

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
"FEDERICO II"**
Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio
(Classe delle Lauree magistrali in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio, Classe LM-35)

Tesi di Laurea

"Experimental investigation and mathematical modeling of adsorption process of high ammonia nitrogen concentration wastewater with traditional and innovative materials"

Relatore:

**Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano
Fabbricino**

Candidato:

**Ferdinando Terracciano
M67000338**

Anno Accademico 2016/2017

Effetti dannosi NH₃

L'ammoniaca risulta **tossica** per le specie ittiche, poi se subisce un'ossidazione diventando nitrato (nitrificazione), comporta il fenomeno dell'**eutrofizzazione** cioè una crescita algale spropositata nei bacini a debole ricambio. Quando muoiono le alghe, decomponendosi, consumano ossigeno disciolto in acqua e ciò può portare a fenomeni anossici e alla formazione di cattivi odori.



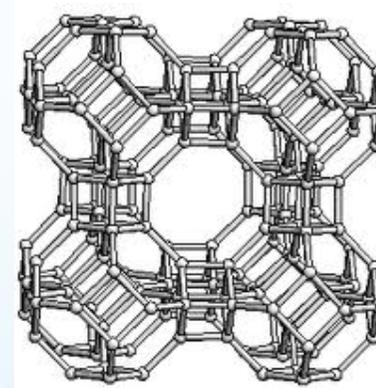
Rimozione di azoto

Comunemente la rimozione dell'azoto dalle acque è ottenuta da un processo biologico di nitrificazione e denitrificazione combinata ma tale tecnica è adatta solo per reflui caratterizzati da una bassa concentrazione di azoto perché il rapporto carbonio azoto deve essere almeno pari a 5. Per tutti quei reflui che non garantiscono tale proporzione, esistono delle metodologie alternative come l'adsorbimento.

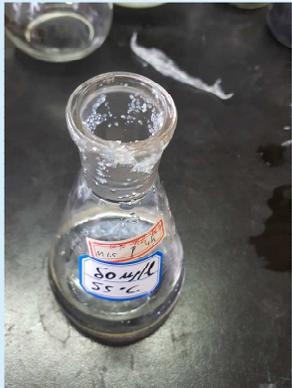
► Adsorbimento → Materiali adsorbenti:

- Bentonite
- Carbone attivo
- **ZEOLITE**

- **Struttura cristallina regolare e microporosa con numerosi vuoti interni ai cristalli**
- **Formula chimica: $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$**
- **Scambio ionico:** scambio di cationi presenti nella struttura con cationi presenti in soluzione che possiedono dimensioni e proprietà elettrostatiche compatibili.



Test di adsorbimento di riferimento



● Preparazione dei campioni di acqua da trattare con zeolite

● **Agitazione in mixer a 150 rpm**
(temperatura, pH e durata dipendono dal tipo di risultato desiderato)



● **Filtrazione e preparazione delle provette con l'aggiunta di reagenti cromosomatici**
(1 ml di mercurio iodato e di potassio iodato)



↓
Spettrofotometria

(misura dell'assorbanza contro il giallo)

↓
 $C = \text{abs} - 0,0649 / 0,3574$
retta di calibrazione che interpola l'equazione di Lambert - Beer

Uno degli altri obiettivi di questo lavoro era quella di ricercare una metodologia di modifica chimica della zeolite così da migliorarne le capacità adsorbente nei confronti dell'ammoniaca

Modifica della zeolite con soluzione a concentrazione di 1 mol/l

Soluzione di cloruro di sodio

Soluzione di acido fosforico

Soluzione di idrossido di sodio

Processi di modifica:

METODO «CHEN»

Agitazione in mixer a 150 rpm alla temperatura di 25 °C per 2 ore

Riposo per 4 ore a temperatura ambiente

12 ore in forno alla temperatura di 80 °C

lavaggio

12 ore in forno alla temperatura di 80 °C

Rapporto soluzione/zeolite=4

METODO «FeGi»

