

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

**Scuola Politecnica e delle Scienze di Base**

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



SICHUAN UNIVERSITY

College of Architecture & Environment



Tesi di Laurea

**“Indagine sperimentale sul processo di adsorbimento mediante zeoliti per la rimozione di ammoniaca da acque reflue”**

**Relatore:**

Ch.mo Prof. Ing.

Massimiliano Fabbricino

**Candidato:**

Giorgio Falco

M67000337

Anno Accademico 2016/2017

## ► OBIETTIVI DELLA TESI

Adsorbimento di  
ammoniaca tramite zeolite

Valutare le caratteristiche  
dell'adsorbimento

Studio dei vari modelli

## ► Ammonio e ammoniaca nelle acque

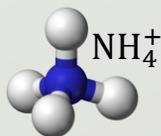


Escrementi di origine animale  
o umana inquinano l'acqua

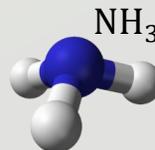
Degrado  
Proteine ed urea



Formazione di nitrati: nutrienti  
per le piante ed alghe



Ammonio



Ammoniaca



## Effetto della presenza dei nitrati nelle acque

Elevata concentrazione di nitrati

Eutrofizzazione



Danni al patrimonio ittico

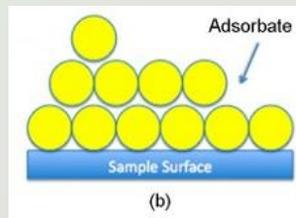
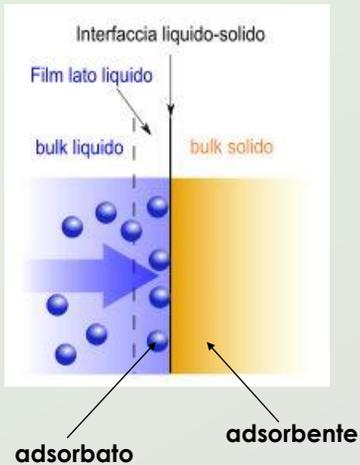
## Rimozione composti azotati

Tradizionalmente, i composti azotati vengono rimossi attraverso processi biologici (nitrificazione e denitrificazione), tale tecnica, è adatta solo, per reflui che hanno una bassa concentrazione di azoto, in quanto il rapporto C/N deve essere almeno pari a 5.

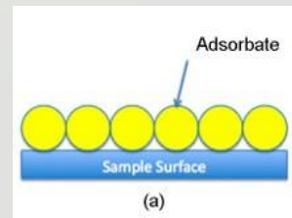
**ADSORBIMENTO**

# ► Adsorbimento

Trasferimento di materia, di una certa specie chimica, da un fluido ad un solido.



multistrato



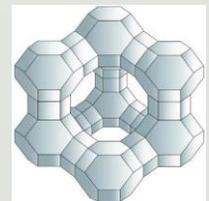
monostrato

# ► Zeoliti

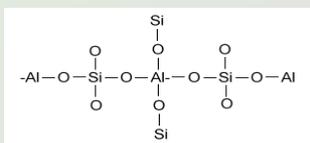
I materiali adsorbenti più utilizzati nel processo di adsorbimento sono:



Le zeoliti sono minerali di origine vulcanica



- Presentano abbondanti micropori e regolare struttura cristallina.
- Formula chimica :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Proprietà di scambio ionico



# Acque trattate



## Acqua reflua industriale

- Concentrazione di ammoniaca 50 mg/L
- Altri contaminati: sodio, fosforo, sost. biodegradabili, ioni di metalli pesanti



## Acqua reflua urbana

- Concentrazione di ammoniaca 30 mg/L
- Altri contaminanti: sodio, fosforo, sost. Biodegradabili



## Soluzione sintetica

- Concentrazione di ammoniaca 50 mg/L
- No altro contaminanti

## Test di adsorbimento tipo

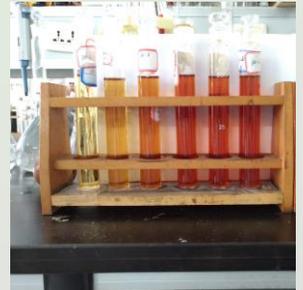


Preparazione dei campioni da trattare

Agitazione in mixer orbitale a 150 rpm (per un tempo e temperatura fissati)



