

**PROGRAMMA PIC PMI SARDEGNA**  
**INTERVENTO 7.5.2**

**RISORSE NATURALI DISPONIBILI IN  
SARDEGNA PER APPLICAZIONI  
AMBIENTALI.**

**PROPONENTE**

Il soggetto proponente è l'unità di ricerca del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali, presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università di Cagliari, diretta dal Prof. Ing. Giacomo Cao.

## INDICE

<b>Sommario</b>	.....	1
<b>Capitolo I</b>		
<b>Attività Sperimentale</b>		
1.1	Caratterizzazione dei materiali zeolitici	4
1.1.1	Caratterizzazione mineralogica	4
1.1.2	Analisi chimica	15
1.1.3	Determinazione della porosità	17
1.1.4	Determinazione della capacità di scambio ionico (CEC)	18
1.2	Trattamento della zeolite	20
1.2.1	Lavaggio	20
1.2.2	Conversione del materiale originario in forma sodica	22
1.3	Prove di equilibrio	23
1.4	Impianto pilota e prove sperimentali	25
1.5	Bibliografia	29

## Capitolo II

### Modello matematico per l'interpretazione delle isoterme di equilibrio

2.1	Isoterme di adsorbimento .....	31
2.2	Confronto tra dati sperimentali ed risultati modellistici per sistemi <i>Zeolite/Inquinante</i> .....	34
2.2.1	Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema <i>Zeolite/Cd<sup>+2</sup></i>	37
2.2.2	Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema <i>Zeolite/Cu<sup>+2</sup></i>	40
2.2.3	Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema <i>Zeolite/NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	43
2.2.4	Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema <i>Zeolite/Pb<sup>+2</sup></i>	46
2.2.5	Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema <i>Zeolite/Zn<sup>+2</sup></i>	50
2.4	Bibliografia .....	53

## Capitolo III

### Interpretazione delle prove in colonna

#### Sommario

3.1	Introduzione ai modelli matematici per la simulazione di processi di adsorbimento e scambio ionico .....	55
3.2	Interpretazione delle prove sperimentali attraverso un processo di adsorbimento .....	58
3.3	Bibliografia .....	64

## Capitolo IV

Conclusioni .....	66
-------------------	----

Notazioni .....	69
-----------------	----

## SOMMARIO

Nella presente relazione sono stati riportati i risultati di uno studio volto a valutare la possibilità di impiegare alcune risorse naturali localmente reperibili in Sardegna, con particolare riguardo ai materiali zeolitici, per applicazioni industriali innovative.

Si è proceduto all'individuazione dei possibili settori applicativi nei quali impiegare particolari zeoliti (clinoptiloliti) disponibili nel territorio della Sardegna.

L'attività è stata indirizzata allo studio della capacità di rimozione di diverse zeoliti naturali nella loro forma originaria e in quella convertita a sodio. In tale ambito è stato realizzato un impianto pilota per dimostrare le potenzialità applicative della clinoptilolite su scala industriale (Cap.I).

Inizialmente, il materiale naturale è stato caratterizzato attraverso un'analisi diffrattometrica, analisi chimica e determinazione della porosità, peso specifico e della capacità di scambio cationico. Successivamente sono state eseguite delle prove in modalità discontinua per determinare le isoterme di equilibrio dei vari ioni inquinanti contenuti in soluzione acquosa con le diverse zeoliti (Cap.I).

Inoltre sono state effettuate alcune prove in colonna a letto fisso per lo studio del comportamento in condizioni dinamiche (curva di rottura).

I dati sperimentali relativi alle prove di equilibrio ed alle prove in colonna sono stati interpretati descrivendo l'equilibrio tra la fase solida e la fase liquida dell'inquinante di interesse con un processo di adsorbimento impiegando le comuni isoterme di adsorbimento (Cap.II).

Le prove in colonna sono state interpretate con un processo di adsorbimento attraverso l'uso di un opportuno modello matematico che considera una nuova espressione per la velocità di adsorbimento su una particella sferica, basata sulla teoria del film model nel quale si ipotizza che la resistenza alla diffusione sia localizzata in una zona limitata della particella. Tale espressione è in grado di predire

sia gli effetti dell'isoterma di adsorbimento sul doppio meccanismo di diffusione superficiale e nei pori e sia l'effetto dovuto ad una diffusività superficiale variabile in funzione della concentrazione in fase adsorbita (*Carta e Lewus, 1999, Cincotti et al., 2000, Cap.III*).

# CAPITOLO I

## ATTIVITA' SPERIMENTALE

## 1.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI ZEOLITICI

### 1.1.1 Caratterizzazione mineralogica

I materiali naturali sono stati classificati in base alla percentuale in peso di Clinoptilolite in essi contenuta ed alla distribuzione granulometrica secondo quanto riportato in *Tabella 1.1*.

La composizione mineralogica delle zeoliti  $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5$  è stata determinata, qualitativamente, attraverso la diffrattometria ai Raggi X (diffrattometro Geirflex Rigaku). La zeolite è stata polverizzata ed analizzata per la identificazione delle fasi presenti confrontando la posizione e l'intensità dei picchi di diffrazione con quelli dei campioni standard.

I risultati delle analisi diffrattometriche (XRD) sono stati riportati nelle *Figure 1.1-1.5* che evidenziano la presenza di:

- clinoptilolite, montmorillonite, anortite, illite, quarzo ( $Z_1$ );
- clinoptilolite, mordenite, quarzo, illite ( $Z_2$ );
- clinoptilolite, biotite, plagioclasio, quarzo, ( $Z_3$ ), ( $Z_4$ ), ( $Z_5$ );

È stato inoltre svolto uno studio morfoscopico al SEM (microscopio elettronico) sui campioni di zeolite  $Z_2, Z_3, Z_4, Z_5$ , i cui risultati sono stati riportati nelle *Figure 1.6-1.9* rispettivamente. In particolare, è stato evidenziato il contenuto di clinoptilolite, indicata con (c), rappresentata dalle strutture tubulari. Si ha inoltre la presenza di mordenite, (m), rappresentata dalle formazioni fibrose, e di un certo contenuto di silice (s).