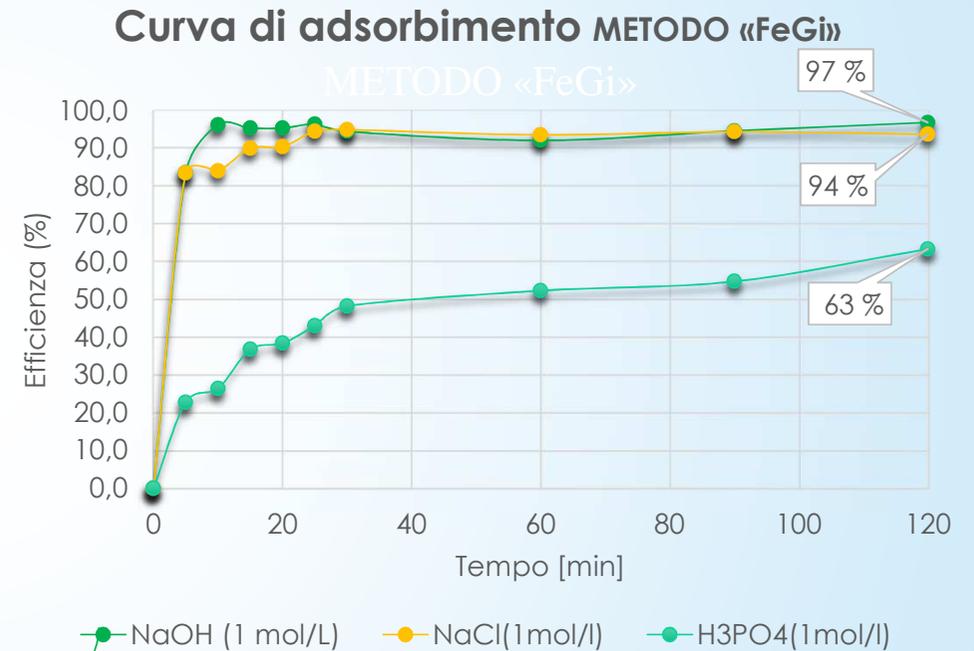
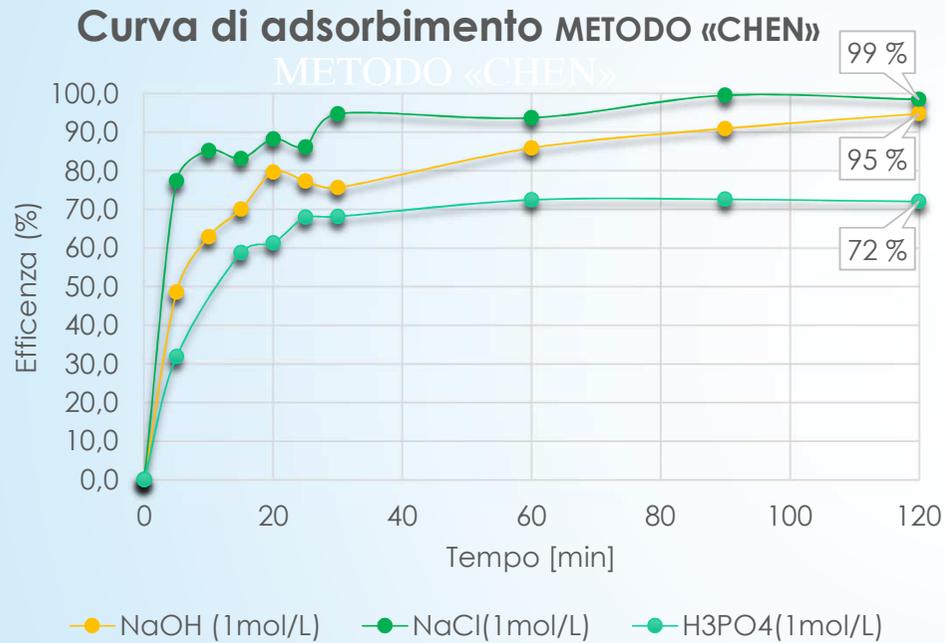
Agitazione su piastra riscaldante per 1 ora a 70 °C

Agitazione in mixer a 150 rpm alla temperatura di 25 °C per 2 ore

lavaggio

12 ore in forno alla temperatura di 80 °C

Modifica della zeolite con soluzione a concentrazione di 1 mol/l



MODIFICA OTTIMALE:
metodo «Fegi» con soluzione di idrossido di sodio

Acque reflue analizzate



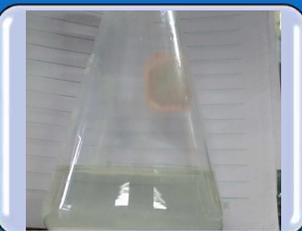
Acqua reflua industriale

- Concentrazione di ammoniaca= 50 mg/l
- Altri contaminanti: fosforo, sodio, sost. organiche, ioni di metalli pesanti