Filtrazione e preparazione per la spettrofotometria (aggiunta dei reagenti coloranti)

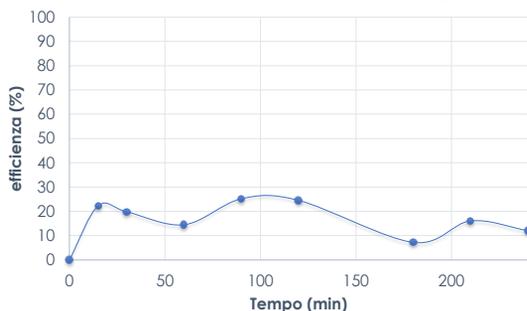


Spettrofotometria (misurazione assorbanza)

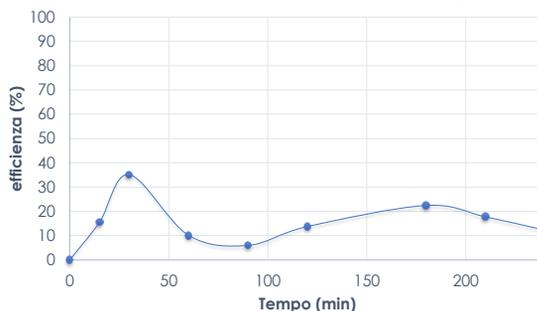
$$C = \frac{Abs - 0,0649}{0,3574}$$

## Acqua reflua industriale

Curva di adsorbimento acqua reflua industriale Czeol = 4 g/L



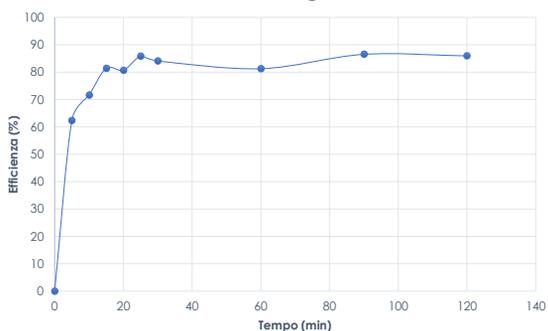
Curva di adsorbimento acqua reflua industriale Czeol = 10 g/L



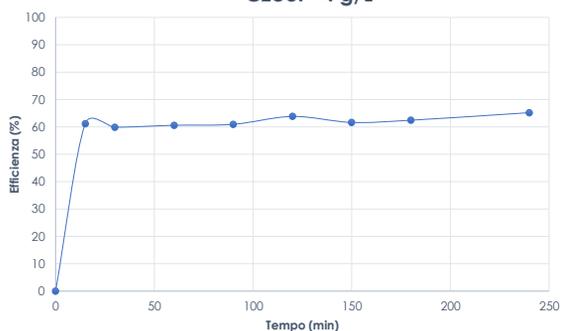
L'andamento delle curve risulta instabile, non dipende dalla concentrazione della zeolite. La ragione potrebbe essere la presenza di altri inquinanti che creano interferenze nel processo di adsorbimento.

## Soluzione sintetica e Acqua reflua urbana

Curva di adsorbimento soluzione sintetica Czeol= 4 g/L



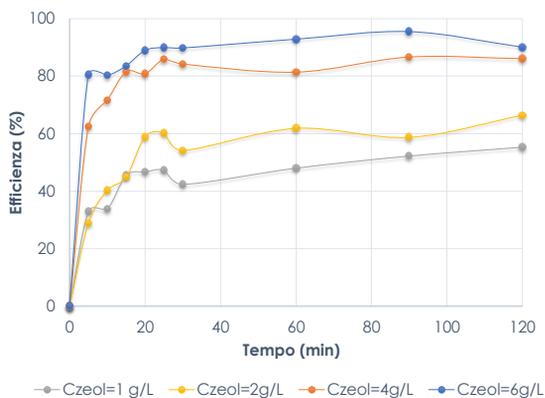
Curva di adsorbimento acqua reflua urbana Czeol= 4 g/L



