UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II Scuola Politecnica e della Scienze di Base Tesi di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale



"Produzione ed utilizzo dei carboni attivi"

Relatore: Ch.mo Prof. de Gennaro Bruno Candidato : Alessio Russo matr. N 49/135

Anno accademico: 2013/2014

Obiettivi del lavoro

Excursus sulle proprietà dei carboni attivi.

Fornire un quadro generale su materie prime e metodi utilizzati per la produzione dei carboni attivi.

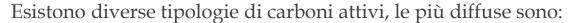
▶ Valutare i risultati ottenuti nei processi di adsorbimento su carboni attivi in diversi campi d'applicazione.

I carboni attivi

I carboni attivi sono costituiti principalmente da carbonio amorfo e presentano una superficie "sgualcita" in cui le lamine sono rotte e curvate indietro su se stesse.

Sono caratterizzati da:

- Struttura altamente porosa (micropori, mesopori, macropori);
- ➤ Superficie specifica elevata (da 500 a 2500 m²/g);
- Elevata capacità adsorbente;
- Buona resistenza meccanica.

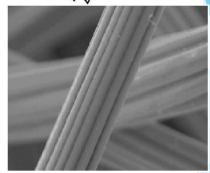


- ► **GAC** (carbone attivo granulare);
- ▶ PAC (carbone attivo in polvere);
- ► EAC (carbone attivo estruso);
- ► ACF (tessuti a base di fibre di carbonio).











L'adsorbimento

È il processo attraverso il quale i carboni attivi trattengono le molecole di un fluido tramite forze chimiche e/o fisiche. Si suddivide in:

- Adsorbimento fisico: le molecole sono trattenute sulla superficie del carbone a causa delle forze (deboli) di van der Waals scaturite dalle attrazioni intermolecolari.
- Adsorbimento chimico: le molecole reagiscono chimicamente con la superficie del carbone e vengono trattenute dai legami chimici.

La capacità massima di adsorbimento è determinata attraverso la quantità massima di liquido che può occupare i pori. Se la capacità di adsorbimento viene relazionata alla pressione (per i gas) o alla concentrazione (per i liquidi), a temperatura costante, si ottengono delle curve dette isoterme. I modelli principali di isoterme sono:

Isoterma di Langmuir:
$$\omega = \frac{\omega_{\text{max}} K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

w_{max}: quantità max di soluto adsorbibile

C: concentrazione di soluto

K: costante di equilibrio

► Isoterma di Freundlich:
$$\omega = k \cdot C^n$$
 n: funzione dell'energia di legame

$$k = aRTp/sin(np)$$

Processi di produzione

Quasi tutta la materia organica ad elevata percentuale di carbonio può essere utilizzata per la produzione di carboni attivi. Le materie prime maggiormente utilizzate sono quelle più economiche e facilmente reperibili: legno, carbone, guscio di noce di cocco, torba, lignite ed antracite. In base alla materia prima utilizzata, si ottiene un prodotto con determinate caratteristiche, idoneo per una specifica applicazione.

Materia prima	Densità (kg/L)	Struttura del CA	Applicazioni
Legno tenero	0.4 - 0.5	Molle, grande volume del poro	Adsorbimento di fase acquosa
Lignite	1.00 - 1.35	Duro, piccolo volume del poro	Trattamento acque di scarico
Guscio di noce di cocco	1.4	Duro, alta concentrazione di micropori	Adsorbimento di fase vapore
Antracite	1.5 - 1.8	Duro, volume grande del poro	Adsorbimento gas

Processi di produzione

Le materie prime sono sottoposte sostanzialmente a due processi:

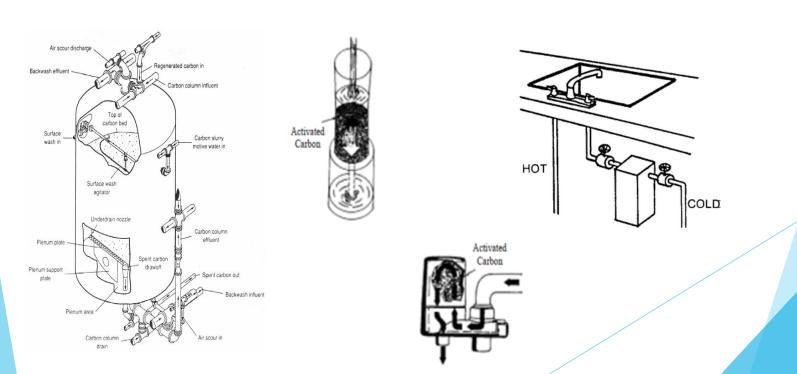
- 1. La **carbonizzazione**, cioè, un processo di pirolisi all'interno di una camera priva d'aria a cui vengono sottoposte tutte le materie prime indistintamente.
- 2. L'**attivazione** fisica o chimica che determina la superficie specifica del prodotto risultante.
- L'attivazione fisica ha luogo successivamente alla fase di carbonizzazione e consiste nell'ossidazione del residuo carbonioso (char) tramite un getto di vapore, aria o anidride carbonica, ad una temperatura di 800-1200 °C.



L'attivazione chimica avviene contemporaneamente al processo di carbonizzazione. La materia prima viene impregnata con un agente chimico e successivamente pirolizzata. Si ottiene un materiale più ricco di carbonio e con una porosità altamente sviluppata.

Potabilizzazione delle acque

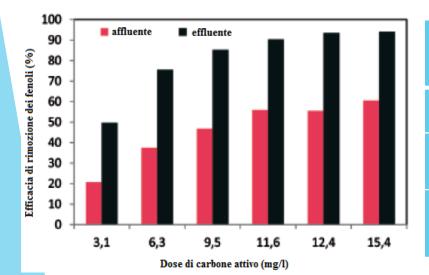
- In un impianto di potabilizzazione, la filtrazione su carboni attivi è un processo finalizzato alla rimozione di microinquinanti organici ed inorganici. Può avvenire in due modalità diverse:
 - 1. Su letto filtrante (filtro a carboni attivi);
 - 2. In sospensione, utilizzando il PAC durante un altro processo;
- Sono molto diffusi gli impianti domestici di filtrazione su carboni attivi per migliorare le proprietà organolettiche dell'acqua e per una maggiore sicurezza personale. Possono essere disposti in un determinato punto di utilizzo (POU) oppure in maniera tale da trattare tutta l'acqua domestica (POE).



Rimozione dei fenoli da un'acqua reflua

Le sperimentazioni sono state condotte su carboni attivi del tipo AKPA-22 con un'acqua di scarico avente determinate caratteristiche ed una concentrazione iniziale di fenoli di 0,54 mg/l.

- Quantità crescenti di carboni attivi, per un valore costante della concentrazione di fenoli, migliorano la rimozione di questi ultimi.
- L'efficienza di riduzione dei fenoli è più alta per l'effluente che per l'affluente e varia rispettivamente tra il 49.6-94% e il 20.7-60.6%.
- l valori di K_f e b sono più bassi per gli affluenti che per gli effluenti, e ciò indica anche una maggiore quantità di fenoli adsorbita per gli effluenti.



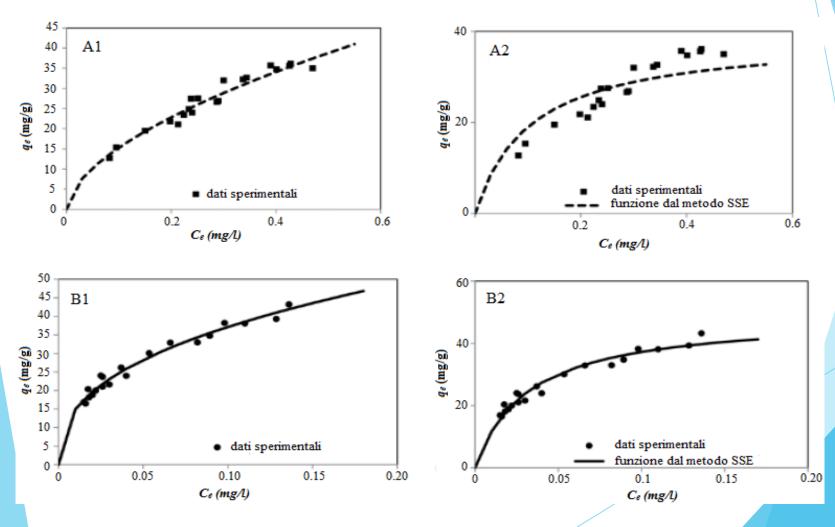
Tipologia acqua di scarico	Modello di Freundlich			Modello di Langmuir		
	K _f [(mg/g)(L/mg)n]	n	R ²	b [L/mg]	a [mg/g]	R ²
Affluente	57.9	1.73	0.95	9.5	39.00	0.90
Effluente	92.2	2.53	0.97	31.6	49.00	0.96