<i>Nomenclatura</i>	<i>Classe Granulometrica</i> [mm]	<i>Contenuto di Clinoptilolite</i> [% wt]
Z <sub>1</sub>	0.8÷2.0	10÷20
Z <sub>2</sub>	0.8÷2.0	40÷50
Z <sub>3a</sub>	0.8÷1.25	40÷50
Z <sub>3b</sub>	1.25÷2.00	40÷50
Z <sub>4a</sub>	0.8÷1.25	50÷60
Z <sub>4b</sub>	1.25÷2.00	50÷60
Z <sub>5a</sub>	0.8÷1.25	60÷70
Z <sub>5b</sub>	1.25÷2.00	60÷70

**Tabella 1.1.** Nomenclatura adottata per i campioni di materiale naturale contenenti differenti quantità di clinoptilolite.

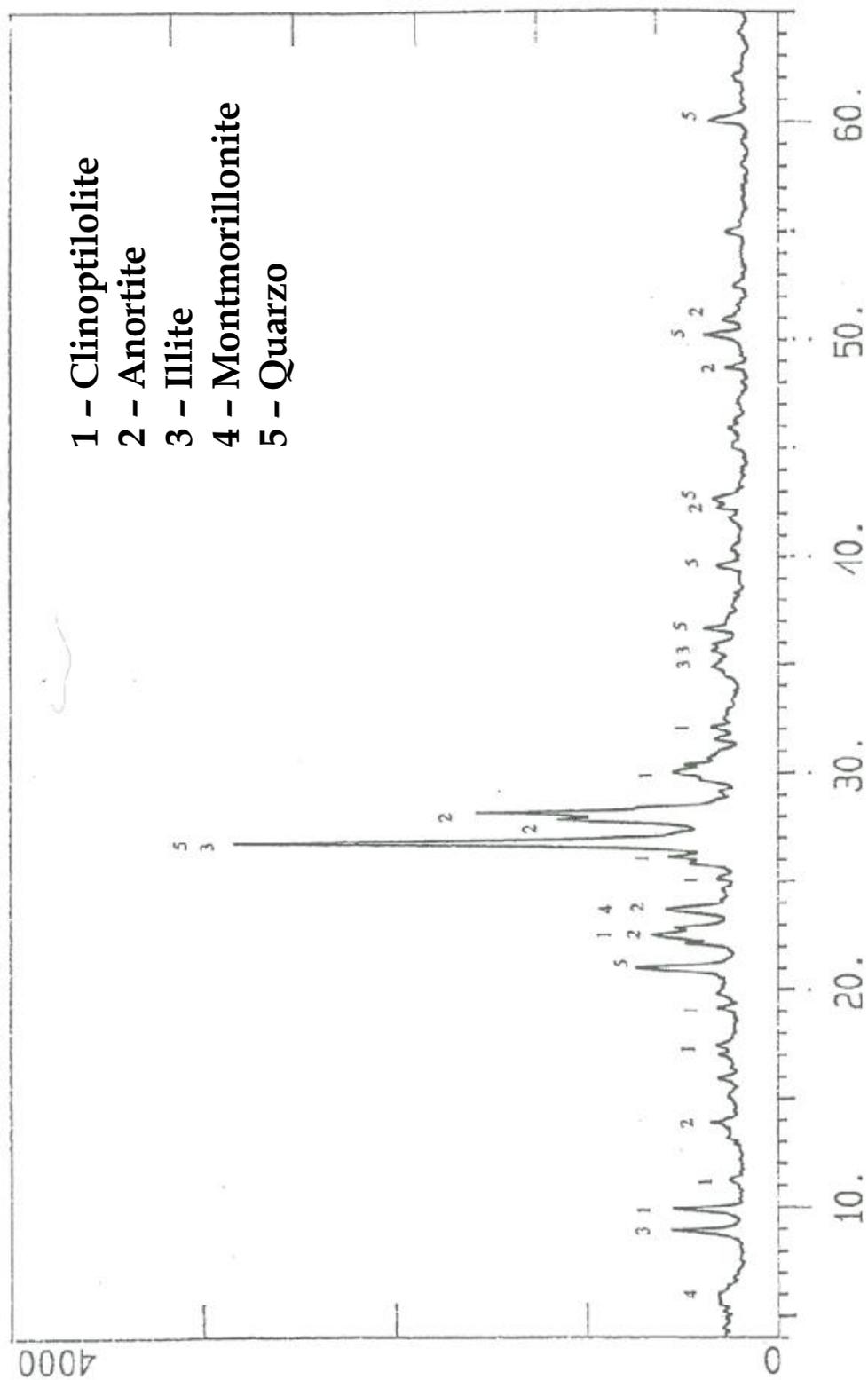


Figura 1.1. Diffratogramma del materiale Z1.