Soluzione sintetica

- Concentrazione di ammoniaca= 50 mg/l
- Nessun altro contaminante

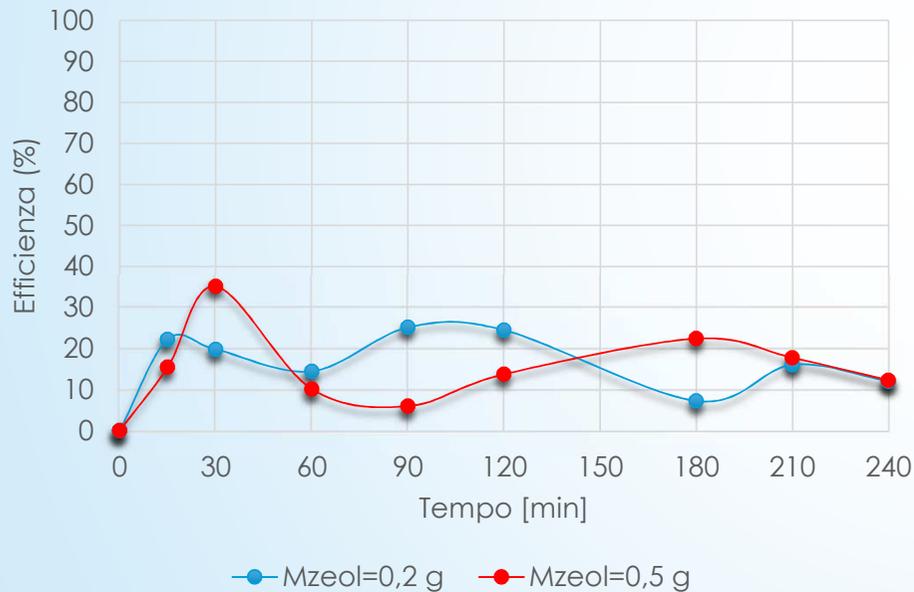


Acqua reflua urbana

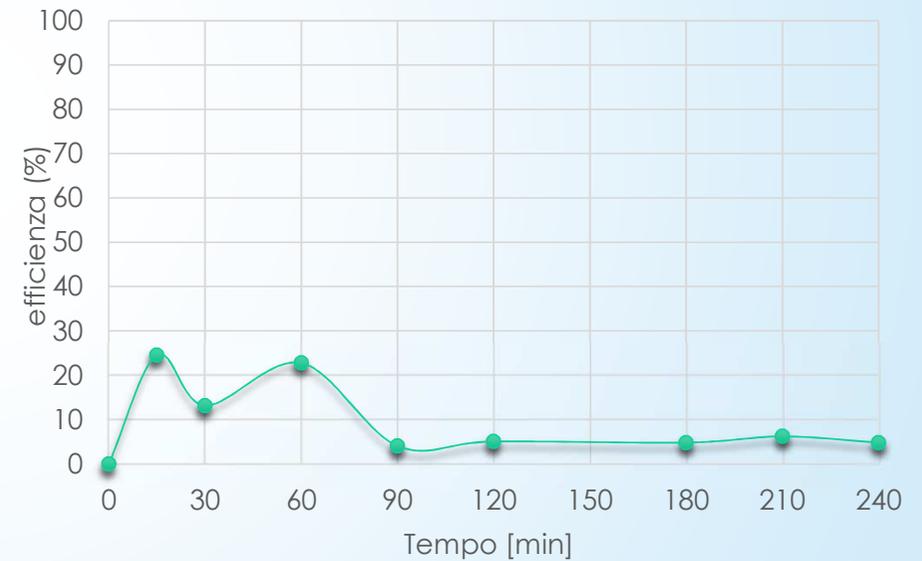
- Concentrazione di ammoniaca= 30 mg/l
- Altri contaminanti: fosforo, sodio, sost. Organiche
- No presenza di ioni di metalli pesanti

