

Détermination de coefficient de transfert de matière en lit fluidisé

^aV. BÁLEŠ, ^bB. R. GANHO, ^bH. ANGELINO

^aDépartement de Génie Chimique,
880 37 Bratislava

^bInstitut de Génie Chimique,
310 78 Toulouse

Manuscrit reçu le 2 septembre 1974

L'adsorption de solution aqueuse sur charbon actif est exploitée souvent pour l'épuration de l'eau industrielle. Notre objectif initial du travail est de montrer comment, à partir de données — concentration d'entrée, concentration de sortie, il est possible de calculer le coefficient de transfert de matière à travers le film liquide. En particulier, nous avons montré que ce coefficient ne dépend pas de la masse de charbon utilisée, au même débit de solution, contrairement à ce que Weber et coll. suggéraient. Nous avons calculé la corrélation pour déterminer les coefficients de transfert de matière à travers le film liquide.

Adsorption of aqueous solutions on active charcoal is often used for cleaning of industrial waters. The aim of our work is to show how it is possible, using input and output concentrations, the calculation of the coefficient of transfer of water through a liquid film. We have shown that this coefficient does not depend on the amount of the charcoal used at constant flow of the solution, which is thus contradicting the assumptions made by Weber et al. We have calculated a correlation for determining the coefficients of transfer of water through a liquid film.

Processus de cinétique physique de l'adsorption

Les lois cinétiques de processus d'adsorption en général ont été décrites dans des travaux généraux [1]. Nous voudrions préciser deux processus principaux qui interviennent dans notre cas, l'adsorption de la phase liquide sur charbon actif en lit fluidisé [2].

Si nous supposons que la dispersion axiale est négligeable, nous pouvons constater que deux processus physiques différents sont mis en jeu, la diffusion externe et la diffusion interne.

Diffusion externe

La diffusion externe contrôle le passage de la molécule au sein de la phase liquide au voisinage immédiat de la surface solide ou à l'entrée macropore. Le flux de matière résultant de ce processus est généralement exprimé par la relation

$$\frac{dq}{d\tau} = k_F a_v \frac{\varepsilon}{\rho_b} (C - C_i) \quad (1)$$

où k_F = le coefficient de transfert de matière à travers la couche liquide qui entoure la particule [cm s^{-1}],

q = la concentration locale dans la phase solide, qui est en équilibre avec la concentration dans la phase liquide C_i , $\frac{\text{g de soluté}}{\text{g de solide sec}}$,

a_v = aire d'échange de matière entre le fluide et les particules par unité de volume de lit [$\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$],

ρ_b = masse volumique apparente du lit d'adsorbent [g cm^{-3}],

ε = porosité du lit,

C_i = la concentration au voisinage de la surface solide est supposée en équilibre avec celle de la substance adsorbée dans le charbon actif [g l^{-1}].

Si

$$a_P = \frac{a_v}{\rho_b}, \quad (2)$$

$$\frac{dq}{d\tau} = k_F a_P \varepsilon (C - C_i) = \frac{k'_F \varepsilon}{\rho_P (1 - \varepsilon)} (C - C_i), \quad (3)$$

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{k'_F \varepsilon}{\rho_b} (C - C_i), \quad (4)$$

parce que

$$k'_F = k_F \rho_P a_P (1 - \varepsilon). \quad (5)$$

a_P = aire d'échange entre le fluide et les particules par unité de poids de charbon sec [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$],

k'_F = coefficient de transfert de matière [s^{-1}],

ρ_P = masse volumique apparente des particules dans l'aire [g cm^{-3}].

Diffusion interne

La diffusion interne concerne tout transfert de matière à l'intérieur de la surface géométrique externe d'un granule [3].