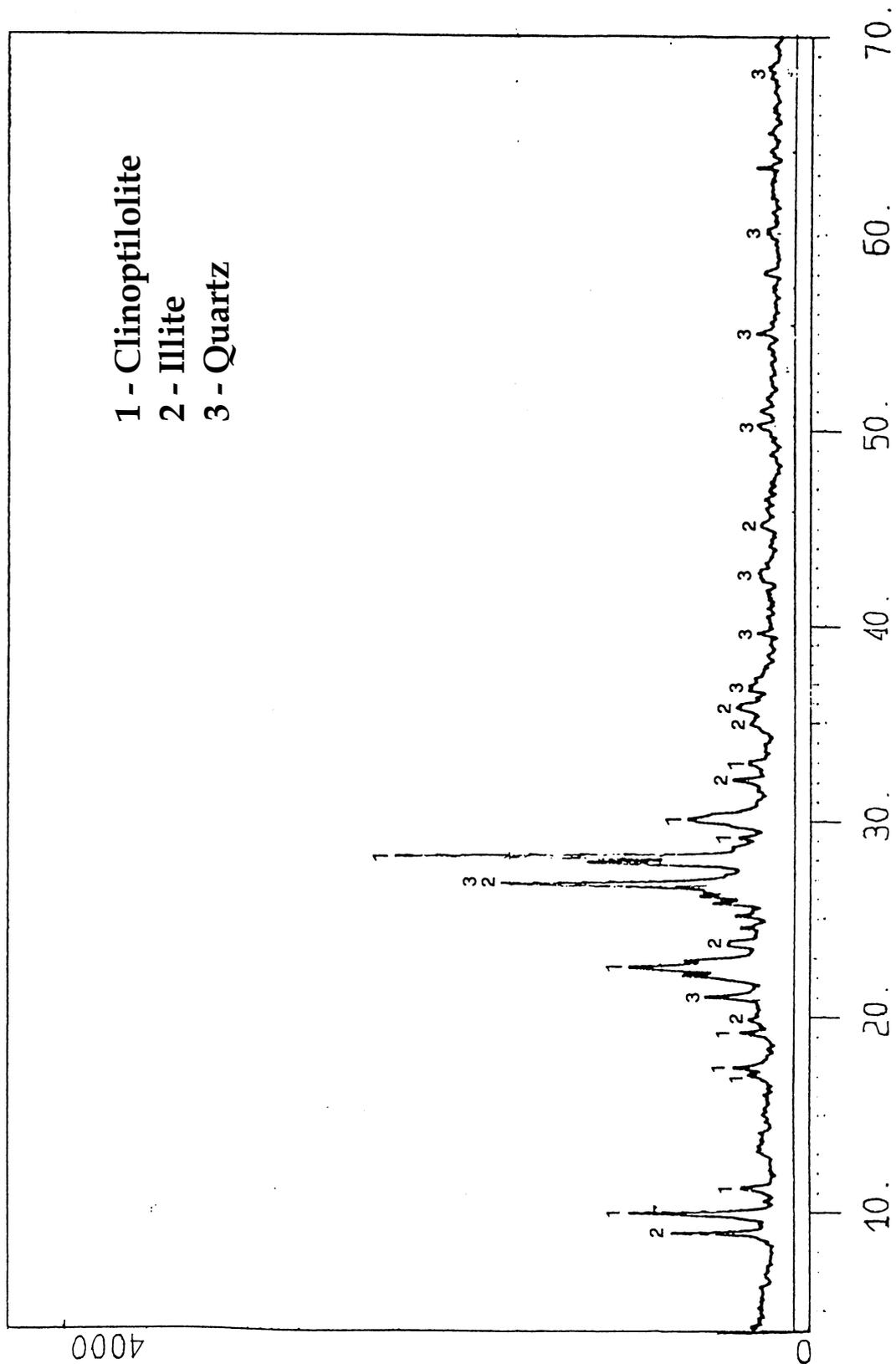


Figura 1.2. Difrattogramma del materiale

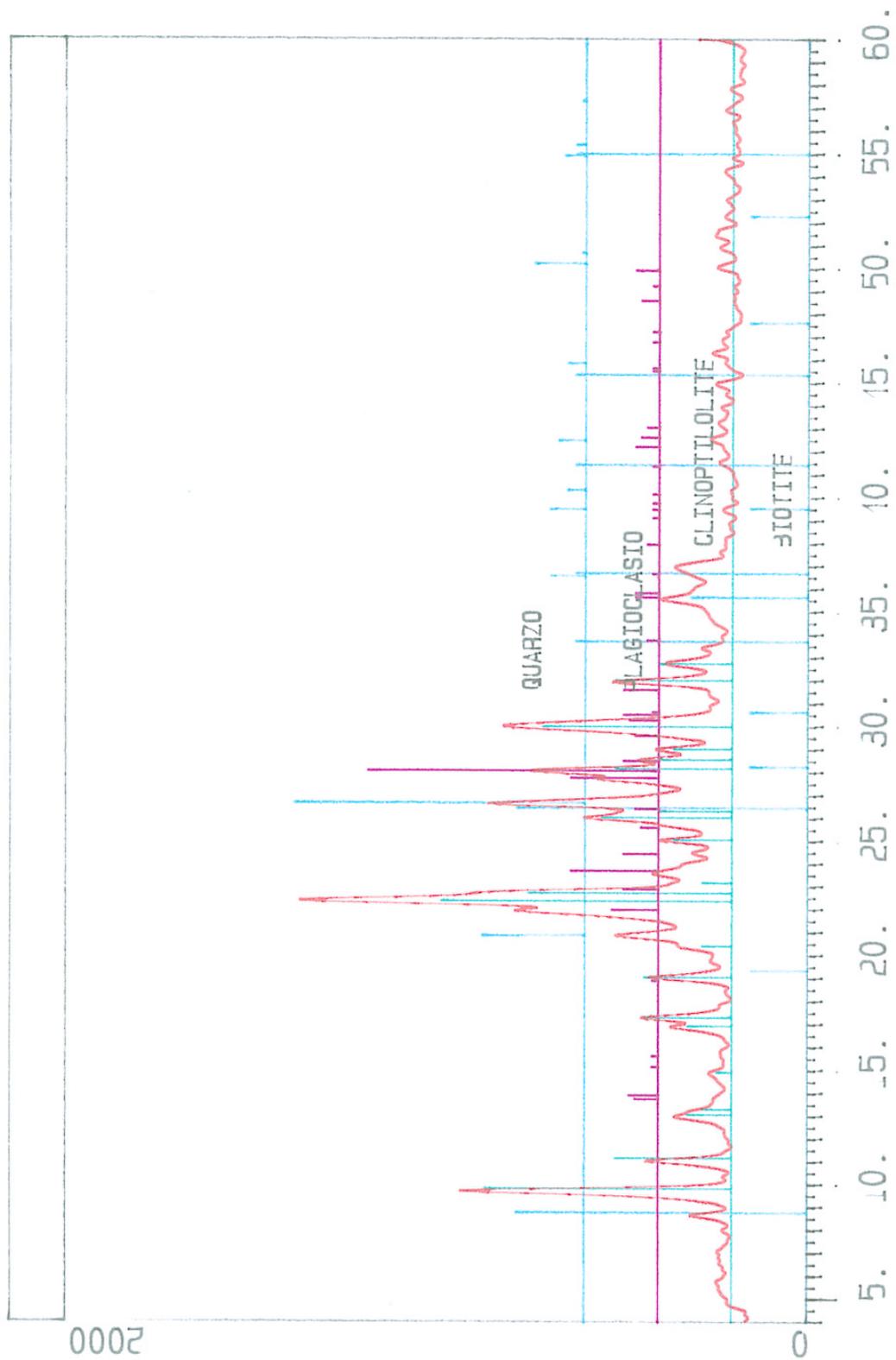