Curve di adsorbimento: acqua reflua industriale

Curva di adsorbimento zeolite 20-40



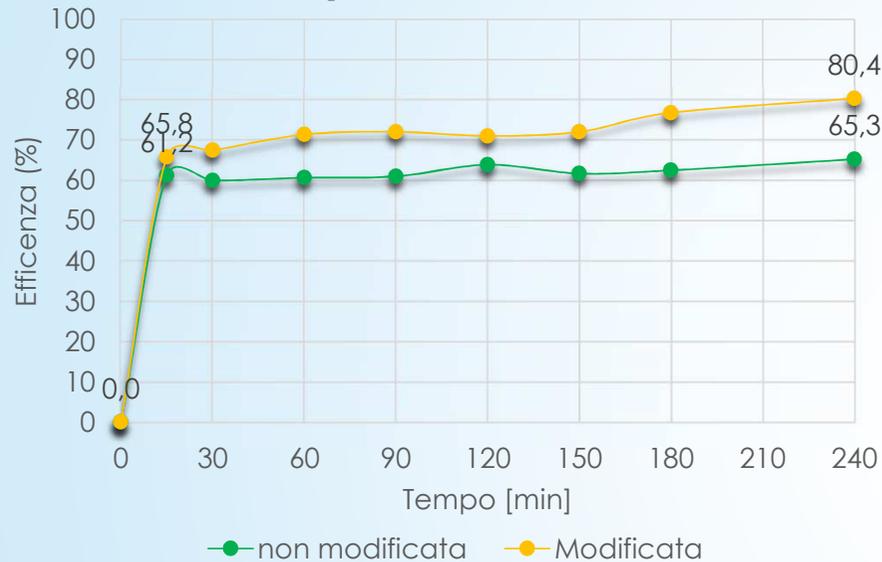
Curva di adsorbimento zeolite modificata



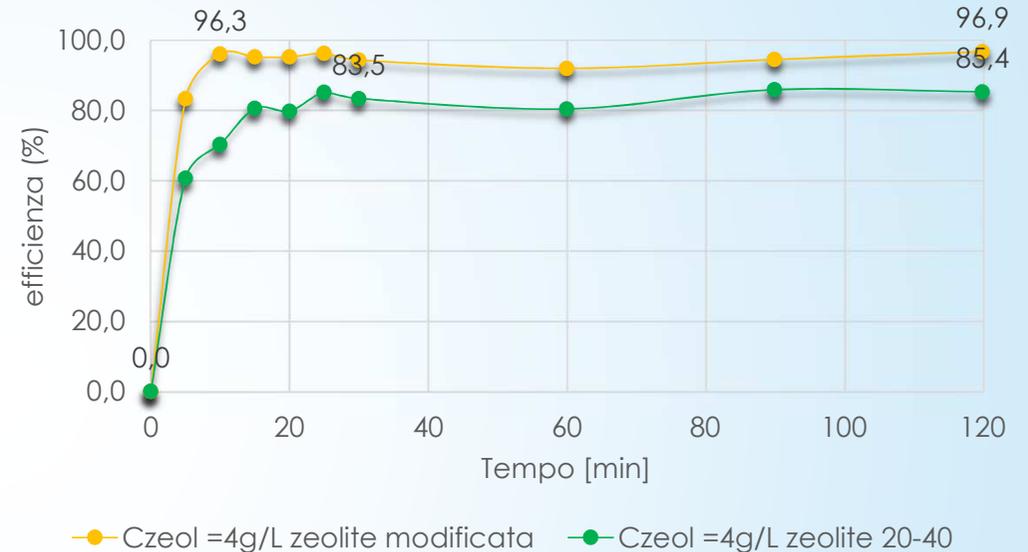
Trend delle curve di adsorbimento Instabile e valori di efficienza massimi inferiori al 40%