Rimozione dei fenoli da un'acqua reflua

Isoterme di adsorbimento dei fenoli su AKPA-22.

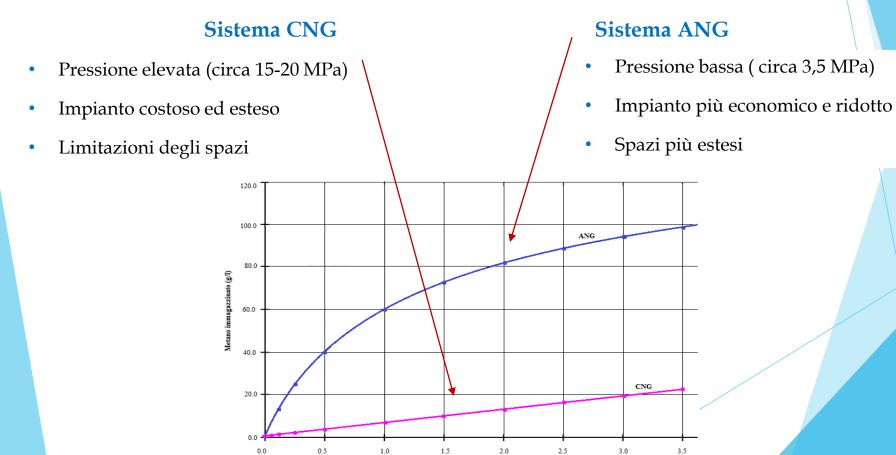
Affluente: isoterma di Freundlich (A1) e isoterma di Langmuir (A2);

Effluente: isoterma di Freundlich (B1) e isoterma di Langmuir (B2)



Lo stoccaggio di gas naturale può avvenire sostanzialmente in due maniere differenti:

- Attraverso una compressione ad alta pressione (CNG);
- Tramite adsorbimento, solitamente su carboni attivi (ANG).



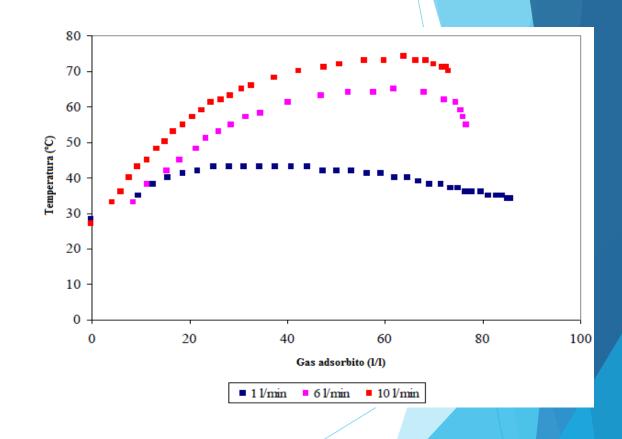
Pressione (MPa)

Gli studi sono stati condotti su di un gas metano di tipo commerciale con un grado di purezza del 99.5% e carbone attivo di tipo commerciale prodotto dal guscio di palma. Per determinare la capacità di stoccaggio del sistema ANG, la cella è stata pressurizzata a 3.5 MPa.