Figura 1.3. Diffratogramma del materiale Z<sub>3</sub>.

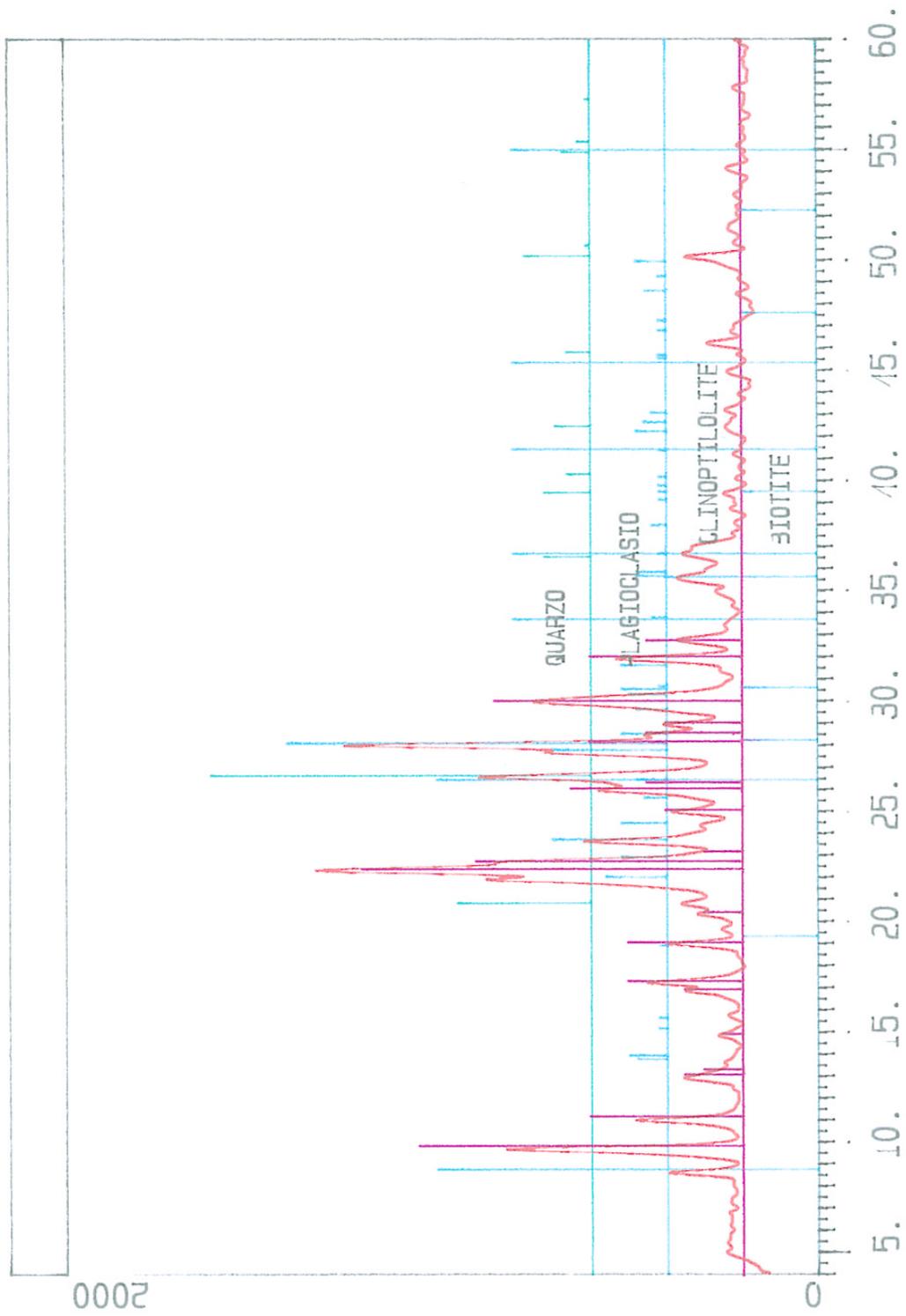


Figura 1.4 . Diffrattogramma del materiale Z4.