Curve di adsorbimento: acqua reflua urbana e soluzione sintetica

Acqua reflua urbana

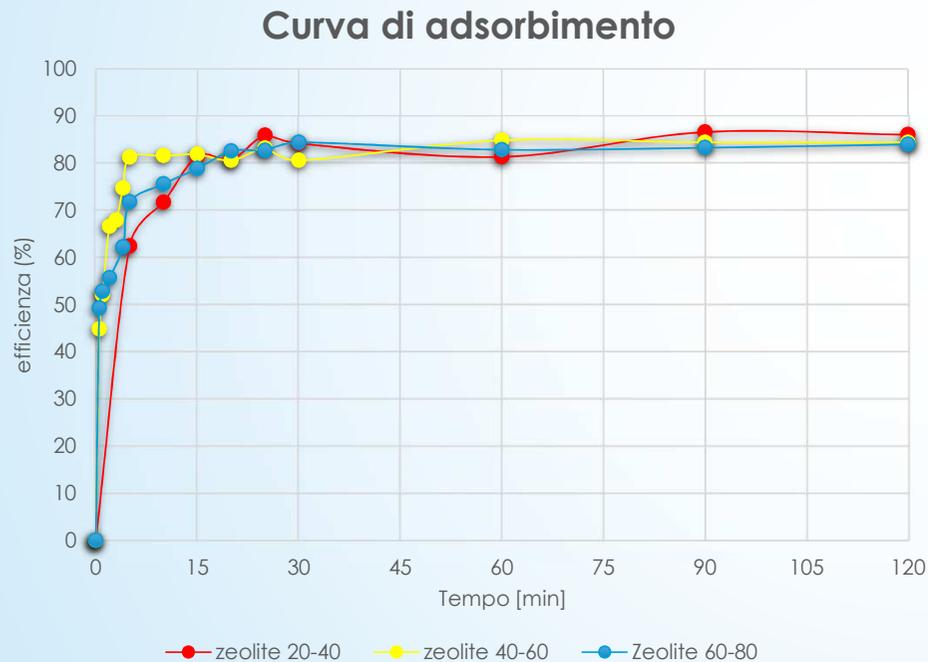


Soluzione sintetica



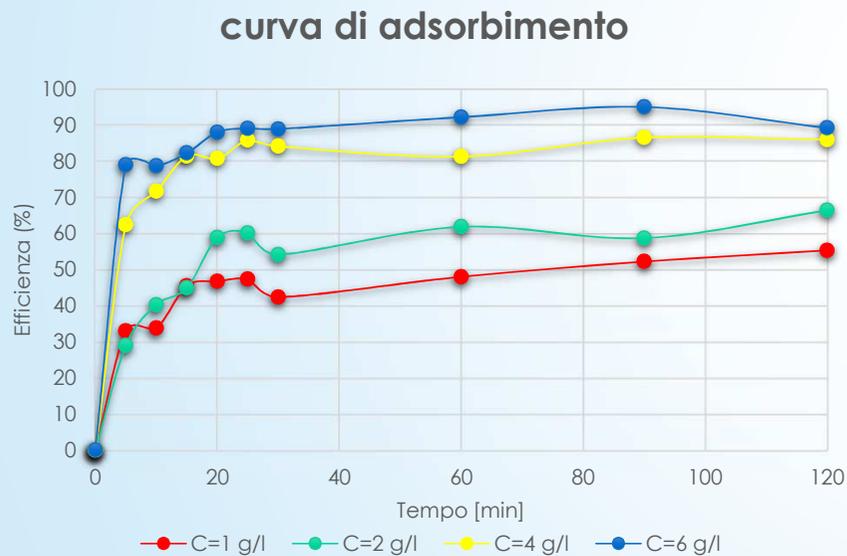
- I risultati restituiscono delle **curve di adsorbimento stabili**. Ciò significa che l'instabilità è attribuibile alla **presenza di ioni di metalli pesanti**. Tuttavia il fatto che i valori di efficienza siano mediante superiori del 25% nel caso della soluzione sintetica dimostra che sodio, fosforo e sostanze organiche competono all'occupazione dei siti attivi liberi della zeolite.
 - Si nota inoltre che la **zeolite modificata** restituisce valori di efficienza del **10-15% superiori** rispetto a quella originale.
- Il fatto che le curve di adsorbimento diventino orizzontali significa che il processo **raggiunge l'equilibrio** in un tempo compreso tra i **10 e i 30 minuti**.

Soluzione sintetica: effetto della variazione della granulometria della zeolite non modificata



I risultati dei test di adsorbimento eseguiti a varie granulometrie della zeolite non modificata dimostrano che il processo non dipende dalla granulometria della zeolite. Quest'aspetto è attribuibile al fatto che non stiamo parlando di un classico processo di adsorbimento ma bensì di **scambio ionico** in cui il potere di scambio **dipende** dalla **quantità di cationi** interscambiabili e **non** dalla **superficie specifica**.

