

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA
PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE
INDUSTRIALE

ABSTRACT

*Zeoliti naturali per la rimozione di metalli pesanti da
soluzioni acquose: modellazione del processo di scambio
cationico Pb^{2+}/Na^{2+} su letto fisso di tufo clinoptilolitico*

Relatori:

Ch.mo Prof. de Gennaro Bruno

Ch.mo Prof. Pepe Francesco

Candidato:

Marco Cortese

matr: 518/751

Anno Accademico 2012-2013

Il presente lavoro di tesi sperimentale, svolto presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II", rientra in un più ampio progetto riguardante la messa a punto di un modello dinamico che consenta di prevedere il comportamento allo scambio in colonna di un letto fisso di materiale zeolitico che possa prescindere dalle caratteristiche chimico, fisiche e mineralogiche dello scambiatore e dalle proprietà del catione da rimuovere, in modo da poterlo impiegare come modello di previsione relativo all'efficacia processo di scambio indipendentemente dal tipo di tufo e dal catione (o dai cationi) che si vogliono rimuovere dal refluo industriale. Volendo ampliarne le possibilità di impiego, rendendolo più generale, si è scelto di testarlo su di un nuovo sistema, cambiando sia il materiale zeolitizzato impiegato come scambiatore che il catione da rimuovere dal refluo simulato. In quest'ottica si è scelto come scambiatore una clinoptilolite ampiamente diffusa in natura e come catione inquinante il piombo, uno dei metalli pesanti per eccellenza, che entrano in gioco in gran parte dei processi chimici produttivi e che in eccessive concentrazioni negli scarichi municipali e industriali determina gravi problematiche di inquinamento idrico. Per portare avanti la ricerca, innanzitutto sono state effettuate prove di caratterizzazione del materiale scambiatore (clinoptilolite turca proveniente dai depositi miocenici di Eskişehir). Dalla composizione chimica della sola clinoptilolite, ricavata tramite microsonda, è stata determinata la formula chimica della clinoptilolite ($\text{Na}_{0.20}, \text{K}_{1.87}, \text{Mg}_{0.52}, \text{Ca}_{1.36}[\text{Al}_{6.11}\text{Si}_{29.94}\text{O}_{72}] \cdot 19.96\text{H}_2\text{O}$) la quale ha evidenziato un rapporto silicio-alluminio pari a **Si/Al=4.90**, mostrato un debole campo anionico, con un numero di atomi di alluminio nel framework (apportatori di cariche negative) relativamente basso. Per identificare le fasi presenti nei campioni che essendo di origine naturale, contengono altre fasi ed impurezze oltre a quelle zeolitiche e per la valutazione percentuale delle fasi costituenti i materiali scelti sono stati valutati gli spettri di diffrazione. L'analisi mineralogica ha mostrato come solo il **79 %** del materiale del tufo sia rappresentativo della clinoptilolite e costituisca quindi la fase scambiatrice, pertanto il campione può considerarsi come uno scambiatore unico contenente solo il **21%** di inerte. Attraverso l'analisi termogravimetrica è stata valutata la perdita di massa del campione in esame che per la sua formazione geomorfologica è sostanzialmente da attribuirsi alla perdita di acqua in essi contenuti. Infine con l'analisi microporosimetrica si è valutata l'area superficiale dei campioni che si è attestata ad un valore pari a circa $13.9 \text{ m}^2/\text{g}$. Attraverso l'applicazione del metodo del Cross Exchange, è

stata valutata la capacità di scambio del tufo clinoptilolitico ed il valore ottenuto è risultato pari a **CEC=1.97 meq/g**. Con tale metodo si ricavano in effetti due valori di capacità di scambio, uno dall'eluizione con lo ione Na^+ e l'altro con lo ione K^+ (1.97 meq/g e 2.02 meq/g, rispettivamente). Dei risultati ottenuti si è poi preferito scegliere come valore della CEC, quello di 1.97 meq/g relativo all'eluizione con lo ione sodio, in quanto la clinoptilolite, per la determinazione delle prove di scambio e di tutti i parametri collegati, è stata impiegata nella sua forma sodica (o calcica). I valori della CEC, comunque ottenuti, sono sempre risultati inferiori al valore della CEC ricavata a partire dal contenuto cationico riportato nell'analisi chimica (2.19 meq/g). Questo si giustifica per l'impossibilità della clinoptilolite di scambiare, per motivi strutturali e di ingombro cationico, tutti i cationi presenti nei siti extrareticolari del suo framework, con particolare riferimento al magnesio in essa contenuto verso il quale mostra una elevata selettività. I risultati dell'isoterma, che hanno lo scopo di verificare se la termodinamica di reazione è favorevole o meno alla scambio, hanno mostrato come il processo di scambio sia reversibile:

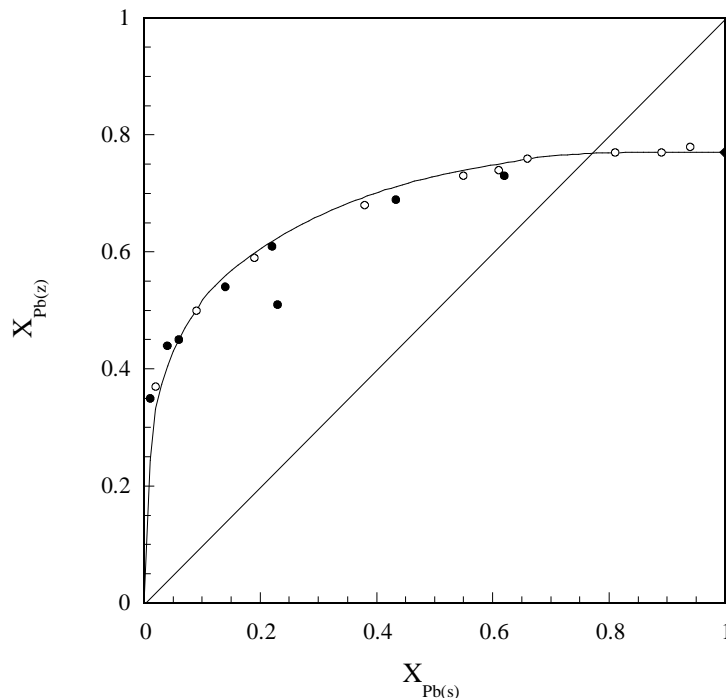
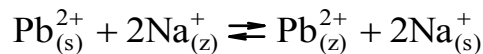


Figura 1 - Isoterma di scambio del Pb^{2+} per il Na^+ nella clinoptilolite turca. Normalità totale = 0,1; rapporto solido/liquido 1/100; $T = 25^\circ\text{C}$. Cerchi vuoti = reazione diretta; cerchi pieni = reazione inversa. $E_{\text{Pb}(s)}$ rappresenta la frazione equivalente di piombo in soluzione, mentre $E_{\text{Pb}(z)}$ la frazione equivalente di piombo in fase zeolite.

Dalla figura 1, dove si riportano rispettivamente in ordinata ed in ascissa la frazione equivalente del catione in fase zeolite e soluzione, che rappresentano, rispettivamente, le isoterme a $T = 25^{\circ}\text{C}$ e normalità totale 0,1 per entrambe le reazioni di scambio della clinoptilolite turca prescambiata in forma sodica, si osserva che sia i punti rappresentativi dello scambio diretto che quelli delle prove di ritorno sono con buona approssimazione interpolati da una stessa curva.