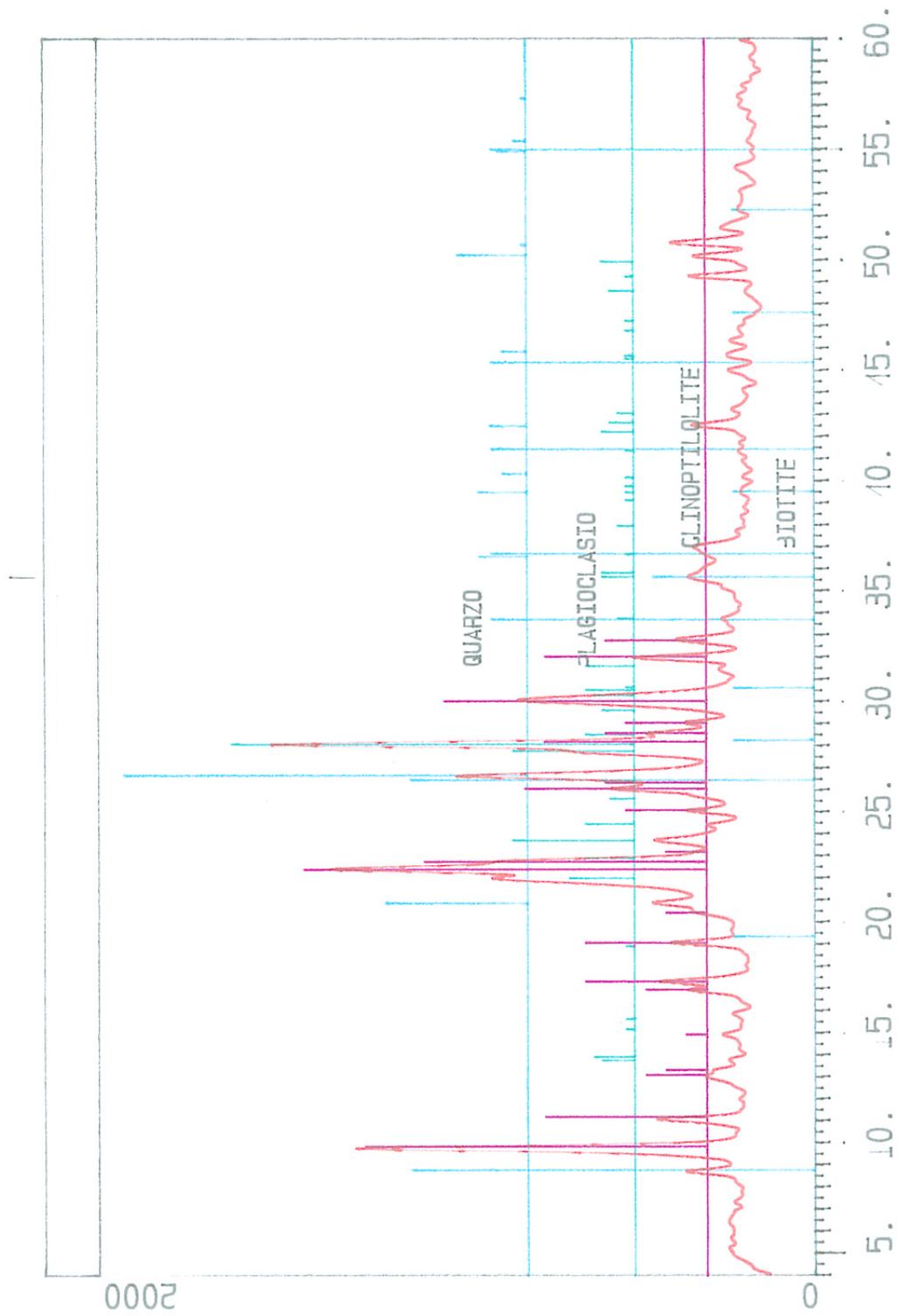
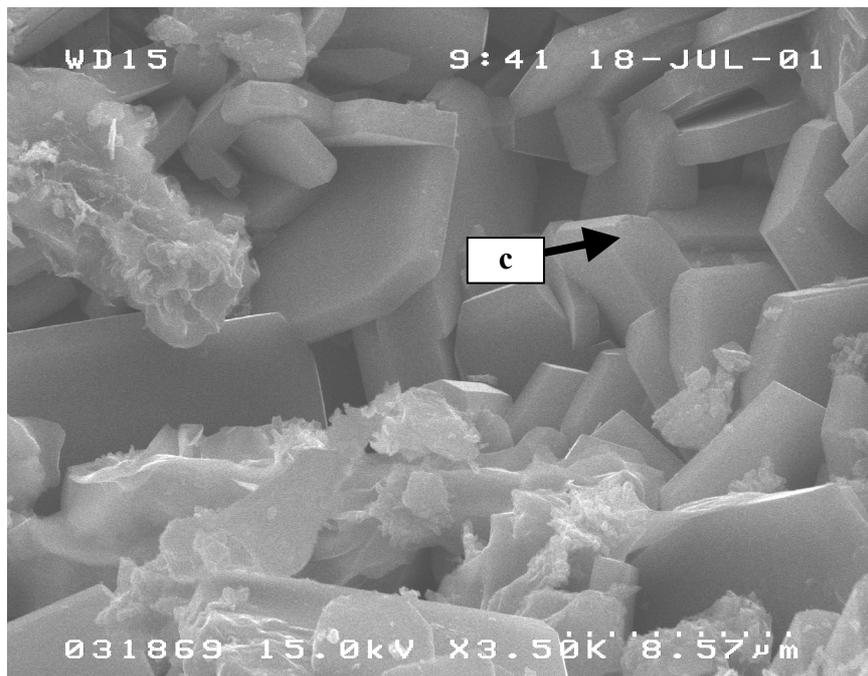
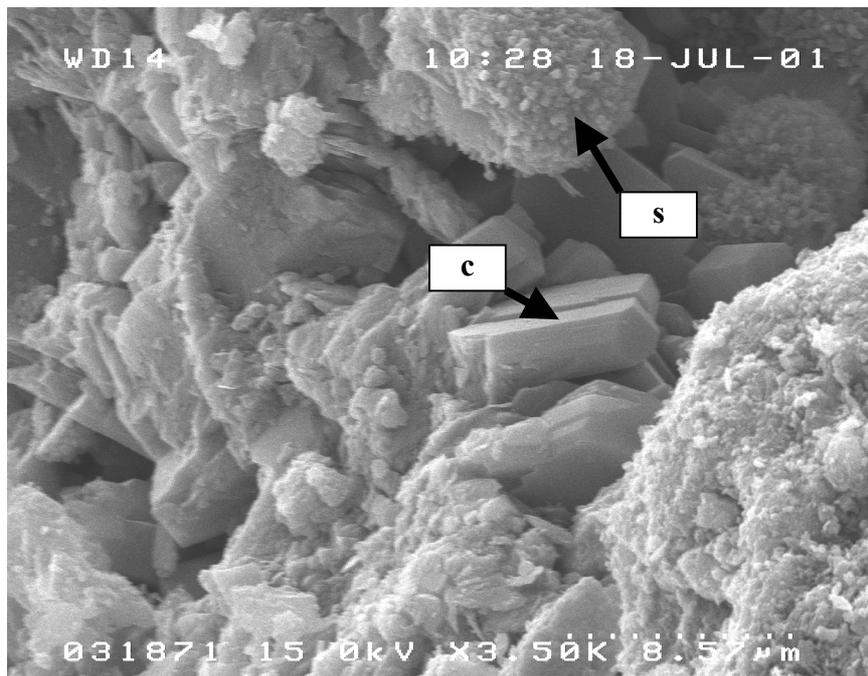