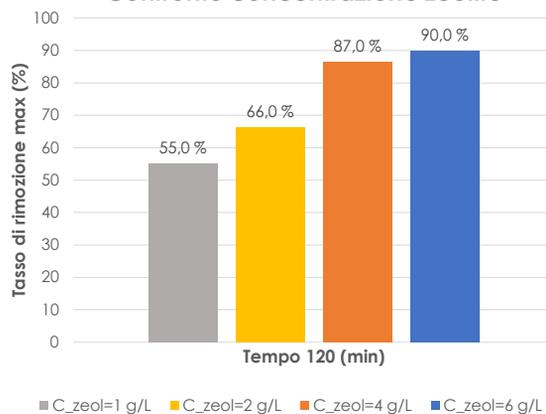
L'andamento delle curve in questo caso risulta stabile con una efficienza di rimozione massima pari a 85 % per la soluzione sintetica, mentre per l'acqua reflua è del 65 %

## Test su soluzione sintetica: Dosaggio zeolite ottimale

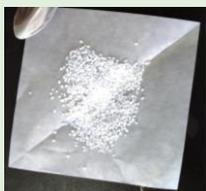
### Curve di adsorbimento



### Confronto concentrazione zeolite



## Test su soluzione sintetica : Effetto della granulometria



**Zeolite 20-40**  
0.853 < D < 0.422 mm

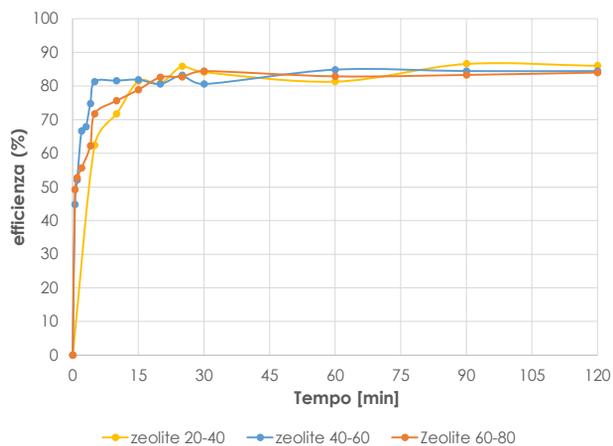


**Zeolite 40-60**  
0.422 < D < 0.241 mm



**Zeolite 60-80**  
0.241 < D < 0.178 mm

### Curva di adsorbimento



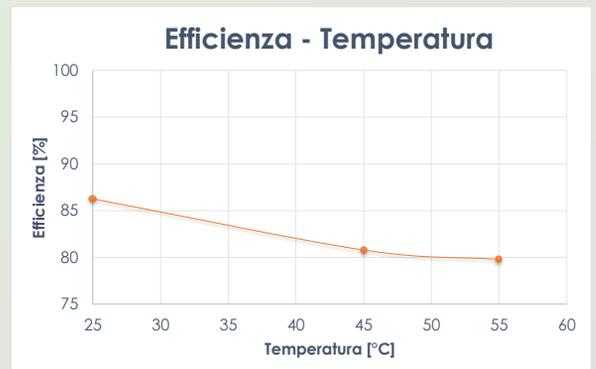
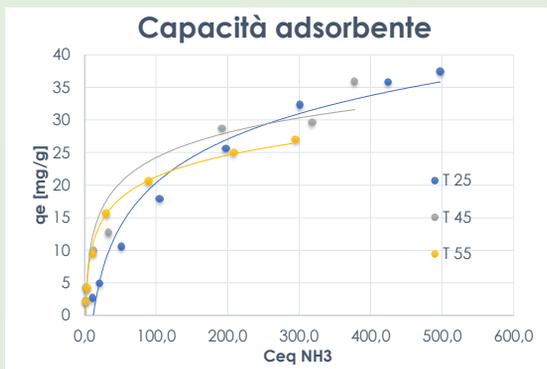
## Test su soluzione sintetica: Effetto del pH