Dans le cas d'une particule sphérique homogène pour la diffusion interne on peut écrire la loi de Fick ($D_P = \text{const}$)

$$D_P \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) = \frac{\partial q_i}{\partial \tau}. \quad (6)$$

Les solutions de cette équation sont des expressions analytiques assez complexes [4, 5]. *Gluckauf*, *Coates* [6] et *Vermeulen* [7] ont proposé des solutions approximatives.

Détermination du coefficient de transfert de matière en lit fluidisé

Nous partons de l'équation de bilan de matière et de l'équation de vitesse de diffusion. Le modèle suppose les hypothèses suivantes:

1. L'écoulement du liquide se fait suivant le modèle piston et la concentration est la même en tous points d'une même section droite.

2. La température est uniforme.

3. Le solide est parfaitement mélangé.

Étant donné la bonne agitation qui régné au sein de la couche et le bon mélange de particules qui en résulte, il paraît logique de considérer que q , la quantité adsorbée par unité de poids de solide, est uniforme au sein de la couche fluidisée. Par contre, la concentration de soluté dans la phase liquide C varie tout le long de la colonne.

Si on néglige la diffusion axiale, le bilan de matière sur un élément infinitésimal de lit fluidisé, d'hauteur dl , s'écrit

$$F C(l, \tau) d\tau - F C(l + dl, \tau) d\tau - \rho_P(1 - \varepsilon) S dl dq = \varepsilon S dl [C(l, \tau) + d\tau - C(l, \tau)]. \quad (7)$$

Divisant l'expression (7) par $d\tau dl$, il en résulte

$$-F \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right)_{\tau} - \rho_b S \frac{dq}{d\tau} = \varepsilon S \left(\frac{\partial C}{\partial \tau} \right)_{l} \quad (8)$$

Si on néglige le terme d'accumulation du soluté dans l'espace vide du lit l'équation de bilan s'écrit

$$-\frac{F}{\rho_b S} \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right)_{\tau} = \frac{dq}{d\tau} \quad (9)$$

où, si on préfère faire intervenir la masse volumique apparente de particules dans l'aire, ρ_P

$$-\frac{F}{S} \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right)_{\tau} = (1 - \varepsilon) \rho_P \frac{dq}{d\tau}. \quad (10)$$

Si nous comparons (9) et (4)

$$-\frac{F}{S \rho_b} \left(\frac{\partial C}{\partial l} \right)_{\tau} = k'_F \frac{\varepsilon}{\rho_b} (C - C_i), \quad (11)$$

$$-\frac{F}{S \varepsilon C_0} \int_{C_0}^{C_s} \frac{dC}{C - C_i} = k'_F \int_0^L dl. \quad (12)$$

C_0 = la concentration de solution à l'entrée de la colonne [g l^{-1}],

C_s = la concentration de solution à la sortie de la colonne [g l^{-1}],

L = l'hauteur du lit [cm],

S = aire de la section droite de la colonne [cm^2].

En remarquant qu'on suppose un mélange parfait du solide, la concentration moyenne dans le solide n'est pas fonction de la position dans la colonne et que C_i est en équilibre avec q , C_i aura la même valeur en tout point de la colonne à chaque instant. La solution approximative de l'équation (12)

$$k'_F(\tau) = \frac{F}{S L \varepsilon} \ln \frac{C_0 - C_i}{C_s - C_i}. \quad (13)$$

La quantité adsorbée q sera calculée à partir d'un bilan de matière global par intégration graphique

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{F}{M} (C_0 - C_s) \quad (14)$$

et C_i est déterminé par la relation d'équilibre

$$q = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i}. \quad (15)$$

Si effectivement il existe seulement une étape de diffusion externe, le calcul de k'_F au cours d'une même expérience devrait donner des valeurs à peu près constantes.

Influences des conditions hydrodynamiques

Le coefficient de transfert de matière à travers le film liquide autour de particules dépend des conditions hydrodynamiques [8, 9]. La traduction des résultats obtenus dans le domaine du transfert de matière met généralement en oeuvre ces groupes adimensionnels, qui peuvent décrire ces phénomènes. Ce sont le nombre de N_{Re} , N_{Sc} , N_{Ar} et le nombre de Sherwood N_{Sh} .