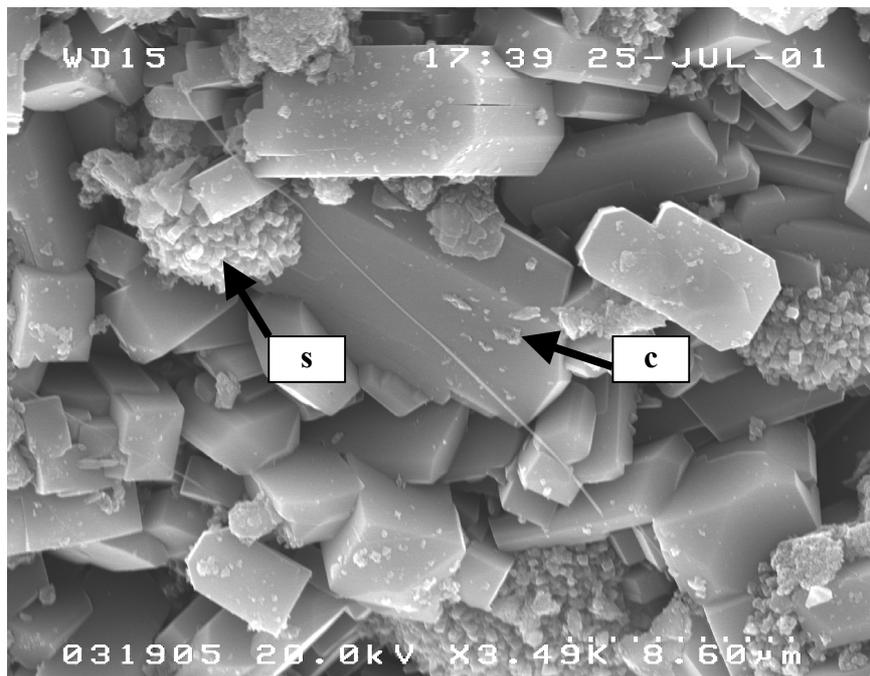
Figura 1.5. Diffratogramma del materiale Z5.



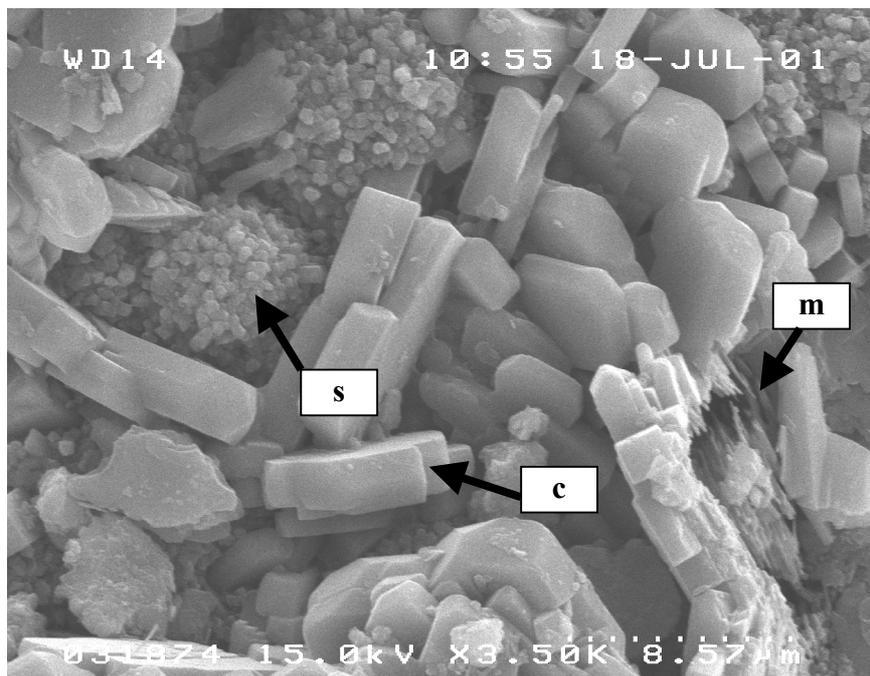
*Figura 1.6.* Ingrandimento al microscopio elettronico di un campione di materiale naturale di tipo  $Z_2$ , (Ingrandimento 1:3500).



