975. Vol. 52, núm. 1, 26-29.
5. KUNIN, R. "The use of macroreticular polymeric adsorbents for the treatment of waste effluents". Soc. Plast. Eng. 1976. Vol. 22, 248-250.
6. CHANTEREAU, R. "Les eaux résiduaires phénolées". Centre Documentation Sidérurgie. 1966. Vol. 23, núm. 9, 2049-57.
7. MAYER, A. "Treatment of phenol containing effluents". Eau. 1969. núm. 6, 293-297.
8. WURN, H. J. "The treatment of phenolic wastes". Eng. Bull. Purdue Univ. 1968. Vol. 132, núm. 2, 1055-73.
9. MORENO, D. C. "Extracción de fenol en columnas; continua y a contracorriente". Revista Facultat de Ciències. 1962. Vol. 3, núm. 1, 5-59.
10. GANTER, J. "Les eaux phénolées". Informations Chimie. Nov. 1976, núm. 160, 177-184.
11. MEINCK, F.; STOOF, H.; KOHLSCHUTER, H. "Les eaux résiduaires industrielles". Ed. Masson. París 1970. 4<sup>a</sup> ed.
12. NERETNIEKS, I. "Some aspects on adsorption of organic compounds from water on activated carbon". Inst. Chem. Eng. Symp. Series. 1978, núm. 54, 49-62.
13. SUBBOTIN, A. O.; MAKSIMOVA, N. F. "Regeneration of anionexchangers used for sorption of phenol vapor". J. Appl. Chem. Dec. 1978. Vol. 51, núm. 12, 2572-76.
14. BOGDANIAK, W. "Dephenolation of industrial waste water on the macroporus adsorbent Amberlite XAD-4". Environmental Protection Engineering. 1978. Vol. 4, núm. 3, 201-209.
15. RODIER, J. "Analyse chimique et physico-chimique de l'eau". Ed. Dunot. París 1971. 4<sup>a</sup> ed.
16. DUNOT. "L'analyse de l'eau". Ed. Dunot. París 1975. Vol. 1.
17. FEBER, M. A.; EEK, L.; COUDERC, R. "Intercambiadores de iones en el laboratorio y en la industria". Ed. ANQUE. Barcelona 1968.