N_{Re} = nombre de Reynolds indique l'état hydrodynamique de l'écoulement autour des particules

$$N_{Re} = \frac{d_P v \varrho_L}{\mu_L}, \quad (16)$$

N_{Sc} = nombre de Schmidt rend compte des propriétés physiques du liquide et de l'espèce diffusionnelle

$$N_{Sc} = \frac{\mu_L}{\varrho_L D_L}, \quad (17)$$

N_{Ar} = nombre de Archimedes qui ne dépend que des propriétés géométriques et physiques du système

$$N_{Ar} = \frac{d_P^3 \varrho_L (\varrho_s - \varrho_L) g}{\mu_L^2}. \quad (18)$$

Chu et coll. [10] a proposé la corrélation suivante. Il a introduit le facteur de transfert de matière j_d

$$j_d = \frac{k_F}{v} N_{Sc}^{2/3} \quad (19)$$

et le nombre de Reynolds modifié, N'_{Re}

$$N'_{Re} = \frac{d_P v}{\nu_L (1 - \varepsilon)}. \quad (20)$$

Pour les systèmes divers liquide—solide, gaz—solide en lit fixe et en lit fluidisé (le diamètre de particules plus petit que 0,1 cm), ils sont obtenus de bons résultats en portant j_d en fonction de N'_{Re} .

Pour les particules plus grandes que 0,1 cm de diamètre *Resnick et White* [11] ont proposé d'autres corrélatons, $\ln j_d$ comme fonction de $\ln(N'_{Re}/N_{Ar})$. Le terme N'_{Re}/N_{Ar} dépend de propriétés physiques et hydrodynamiques de système. Donc si nous connaissons la fonction analytique $j_d = f(N'_{Re}/N_{Ar})$, nous pouvons facilement calculer des valeurs de coefficient de transfert de matière k_F à partir de donnée hydrodynamique.

Keinath et Weber [12] ont obtenu de bons résultats à partir de cette équation pour le système charbon actif—di-*sec*-butyl-4,6-dinitrophénol.

Expériences en lit fluidisé

L'appareillage

La colonne expérimentale 8 a un diamètre de 93,5 mm. Le schéma est sur la figure 1.

Les débits de solution de phénol concentré et de l'eau adoucie ont été mesurés par les débitmètres 3, 4 et mélangés dans un mélangeur 5. Le débit de solution obtenue a été dégazé en traversant le dégazeur 6 où la solution est passée à travers les tamis très fins et après à travers les billes de verre de diamètre 0,3 cm et 20 cm d'hauteur 7. La concentration de phénol d'entrée a été entre 93—99 mg/l. L'alimentation de l'eau et de la solution est faite par gravité, ce qui a pour conséquence une très bonne stabilité des débits.

Des échantillons de solution ont été prélevés à la sortie toutes les cinq minutes jusqu' à 120 minutes. Pour obtenir des échantillons très uniformes, nous avons placé l'agitateur 9 à la sortie de la colonne, que cet agitateur n'a pas d'influence sur la couche fluidisée.

La température des expériences a été $14 \pm 1^\circ\text{C}$. L'hauteur du lit a été mesurée à l'aide d'un cathétomètre (précision $\pm 0,001$ cm).

Charbon actif utilisé

Pour les expériences nous avons utilisé le charbon actif granulé FILTRASORB 400. Dans le tableau 1 sont présentées quelques unes de ses propriétés physiques et spécifications. Les lots de charbon actif utilisé, de diamètre moyen 0,93 mm ont été obtenus par tamisage. Avant chaque expérience, nous avons lavé le charbon dans l'eau distillée et puis nous l'avons séché à la température de 120°C pendant 2 heures. Nous avons pesé la quantité nécessaire et nous en avons dégazé dans l'eau adoucie près de 90°C pendant 15 minutes. Nous en avons laissé dans l'eau à la température ambiante environ 20 heures avant l'expérience.