*Figura 1.7.* Ingrandimento al microscopio elettronico di un campione di materiale naturale di tipo  $Z_3$ , (Ingrandimento 1:3500).



*Figura 1.8.* Ingrandimento al microscopio elettronico di un campione di materiale naturale di tipo  $Z_4$ , (Ingrandimento 1:3500).



*Figura 1.9.* Ingrandimento al microscopio elettronico di un campione di materiale naturale di tipo  $Z_{5r}$ , (Ingrandimento 1:3500).

### 1.1.2 Analisi Chimica

La composizione chimica dei materiali studiati è stata determinata, per ognuno, fondendo il tufo polverizzato con una soluzione di tetraborato di litio e solubilizzando successivamente la miscela con una soluzione di acido nitrico diluita.

Il materiale polverizzato (0.1 g) è stato posto a contatto con 1.2 g di  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  all'interno di un crogiolo Pt/Au alla temperatura di 1050°C in muffola per circa 15 minuti.

Il prodotto fuso è stato poi solubilizzato con una soluzione di acido nitrico 1M (35 mL) all'interno di un beker da 100mL con ancoretta magnetica e successivamente posto a contatto con un agitatore magnetico dotato di piastra scaldante.

Infine il contenuto del beker è stato portato a volume in un matraccio da 100 mL ed omogeneizzato.

Gli elementi sono stati determinati attraverso una spettroscopia di emissione atomica (AES) con sorgente al plasma ed accoppiamento induttivo (ICP) (Tipo JOBIN YVON Mod JY50) e spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS).

In *Tabella 1.2* è riportato il risultato dell'analisi chimica condotta sui diversi tipi di campione esaminato.

<i>Sostanza</i>		<i>Z<sub>2</sub></i>	<i>Z<sub>3</sub></i>	<i>Z<sub>4</sub></i>	<i>Z<sub>5</sub></i>
SiO <sub>2</sub>	% wt	65.8	64.7	65	64.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% wt	13.6	11.7	12	12.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% wt	2.85	2.1	2.5	2.3
CaO	% wt	2.7	2.2	2.1	2.1
MgO	% wt	0.98	0.86	0.78	0.93
Na <sub>2</sub> O	% wt	3.0	1.33	2.85	1.53
K <sub>2</sub> O	% wt	3.6	3.6	3.25	3.15
TiO <sub>2</sub>	% wt	0.21	0.17	0.19	0.19
MnO	% wt	0.049	0.03	0.14	0.05
L.O.I.	% wt	7	13.2	11	12.9
Zn	ppm	20	26	25	25
Cu	ppm	2	4	7	2
Pb	ppm	< 1	6	9	6
Cr	ppm	178	<1	1	1
Sn	ppm	< 5	<1	<1	<1
Sb	ppm	< 5	<1	<1	<1
Cd	ppm	< 1	2	2	2

*Tabella 1.2.* Analisi della composizione chimica dei diversi tipi di materiale naturale.

### 1.1.3 Determinazione della porosità

Il peso specifico e la porosità del materiale zeolitico sono stati determinati rispettivamente attraverso un picnometro a gas (ACCUPYC 1330 V201) ed un porosimetro (Carlo Erba Instruments 4000).

I risultati ottenuti, riportati in *Tabella 1.3*, evidenziano anche se limitatamente ai campioni analizzati un valore del peso specifico e della porosità simile per tutti i materiali.

<i>Zeolite</i>	<i>Porosità</i> [%]	<i>Peso Specifico</i> [g/cm <sup>3</sup> ]
Z <sub>1</sub>	21	2.72
Z <sub>2</sub>	20	2.45
Z <sub>3</sub>	19	2.33
Z <sub>4</sub>	19	2.33
Z <sub>5</sub>	12	2.33

*Tabella 1.3.* Porosità e peso specifico dei campioni di materiale naturale.

### 1.1.4 Determinazione della Capacità di Scambio Ionico (CEC)

La valutazione del CEC "Cation Exchange Capacity" della  $Z_2$  e  $Z_4$  è stata effettuata secondo il metodo dello scambio incrociato (cfr. *Pansini et al., 1995*). Questo metodo consiste di due fasi: partendo dalla zeolite in forma sodica, la zeolite è stata inizialmente convertita in forma potassica, determinando il sodio rilasciato e poi riconvertita in forma sodica, valutando il potassio liberato.

La metodica sperimentale consiste nel preparare 9 beute da 250 cm<sup>3</sup> nelle quali è stata posta una quantità nota di zeolite in forma sodica (circa 1 g) a contatto con 100 cm<sup>3</sup> di soluzione 0.5 M di KCl (Carlo Erba Reagents) alla temperatura costante di 25 °C (Bagno termostatico mod. Carlo Erba TR/12) ed in continua agitazione a 400 rpm con ancorette magnetiche (Agitatore IKA WERKE RO15P) fino ad ottenere la conversione completa della zeolite in forma potassica.