Materiale Dimensione		Volume	Superficie	
	particelle	micropori	specifica BET	
	(MESH)	(cm³/g)	(m²/g)	
Carbone attivo				
prodotto da guscio	99	0.214	1012.39	
di palma				

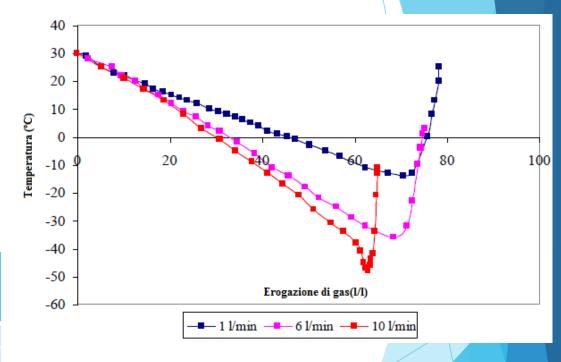
- 1. La cella ANG viene riempita a diverse portate.
- 2. Durante la fase di riempimento, viene osservato il comportamento della temperatura e la quantità di gas adsorbito.
- 3. Il sistema ANG viene depressurizzato quando la pressione raggiunge i 3,5 MPa per scaricare il gas immagazzinato.
- 4. La quantità di gas espulso viene misurata con un "Wet Test Meter" mentre la variazione di temperatura viene valutata con l'abbattimento di pressione.

- Una velocità di riempimento più bassa, quindi una minore velocità del flusso gassoso, produce una maggiore quantità di gas adsorbito nella cella ANG.
- La quantità di gas adsorbito al variare della portata è strettamente correlato al comportamento della temperatura di immagazzinamento.
- Il fatto che ci sia un maggiore incremento di temperatura all'aumentare della portata di carico, e quindi della velocità, è dovuto alla reazione esotermica di adsorbimento e alla bassa conducibilità termica dei carboni attivi, che implica una scarsa dissipazione del calore.

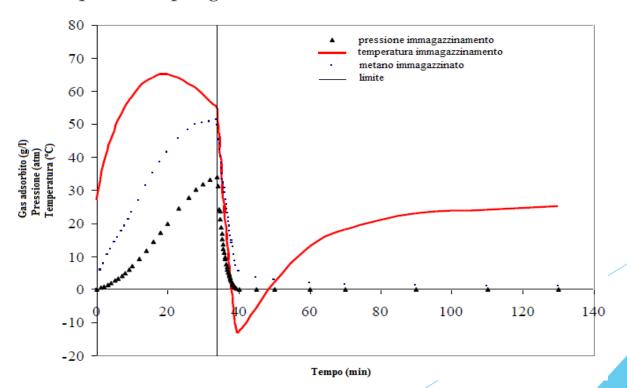


Le velocità di carico e scarico influenzano in maniera sensibile l'andamento della temperatura di stoccaggio, che, a sua volta, influisce sullo stoccaggio e sull'erogazione del gas.

Portata (I/min)	Capacità di stoccaggio (I/I)	Capacità di erogazione (I/I)	Efficienza dinamica
1.0	85.70	70.61	0.81
6.0	76.77	68.60	0.79
10.0	64.14	63.00	0.73



- Quando la cella viene riempita di metano, si verifica un significativo incremento di temperatura poiché ha luogo il processo di adsorbimento su carboni attivi.
- Quando la pressione di stoccaggio si avvicina ai 3,5 MPa, il gas adsorbito nella cella e la temperatura cominciano a diminuire.
- Al termine del processo di riempimento, la cella ANG viene svuotata: maggiore è la velocità di svuotamento, più netto è l'abbattimento di pressione e temperatura.
- Più è bassa la temperatura, più gas resta sull'adsorbente.



Conclusioni

- I carboni attivi sono tra i materiali adsorbenti maggiormente utilizzati nei processi di adsorbimento, poiché molto efficienti e relativamente economici.
- ▶ Hanno un basso costo di produzione (dipende soprattutto dal metodo di attivazione), siccome le materie prime maggiormente utilizzate sono facilmente reperibili.
- Durante il processo di adsorbimento su carboni attivi bisogna tenere sotto controllo le condizioni al contorno, poiché queste influenzano l'efficienza del processo.
- È necessario migliorare e sviluppare tecniche di produzione dei carboni attivi che utilizzino come materia prima il materiale di scarto.
- ▶ Gli pneumatici utilizzati sembrerebbero fornire un buon prodotto, ma la loro percentuale di riutilizzo è ancora bassa. Bisogna accrescere l'interesse al riutilizzo di materiali di scarto per la produzione di carboni attivi.