Solution

Pour préparation de la solution concentrée on a utilisé le phénol de la firme MERCK „Phenol zur Analyse“, Ar. 206, Merck.

La méthode d'analyse

Les échantillons ont été analysés par ultraviolette spectrophotométrie en utilisant la courbe d'étalonnage. La concentration de solution a été déterminée à partir de densité optique à maximum de longueur d'onde d'absorption (270 nm).

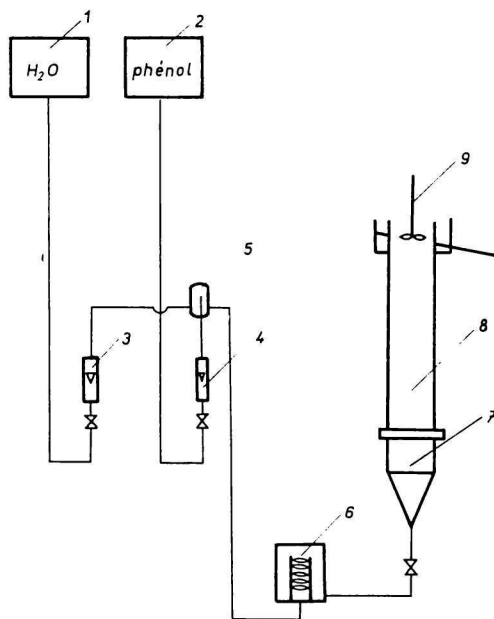


Fig. 1. Schéma d'installation.

L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été déterminée dans un erlenmeyer dans lequel une certaine quantité de charbon actif et un volume connu de solution de phénol sont agités vigoureusement. La solution restante a été analysée. La quantité de phénol adsorbé à la température 14°C a donné l'isotherme. Les résultats permettent de décrire cette isotherme par le modèle de Langmuir, c'est-à-dire à la température 14°C: $C_t = 0,0389/(1 - 0,00513 q)$. Changement de la température $\pm 1^\circ\text{C}$ a montré que cette équation est satisfaisante pour cette variation de la température.

Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré le profil de concentration de sortie de la colonne en utilisant les quantités de charbon 300, 500, 700 g. Le profil typique est sur la figure 2.

À partir de l'équation (13) nous avons calculé le coefficient de transfert de matière en supposant la diffusion externe limitante. Les valeurs obtenues ne sont pas constantes (fig. 3) cela prouve, que le mécanisme de diffusion interne intervient. Le coefficient calculé est alors un „pseudo-coefficient“ de transfert de matière à travers le film liquide. La valeur du vrai coefficient pour chaque débit peut être atteinte, en représentant k_F calculé en fonction de la concentration dans le solide q et extrapolant à $q = 0$ (dans ce cas il n'y a pas de gradient de concentration dans le solide). Les résultats pour des vitesses différentes sont représentés sur le tableau 2.

Pour vérifier si le coefficient de transfert de matière varie avec la quantité de charbon, les autres conditions restant inchangées, nous avons réalisé des expériences avec des quantités de charbon 300, 500, 700 g. Les résultats obtenus (voir tableau 2) montrent que le coefficient de transfert de matière rest pour la même vitesse constant. L'écart est faible et de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Nous remarquons également que le degré de vide pour chaque expérience effectuée pour la même vitesse est indépendant de la quantité de charbon. Les valeurs de ε sont représentées sur la figure 4 en fonction du nombre de Reynolds suivant une échelle logarithmique.