Soluzione sintetica: effetto della variazione della concentrazioni di zeolite non modificata

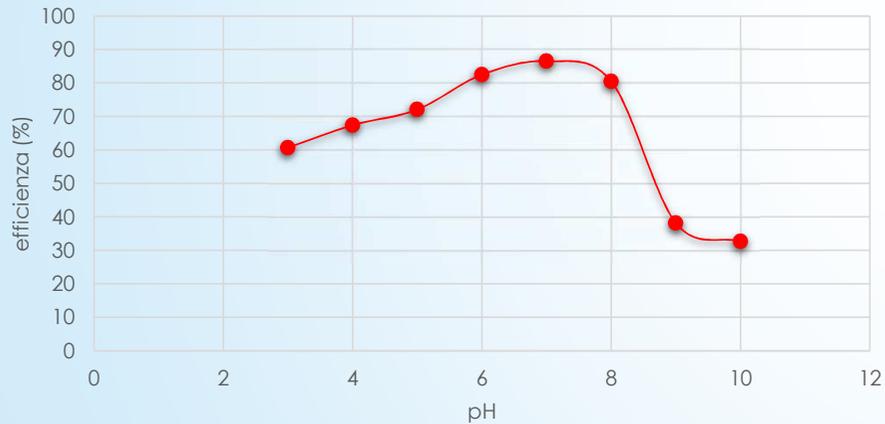


Ad un aumento della massa adsorbente corrisponde un **aumento dell'efficienza meno che lineare**.