L'isoterma del piombo evidenzia come non tutta la capacità di scambio della clinoptilolite venga sfruttata per lo scambio $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$. Infatti il valore massimo raggiunto dalle prove di scambio è stato pari all'80% circa della frazione equivalente in fase zeolite. In ogni caso dalla prova di equilibrio si evince come la zeolite abbia una discreta selettività per il catione in esame, poiché la curva è comunque al di sopra della diagonale, ma non tutti i differenti siti cationici in essa presenti della zeolite stessa sono accessibili per il piombo. La caratterizzazione del materiale, il calcolo della capacità di scambio e lo studio della termodinamica di equilibrio rappresentano il presupposto logico a monte di una sperimentazione dinamica in colonna la quale ha rappresentato il fulcro del lavoro di tesi sperimentale. Le prove dinamiche in colonna hanno avuto lo scopo di verificare l'influenza che la variazione delle condizioni operative di processo, in termini concentrazione di piombo iniziale, velocità del refluo da eluire, granulometria e densità di impacchettamento del letto, hanno sulla capacità di rimozione del piombo da parte dello scambiatore zeolitico scelto, nonché l'influenza che questi parametri possono avere sul modello matematico. I dati ottenuti dall'eluizione di una colonna di materiale zeolitico sono stati interpretati attraverso la rappresentazione di caratteristiche curve di *sfondamento (breakthrough)* in cui si va a riportare l'andamento della concentrazione del catione inquinante, eventualmente normalizzata rispetto alla concentrazione iniziale del refluo, in funzione del volume di refluo eluito. Si riporta di seguito l'andamento delle curve di sfondamento (Figure 2,3 e 4) relative alla colonna eluita con le tre differenti concentrazioni di piombo (500 – 250 – 100 mg/l). La pendenza piuttosto elevata ed il caratteristico andamento a sigmoide delle curve di sfondamento confermano la discreta affinità della zeolite per il piombo, già evidenziata dalle prove d'equilibrio dando luogo a discrete efficienze in colonna. Dalle curve, ed in particolare dal loro confronto, si evince come il comportamento allo scambio sia praticamente identico nei tre casi, in termini di selettività dello scambio (pendenza delle curve di breakthrough), mentre l'unica sostanziale differenza sia connessa con l'aumento di

concentrazione della soluzione eluente che “anticipa” il punto di “sfondamento” a causa proprio del maggior tenore di catione presente, il quale va a saturare più rapidamente la capacità di scambio dinamico della zeolite. Le prove riportate confermano la buona attitudine del tufo clinoptilolitico proveniente dalla Turchia a rimuovere piombo dalle acque. Naturalmente tale attitudine dovrà essere testata eluendo il letto di tufo con reflui simulati e/o reali e, pertanto, in presenza di interferenti. Si sottolinea altresì che un vantaggioso esercizio di tali impianti dinamici in colonna non può prescindere da un'accurata ottimizzazione del volume di rigenerante necessario che permetta di realizzare i migliori rendimenti delle operazioni di scambio ionico.