**pH < 7 acido**  
parte dell'ammoniaca è sotto forma di ione ammonio  $\text{NH}_4^+$

**pH > 7 basico**  
l'ammoniaca  $\text{NH}_3$  diventa la specie dominante

## Test su soluzione sintetica: Effetto concentrazione e temperatura



$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M_{\text{zeol}}}$$

→ Quantità adsorbita

## Modelli analitici: Cinetica di adsorbimento

I modelli cinetici utilizzati per descrivere il processo di adsorbimento:

- $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.030} t$  pseudo-primo ordine
- $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$  pseudo-secondo ordine
- $q_t = k_p t^{0.5}$  diffusione intra-particellare

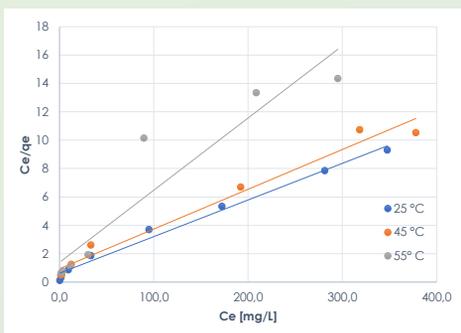


Adsorbente	q <sub>e(exp)</sub>	Pseudo primo-ordine		Pseudo secondo-ordine		Intra-particellare	
		k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>p</sub>	R <sup>2</sup>
Zeolite	10,65	0,1338	0,8427	0,073	0,9991	0,2337	0,4897

## Modelli analitici: Isotherme di adsorbimento

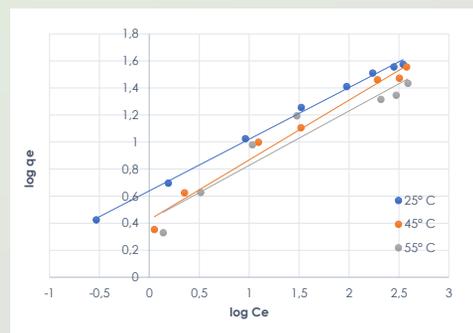
### Isotherma di Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$



### Isotherma di Freundlich

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$



Adsorbente	T(°C)	Isotherma di Langmuir			Isotherma di Freundlich		
		Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	1/n(mmol/g)	R <sup>2</sup>
Zeolite	25	38,759	0,04046	0,987	4,353	0,382	0,997
	45	35,714	0,02967	0,944	2,665	0,442	0,982
	55	19,685	0,03629	0,887	2,663	0,402	0,921

## Modelli analitici: Parametri termodinamici

Sono stati stimati i valori dell'energia libera di Gibbs, Entalpie ed Entropia per studiare la termodinamica del processo di adsorbimento. Le espressioni utilizzate sono riportate di seguito:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_d)$$

R=costante universale dei gas

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

T(K) temperatura assoluta

Kd costante di equilibrio di adsorbimento

$$\Delta G < 0 \quad \Delta S > 0$$



Processo spontaneo e favorevole

$$\Delta G > 0 \quad \Delta S < 0$$



Processo sfavorevole e non spontaneo

$$\Delta H < 0$$



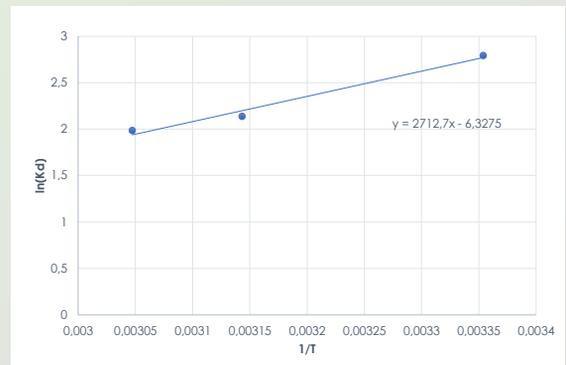
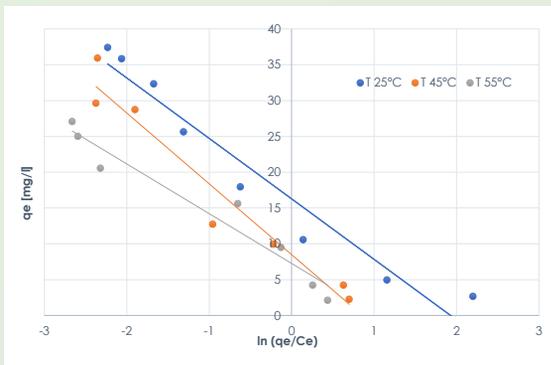
Processo esotermico