Soluzione sintetica: effetto della variazione del pH

Zeolite 20-40

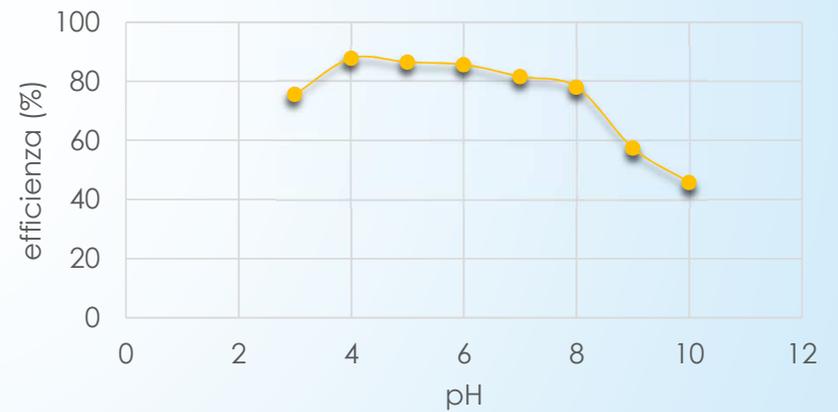
pH-Efficienza



pH ottimale=7

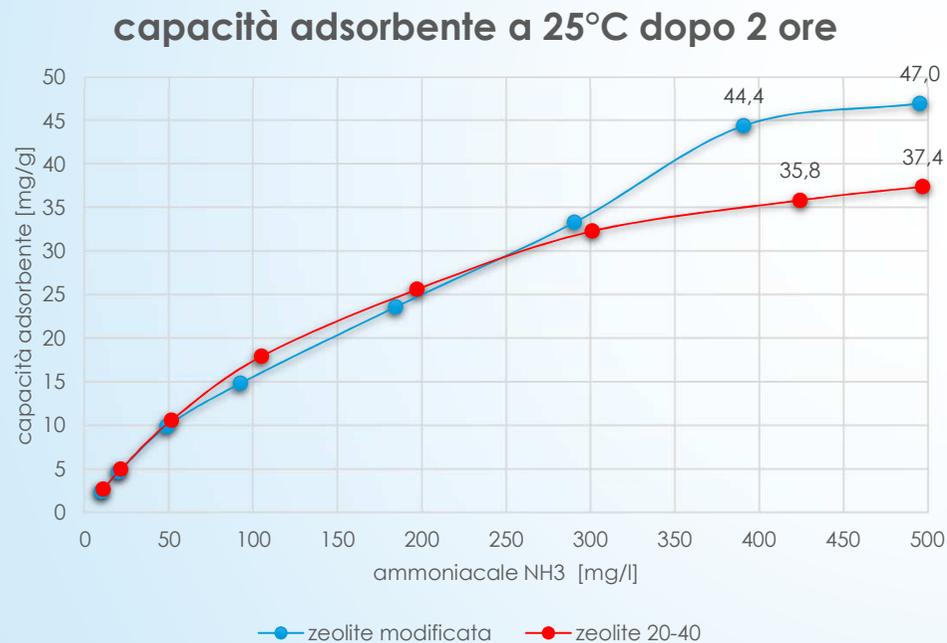
Zeolite modificata

pH-Efficienza



pH ottimale=4

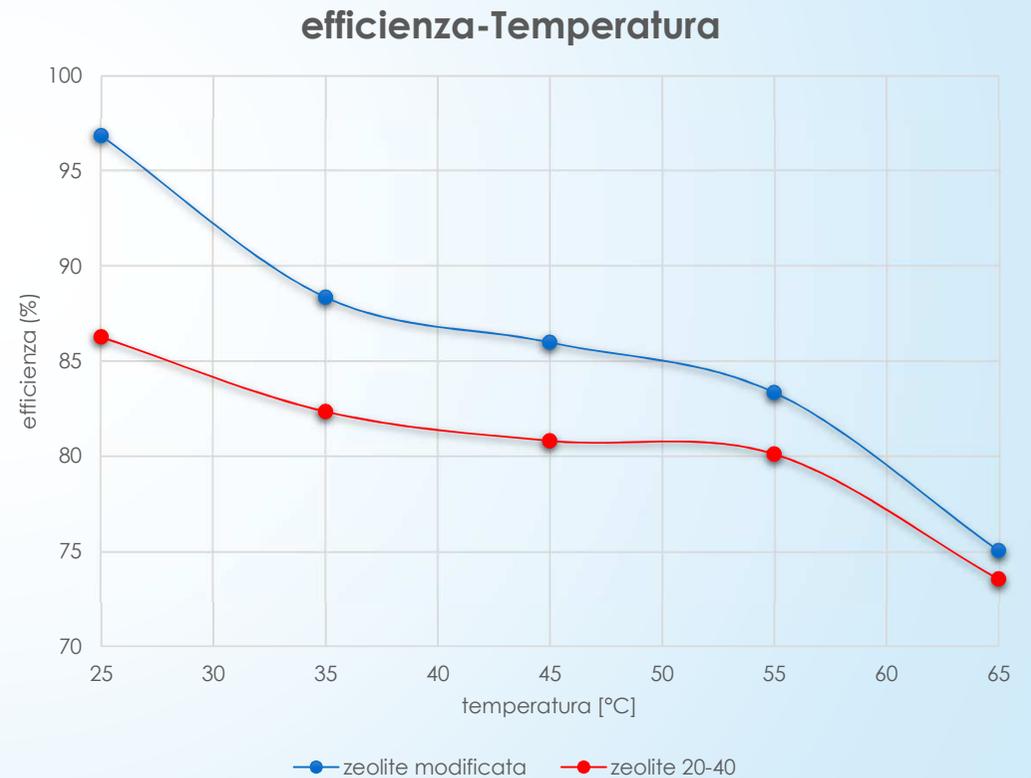
Soluzione sintetica: effetto della variazione di concentrazione di ammoniaca



All'aumentare della concentrazione di ammoniaca, aumenta anche la massa adsorbita sulla massa adsorbente. Si può notare che la zeolite modificata genera un incremento di capacità adsorbente rispetto alla zeolite non modificata per concentrazioni di ammoniaca superiori a 300 mg/l.

Soluzione sintetica: effetto della variazione di temperatura

Per valutare quale fosse la temperatura ottimale del processo sono stati eseguiti test di adsorbimento a 25, 35, 45, 55 e 65 °C. I valori di efficienza più alti sono stati registrati per la temperatura di 25°C per entrambe le zeoliti analizzate



Modelli cinetici: Lo studio della cinetica consiste principalmente nella determinazione sperimentale di una legge che indichi quante specie ricoprono un ruolo fondamentale nello svolgimento di una certa reazione. L'adsorbimento di NH₃ ha raggiunto equilibrio a circa 30 minuti. La cinetica di adsorbimento è stata studiata da fitting di dati sperimentali mediante modelli cinetici di pseudo-primo ordine, pseudo-secondo ordine e di diffusione interparticellare caratterizzati dalle seguenti equazioni:

1) PSEUDO – PRIMO ORDINE: $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.030} t$

2) PSEUDO – SECONDO ORDINE: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$  **Per ambedue le zeoliti analizzate risulta essere quello che meglio modella la cinetica**

3) DIFFUSIONE INTERPARTICELLARE: $q_t = k_p t^{0.5}$

Dove: t- tempo espresso in minuti, q_t - capacità adsorbente (mg/g), q_e - massima capacità adsorbente (mg/g), k_1 - costante pari al contrario del coefficiente angolare della retta $\log(q_e - q_t)$ /Tempo, k_2 è una costante pari al rapporto tra l'inverso dell'intercetta della retta $\frac{t}{q_t}$ /Time e q_e , k_p è una costante pari all'intercetta della retta $q_t/t^{0.5}$

Isoterme di adsorbimento: L'adattamento dei dati di adsorbimento

con i modelli isotermici è fondamentale per chiarire il comportamento di adsorbimento degli ioni disciolti usando adsorbenti solidi.