Au cours des ces séries d'expériences nous avons étudié l'influence du nombre de Reynolds sur le coefficient de transfert de matière, qui est inclus dans le nombre de Sherwood

$$N_{\text{Sh}} = \frac{k_F d_P}{D_L} \quad (21)$$

Nous avons calculé le produit $N_{\text{Sh}} N_{\text{Sc}}^{-1/3}$, qui mesure la quantité de matière transférée; nous avons ensuite tracé en coordonnées logarithmiques la variation de ce produit en fonction de N_{Re} (fig. 5). Les résultats veulent à démontrer l'indépen-

Tableau 1

Propriétés physiques et spécifications de charbon actif

Surface d'adsorption (méthode B.E.T. avec N_2) [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	1000—1200
Indice d'iode minimum [minutes]	1000
Diamètre de particules [mm]	0,93
Densité des particules (dans l'eau) [g cm^{-3}]	1,31
Aire d'échange entre le fluide et les particules par unité de poids de charbon sec [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]	71,5

Tableau 2

Les résultats des expériences

Système	C_0 [mg g ⁻¹]	Vitesse superficielle [cm s ⁻¹]	Masse de charbon sec [g]	k'_F [s ⁻¹]		N_{Re}
1	94	2,339	500	0,1279	0,835	19,06
2	97	1,664	250	0,1024	0,755	13,41
3	96,4	1,664	500	0,1063	0,745	13,41
4	96	1,664	700	0,1030	0,745	13,41
5	95	1,361	300	0,0870	0,700	10,67
6	99	1,361	500	0,0861	0,700	10,67
7	95	1,361	700	0,0855	0,700	10,67
8	93	1,166	300	0,0725	0,664	9,25
9	96	1,166	500	0,0752	0,664	9,25
10	96	1,166	700	0,0725	0,664	9,25
11	98	0,782	500	0,0428	0,594	6,46

dance de coefficient de transfert de matière vis à vis de la masse de charbon utilisée pour le même nombre de Reynolds.

Nous avons essayé de vérifier l'expression proposée par Resnick—White pour notre système.

Pour calculer le facteur du lequel intervient N_{sc} il faut déterminer le coefficient de diffusion D_L du soluté dans le solvant. Nous avons calculé D_L à partir d'équation de *Wilke—Chang* [13]

$$D_L = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(XM)^{1/2}}{\mu_L V_0^{0,6}}, \quad (22)$$

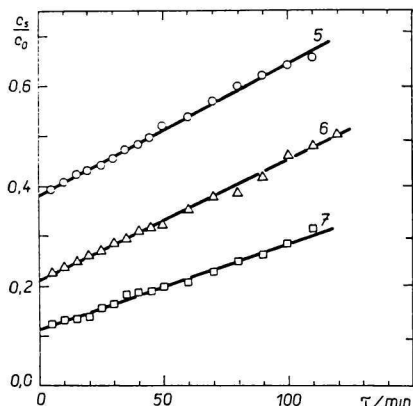


Fig. 2. Profil de la concentration de sortie divisé par la concentration d'entrée en fonction du temps.

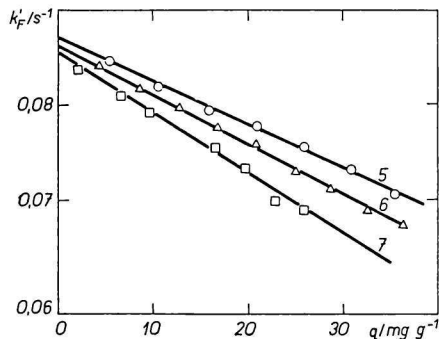


Fig. 3. Variation de coefficient de transfert de matière k'_F en fonction de q .

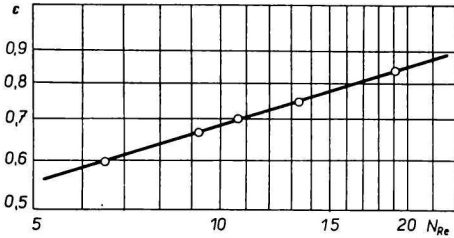


Fig. 4. Variation du degré de vide ϵ en fonction du nombre de Reynolds N_{Re} .