$$\Delta H > 0$$



Processo endotermico

## Modelli analitici: Parametri termodinamici



T(°C)	Kd	1/T	ln Kd	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)
25	16,29	0,003354	2,790551423	-6,917272166	22,55	-52,61
45	8,4652	0,003143	2,135963642	-5,649835507		
55	7,2601	0,003047	1,982393603	-5,408443739		

## Modelli analitici: Modello fisico-statistico

Il modello utilizzato per questo tipo di approccio è stato il modello di Hill:

$$M_a = \frac{n \cdot M_M}{1 + \left(\frac{C_{0.5}}{C_{eq}}\right)^n}$$

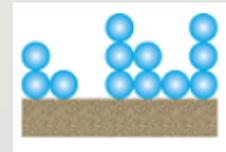
$M_a$  massa adsorbita (mg/g)

$n$  numero di molecole adsorbite per sito disponibile

$M_M = m N_M$ ,  $N_M$  densità del sito recettore

$C_{0.5}$  concentrazione a metà saturazione (mg/L)

$C_{eq}$  concentrazione all'equilibrio (mg/L)



$n > 1$  perpendicolare



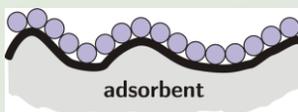
$n < 1$  parallela

$$n' = \frac{1}{n}$$

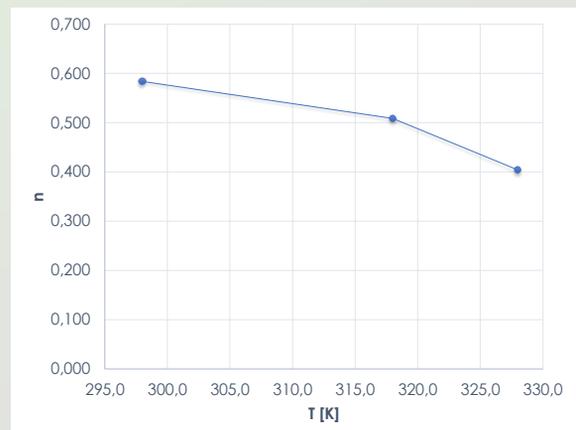
## Modelli analitici: Modello fisico-statistico

I valori di  $n$  e  $n'$  calcolati sono raggruppati in tabella:

T °C	n	n'
25	0.583	1.7
45	0.508	2.0
55	0.404	2.5



ancoraggio parallelo



## Conclusioni

- L'adsorbimento di ammoniaca da acqua reflua industriale, risulta essere inefficiente ed instabile, a causa della presenza di altri contaminanti come fosforo, sodio, sostanze biodegradabili e ioni di metalli pesanti che, competono all'occupazione dei siti liberi della zeolite creando interferenza.
- L'adsorbimento di ammoniaca da acqua reflua urbana che, a differenza di quella industriale, non presenta ioni di metalli pesanti, ha restituito una curva di adsorbimento stabile con un aumento di efficienza nel tempo, in particolare il valore massimo di efficienza di rimozione è stato del 65%.
- Studiando l'effetto del pH si è visto che, il range ottimale di pH va da 6 a 8, con un'efficienza massima pari all'85% per pH uguale a 7.
- Dai risultati ottenuti dall'effetto della temperatura si evince che, il processo di adsorbimento è favorito a basse temperature indicandoci che, è un processo esotermico in accordo anche con i parametri termodinamici.
- Dallo studio dei modelli risulta che:
  - Il modello cinetico di pseudo secondo-ordine è quello che si adatta meglio ai dati sperimentali;
  - L'isoterma di adsorbimento risulta essere quella di Freundlich;
  - Il processo di adsorbimento risulta spontaneo, termodinamicamente favorevole ed esotermico;
  - La posizione delle particelle adsorbite sulla superficie adsorbente risulta essere parallela con un numero di ancoraggio che va da 2 a 3.