Sono stati esaminati i modelli isotermici di Langmuir e di Freundlich

1) **ISOTERMA DI LANGMUIR:** $q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$

2) **ISOTERMA DI FREUNDLICH:** $q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$  **Per ambedue le zeoliti analizzate risulta essere quello che meglio modella il processo di adsorbimento**

Dove: C_e la concentrazione di equilibrio degli ioni disciolti nella soluzione dopo il processo di trattamento (mg / l), q_e - la capacità di adsorbimento per unità di massa di adsorbente all'equilibrio (mg / g), q_{max} - è la quantità di adsorbato per unità di massa di adsorbente a copertura completa del monostato (mmol / g), k_L è la costante di adsorbimento di Langmuir, k_F è la costante di adsorbimento di Freundlich;

I parametri del modello isotermico di Langmuir sono stati calcolati dal grafico di regressione di C_e / q_e versus C_e mentre i parametri del modello di Freundlich sono stati calcolati dal grafico di regressione lineare di $\log(q_e)$ versus $\log(C_e)$. In particolare $1/n$ è l'intercetta della retta $\log(q_e) / \log(C_e)$.

Modello termodinamico: sono stati stimati i valori dell'energia libera di Gibbs, Entalpie ed Entropia per studiare la termodinamica del processo di adsorbimento.

I risultati sono riportati nelle seguenti tabelle.

Zeolite 20-40

T(k)	Kd	1/T	lnKd	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol	ΔH kJ/mol
298,15	16,3	0,003354	2,790551	-6,91727217	40,53	18,56
308,15	8,3	0,003245	2,104439	-5,39148661		
318,15	8,5	0,003143	2,135964	-5,64983551		
328,15	7,3	0,003047	1,982394	-5,40844374		
338,15	5,8	0,002957	1,755804	-4,93623091		

Zeolite modificata

T(k)	Kd	1/T	lnKd	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol	ΔH kJ/mol
298,15	12,6	0,00335	2,53615	-6,28667	6,50	4,66
308,15	12,2	0,00325	2,50144	-6,40858		
318,15	18,3	0,00314	2,90745	-7,69049		
328,15	13,5	0,00305	2,60024	-7,09408		
338,15	8,9	0,00296	2,1859	-6,14553		

Il processo di adsorbimento risulta essere **spontaneo, termodinamicamente favorevole e endotermico.**

Conclusioni

- L'adsorbimento di ammoniaca dall'acqua reflua industriale mediante zeolite e zeolite modificata chimicamente con idrossido di sodio risulta inefficiente ed instabile a causa della presenza di altri contaminanti come fosforo, sostanze organiche, sodio e ioni di metalli pesanti che competono all'occupazione dei siti liberi dell'adsorbente generando interferenza;
- L'adsorbimento di ammoniaca dall'acqua reflua urbana, meno contaminata dell'industriale (no ioni di metalli pesanti) risulta stabile con valori massimi di efficienza del 65%;
- La modifica chimica ottimale della zeolite è stata ottenuta utilizzando una soluzione di idrossido di sodio alla concentrazione di 1 mol/l e così facendo si ottengono valori di efficienza del 10% e 15% superiori (da soluzione sintetica e acqua reflua urbana) rispetto alla zeolite 20-40;
- Le condizioni operative ottimali sono state registrate a temperatura di 25 °C e a pH pari a 7 e 4 rispettivamente per la zeolite 20-40 e per la zeolite modificata;
- Per entrambe le zeoliti risulta che:
 - a. Il modello cinetico è ben adattato dal modello di pseudo-secondo ordine;
 - b. L'isoterma di adsorbimento risulta essere quella di Freundlich;
 - c. Il processo di adsorbimento risulta essere spontaneo, termodinamicamente favorevole ed endotermico.