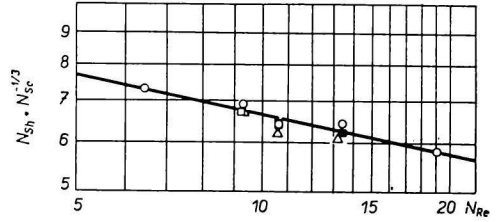


Fig. 5. Influence du nombre de Reynolds sur le coefficient de transfert de matière. ■ 250 g; □ 300 g; ○ 500 g; △ 700 g.

où D_L est le coefficient de diffusion de soluté dans le solvant ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), T — la température absolue (K), X — le paramètre d'association (pour l'eau $X = 2,6$), M — le poids moléculaire de solvant (g mol^{-1}), μ_L — la viscosité absolue de solvant [P], V_0 — le volume molal d'une molécule de soluté.

Pour le phénol dans l'eau à la température 14°C est la valeur de $D_L = 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Nous avons ensuite calculé facteur j_a et le rapport N'_{Re}/N_{Ar} . Les données sont représentées sur la figure 6. Cette corrélation on peut décrire par une équation algébrique

$$j_a = a \left(\frac{N'_{Re}}{N_{Ar}} \right)^b \quad (23)$$

où a , b sont les constantes.

Par la méthode de moindres carrés à partir de la courbe sur la figure 6 nous avons déterminé les valeurs de $a = 0,0506$ et $b = -0,624$. Donc l'équation (23) prends la forme

$$j_a = 0,0506 \left(\frac{N'_{Re}}{N_{Ar}} \right)^{-0,624} \quad (24)$$

La figure 6 montre que les points représentatifs se disposent très convenablement autour d'une droite pour la quantité de charbon 500 g. Nous avons mis aussi sur la même figure les valeurs pour une masse de charbon différente. Les résultats montrent que l'équation (24) est assez régulièrement valable pour quantités de charbon différentes dans les conditions $0,594 < \epsilon < 0,835$ et $5 < N_{Re} < 19$. L'écart entre les résultats expérimentaux et les valeurs correspondantes fournis par la relation (24) est de 3,2% en moyen et ne dépasse pas 8,3%.

Conclusion

L'objet de ce travail était de montrer comment à partir de données hydrodynamiques et physiques de système, obtenues par des expériences réalisées avec de faible quantité, il est possible de déterminer le coefficient de transfert de matière à travers le film liquide autour des particules.

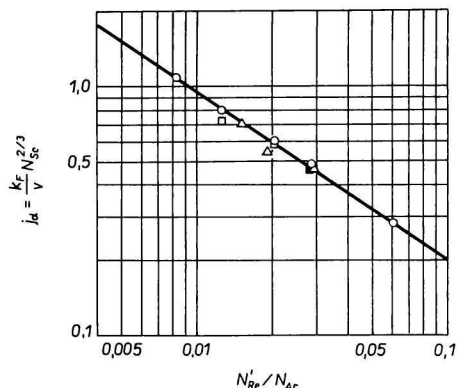


Fig. 6. Corrélation de facteur de transfert de matière j_d en fonction de rapport du nombre de Reynolds modifié et du nombre de Archimedes.

■ 250 g; □ 300 g; ○ 500 g; △ 700 g.

Les coefficients de transfert de matière ont été calculés. Nous avons montré que le coefficient ne dépend pas de la masse de charbon utilisé à la même vitesse.

Pour l'adsorption de phénol sur charbon actif en utilisant nos conditions d'expériences, nous proposons, pour calculer les coefficients de transfert de matière à travers le film liquide à partir de données hydrodynamiques et physiques la corrélation suivante

$$j_d = 0,0506 \left(\frac{N'_{Re}}{N_{Ar}} \right)^{-0,624}$$

La corrélation est valable pour quantité de charbon différente, si le degré de vide est toujours le même. Pour les vitesses données et les conditions $0,594 < \varepsilon < 0,835$ et $5 < N_{Re} < 19$.