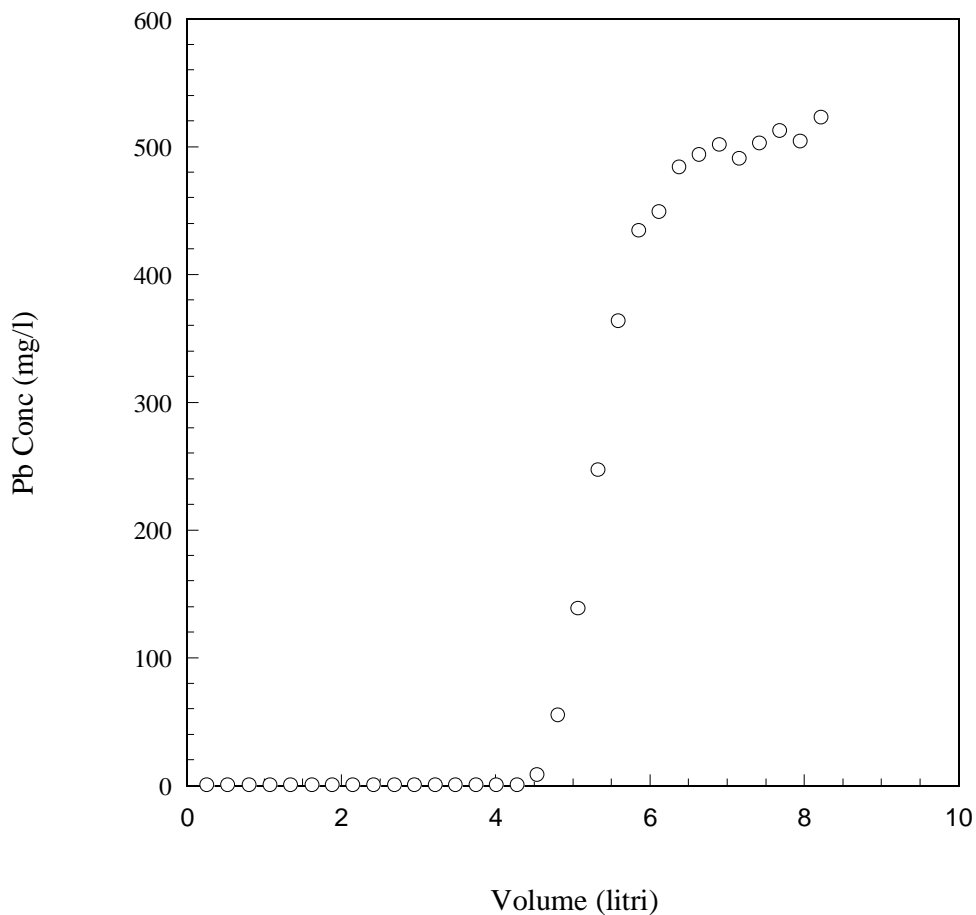


Figura 2 – Curva di sfondamento del Pb ottenuta eluendo un letto di grani di tufo clinoptilolitico in forma sodica con una soluzione contenente 500 mg/l di Pb.

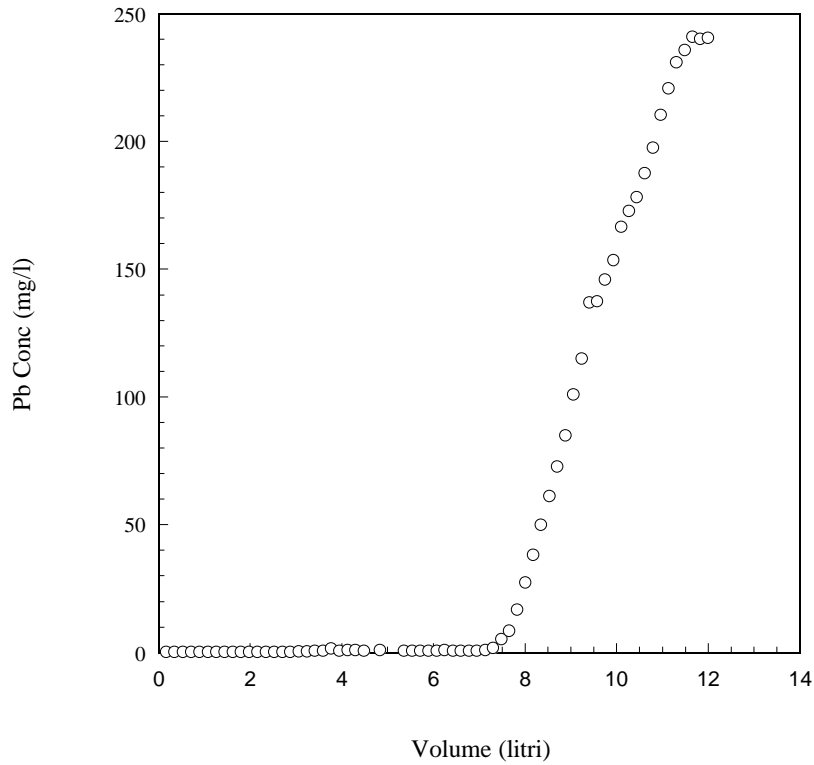


Figura 3 – Curva di sfondamento del Pb ottenuta eluendo un letto di grani di tufo clinoptilolitico in forma sodica con una soluzione contenente 250 mg/l di Pb.

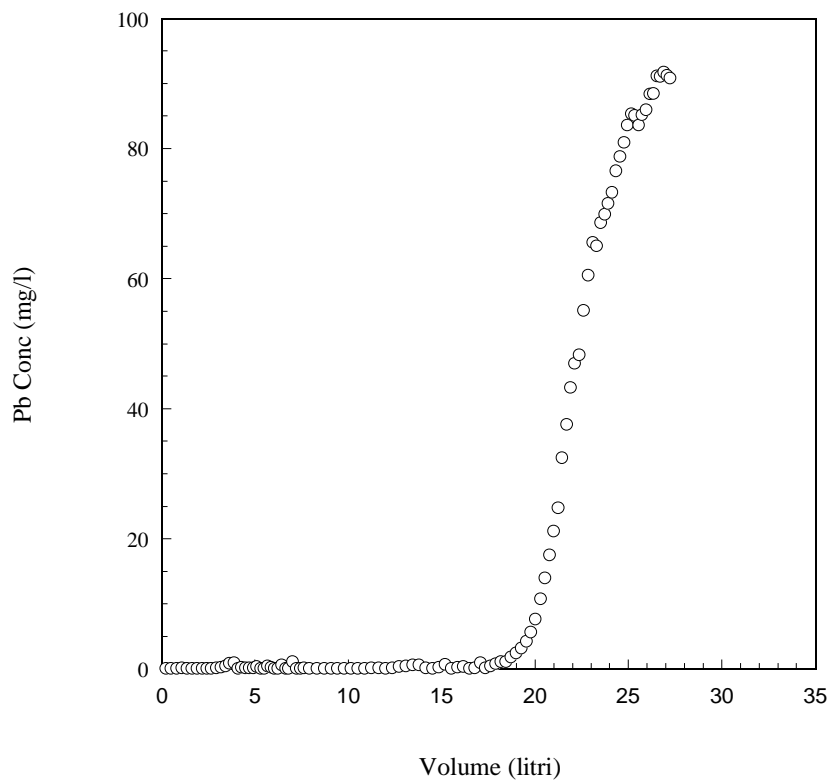


Figura 4 – Curva di sfondamento del Pb ottenuta eluendo un letto di grani di tufo clinoptilolitico in forma sodica con una soluzione contenente 100 mg/l di Pb.