Notation

a_p	aire d'échange entre le fluide et les particules par unité de charbon sec [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]
a_v	aire d'échange de matière entre le fluide et les particules par unité de volume de lit [$\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$]
C	concentration de phase liquide [g l^{-1}]
C_1	concentration au voisinage de la surface solide qui est en équilibre avec cette de la substance sorbée [g l^{-1}]
C_0	concentration d'entrée [g l^{-1}]
C_s	concentration de sortie [g l^{-1}]
D_p	coefficient de diffusion dans le solide [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
D_L	coefficient de diffusion de soluté dans le solvant [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
d_p	diamètre de particules [cm]
F	débit de solution [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]
g	gravité [cm s^{-2}]
j_d	facteur de transfert de matière $\frac{k_F}{v} N_S^{2/3}$

k_F	coefficient de transfert de matière à travers le film liquide [cm s ⁻¹]
k'_F	coefficient de transfert de matière à travers le film liquide [s ⁻¹]
L	hauteur du lit [cm]
M	masse de charbon [g]
$N_{Ar} = \frac{d_P^3 \varrho_L (\varrho_s - \varrho_L) g}{\mu_L^2}$	nombre de Archimedes
$N_{Re} = \frac{d_P v \varrho_L}{\mu_L}$	nombre de Reynolds
$N'_{Re} = \frac{d_P v}{\nu_L (1 - \varepsilon)}$	nombre de Reynolds modifié
$N_{Sc} = \frac{\mu_L}{\varrho_L D_L}$	nombre de Schmidt
$N_{Sh} = \frac{k_F d_P}{D_L}$	nombre de Sherwood
q	quantité de soluté sorbé dans le solide au temps [g g ⁻¹]
q_t	quantité de soluté adsorbé dans le solide à la distance du centre du granule
r	distance à partir du centre d'un granule supposé sphérique
S	aire de la section droite de la colonne [cm ²]
v	vitesse superficielle [m s ⁻¹]
ε	porosité du lit (degré de vide)
μ_L	viscosité [Poise]
ν_L	viscosité [Stokes]
ϱ_P	masse volumique apparente des particules dans l'air [g cm ⁻³]
ϱ_L	masse volumique de solution [g cm ⁻³]
ϱ_b	masse volumique apparente du lit d'adsorbent [g cm ⁻³]
τ	temps [s]

Bibliographie

1. Vermeulen, Th., *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 2, p. 148. Academic Press, New York, 1958.
2. Weber, W. J., Jr., Hopkins, Ch. B. et Bloom, R., Jr., *J. Water Pollut. Contr. Fed.* **42**, 83 (1970).
3. Laurent, A. et Bonnetain, L., *Chim. Ind.-Génie Chim.* **104**, No. 1 (1971).
4. Wicke, E., *Kolloid-Zh.* **86**, 167, 289 (1939).
5. Rosen, J. B., *J. Chem. Phys.* **20**, 387 (1952).
6. Gluckauf, E. et Coates, J. I., *J. Chem. Soc.* **1947**, 1315.
7. Vermeulen, Th., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 1664 (1953).
8. Thoenes, D. et Kramers, H., *Chem. Eng. Sci.* **8**, 271 (1958).
9. Mc Cune, L. K. et Wilhelm, R. H., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1124 (1949).
10. Chu, J. C., Kalil, J. et Wetteroth, W. A., *Chem. Eng. Progr.* **49**, 141 (1953).
11. Resnick, W. et White, R. R., *Chem. Eng. Progr.* **45**, 377 (1949).
12. Keinath, Th. M. et Weber, W. J., Jr., *J. Water Pollut. Contr. Fed.* **40**, 741 (1968).
13. Wilke, C. R. et Chang, P., *AIChE J.* **1**, 264 (1955).

Traduit par V. Báleš