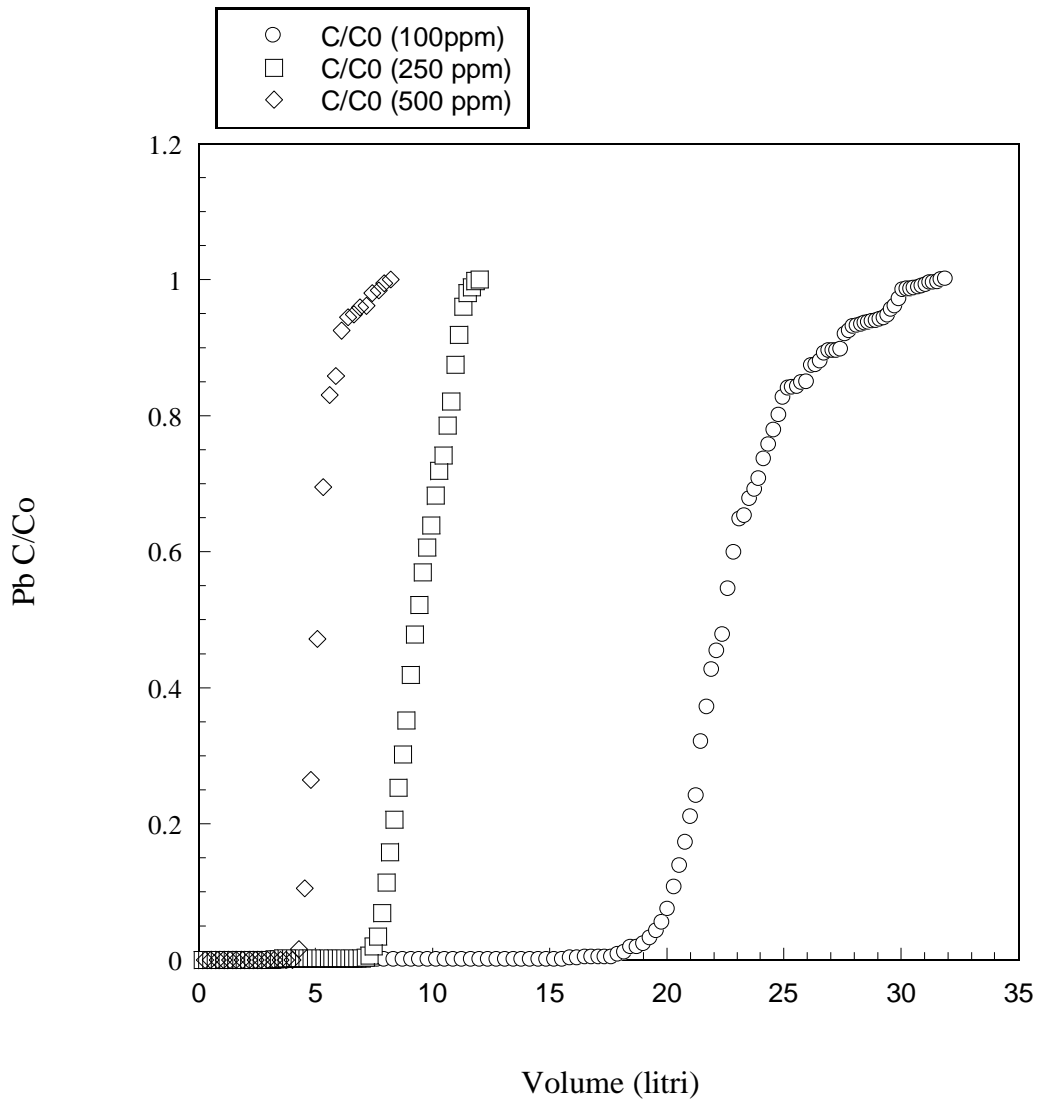


Figura 5 – Confronto tra le curve di sfondamento del Pb ottenute eluendo un letto di grani di tufo clinoptilolitico in forma sodica con una soluzione contenenti rispettivamente 500 – 250 – 100 mg/l di Pb.

Le curve ottenute nel processo di scambio sono state poi elaborate in modo da ricavare i parametri quantitativi relativi alla teoria di Michaels definiti nel; ciò ha permesso di determinare la lunghezza (L_z) della MTZ, ovvero la zona attiva del processo di scambio dove sta avvenendo la reazione, l'efficienza allo scambio (η_c) e la selettività (S), parametri fondamentali per stabilire l'applicabilità della materiale clinoptilolitico in un processo di rimozione dinamico come questo.

SCAMBIO	M-CEC (mg/g)	W-CEC (mg/g)	η_c	S	L_z
Pb (500 mg/L) – Br Clino	1,71	1,35	0,69	0,87	16,18
Pb (250 mg/L) – Br Clino	1,42	1,21	0,62	0,72	12,35
Pb (100 mg/L) – Br Clino	1,50	1,13	0,57	0,76	12,92

Tabella 1. Analisi quantitativa degli scambi in condizione dinamica

Dalla tabella , che conferma sostanzialmente i dati sperimentali, si evince come le prove di eluizione diretta di piombo in un letto di tufo clinoptilolitico siano tra loro confrontabili sia in termini di capacità di scambio dinamica e di WEC, sia in termini di efficienza e selettività per il catione piombo nelle tre condizioni operative. Solo la curva relativa allo scambio in colonna con eluizione di una soluzione a concentrazione pari a 500 mg/l mostra dei valori leggermente superiori (come efficienza e selettività), indice di un migliore comportamento allo scambio, di contro però, proprio la curva a 500 mg/l è quella che dimostra la lunghezza L_z della MTZ del letto maggiore, indicando questa una minore selettività al processo di scambio. Una giustificazione di ciò potrebbe essere riconducibile alla variazione delle condizioni dinamiche in colonna riguardante due parametri connessi con il processo di scambio, ovvero la velocità con cui è stato eluito il letto e il grado di compattezza del letto stesso. È stato infine indagato, a titolo di esempio, il ciclo di rigenerazione relativo alla curva di eluizione del letto di tufo zeolitico alimentando una soluzione 1 M di NaNO_3 , dopo l'eluizione con una soluzione contenente 250 mg/l di piombo, evincendo che sono necessari circa 4,5 litri di soluzione rigenerante per una rigenerazione completa della colonna che rappresenta un risultato discreto per uno scambio in laboratorio, ma dal punto di vista industriale risulterebbe svantaggioso in quanto il volume di soluzione rigenerante è quasi la metà di quello eluito in fase di rimozione. Dalla stessa curva si osserva, d'altra parte che già dopo un litro di soluzione rigenerante la concentrazione di piombo registrata in uscita è scesa sotto 1 mg/l (0.6 mg/l circa). Peraltro, come si è visto dai risultati dello scambio in colonna, una rigenerazione parziale non altera in maniera sostanziale lo scambio. Ciò dimostra altresì che un vantaggioso esercizio di tali impianti

dinamici in colonna non può prescindere da un'accurata ottimizzazione del volume di rigenerante da utilizzare per perfezionare le operazioni di scambio ionico su scala industriale.

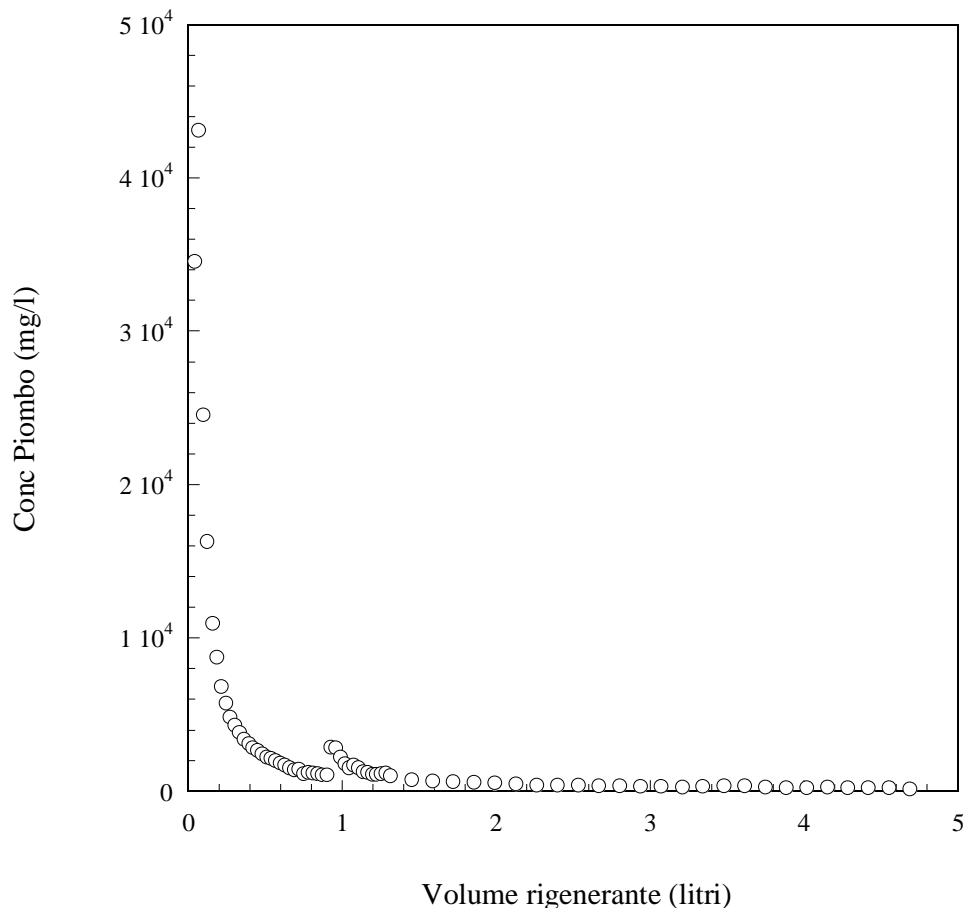


Figura 6 - Curva di eluizione in fase di rigenerazione del letto zeolitico, contenente circa 15 gr. di tufo, facendo passare una soluzione 1 M di NaNO_3 , dopo l'eluizione con una soluzione contenente 250 mg/l di piombo

Se a vantaggi di natura sperimentale si associano anche quelli riguardanti il materiale naturale utilizzato, e cioè la sua larga diffusione, la facile reperibilità e un costo particolarmente basso oltre che un impatto ambientale davvero modesto, se ne deduce che l'uso di tufi clinoptilolitici è fortemente consigliato per la risoluzione di questo tipo di problematica; naturalmente tale attitudine dovrà essere testata eluendo il letto di tufo con reflui simulati e/o reali e, pertanto, in presenza di interferenti.