La prova ha richiesto un periodico rinnovamento della soluzione a contatto con la zeolite: ad intervalli di circa 48 ore la zeolite è stata lavata con acqua distillata e essiccata in stufa per 24 ore alla temperatura di 110 °C e, successivamente, è stata posta a contatto con una nuova soluzione di KCl per altre 48 ore.

La procedura è stata eseguita iterativamente monitorando lo ione Na<sup>+</sup>, rilasciato nella soluzione acquosa, tramite spettroscopia di emissione atomica (VIDEO 12 - Instrument Laboratory). Lo scambio nella forma potassica è stato considerato completato quando la concentrazione di Na<sup>+</sup> è risultata inferiore a 1 ppm.

Il valore della capacità di scambio cationico è stato calcolato tramite la seguente formula:

$$CEC = \frac{[C_{f,Na^+}] \cdot V_S}{W \cdot PE_{Na^+}} \quad (1.1)$$

il cui significato dei simboli è riportato nelle notazioni.

Successivamente si è proceduto alla verifica dello scambio incrociato ripetendo la procedura precedentemente descritta, mettendo a contatto quantità note di zeolite in forma potassica (circa 1 g) con 100 cm<sup>3</sup> di soluzione 0.5 M di NaCl (Carlo Erba Reagents), alla temperatura costante di 25 °C ed in continua agitazione.

La soluzione di contatto è stata anche in questo caso periodicamente rinnovata e monitorata rispetto alla concentrazione dello ione K<sup>+</sup>, procedendo in tal modo fino a quando questa non ha raggiunto un valore inferiore a 1 ppm.

Il materiale zeolitico ottenuto in seguito al trattamento descritto è stato considerato nuovamente convertito in forma sodica.

Analogamente la capacità di scambio cationico rispetto al potassio rilasciato è stato calcolato attraverso la seguente formula:

$$CEC = \frac{[C_{f,K^+}] \cdot V_S}{W \cdot PE_{K^+}} \quad (1.2)$$

Il valore della capacità di scambio cationico per le zeoliti naturali Z<sub>2</sub> e Z<sub>4</sub> determinato con il metodo dello scambio incrociato è risultato pari rispettivamente a 0.7 meq/g<sub>zeolite</sub> e 0.96 meq/g<sub>zeolite</sub>.

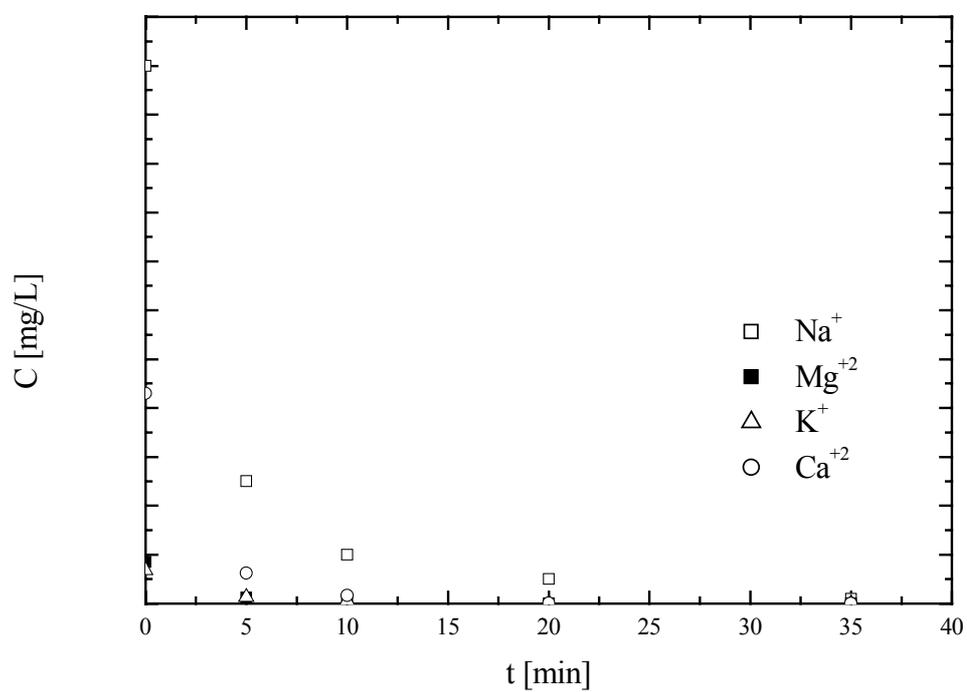
## 1.2 PRETRATTAMENTI DELLA ZEOLITE

### 1.2.1 Lavaggio

Il tufo è stato lavato in colonna con acqua distillata per eliminare le particelle fini eventualmente presenti. Il lavaggio è stato effettuato facendo percolare acqua distillata attraverso un letto impaccato contenente circa 80 g di materiale distribuiti in una colonna avente diametro pari a 4 cm ed un'altezza di 6.5 cm, impiegando una portata di 2.5 L/h mediante una pompa peristaltica (Watson Marlow 503S).

Al fine di verificare il comportamento del materiale durante la fase di lavaggio è stata monitorata la concentrazione degli ioni  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  presenti nella corrente in uscita dal letto impaccato, attraverso spettrofotometria ad assorbimento atomico (VIDEO 12 -Instrument Laboratory).

In *Figura 1.10* è stato riportato l'andamento della concentrazione dei cationi  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  monitorati in funzione del tempo relativo al lavaggio della zeolite  $Z_{4b}$ . La concentrazione dello ione  $Na^+$  è inferiore a 1 ppm dopo 35 minuti di lavaggio, mentre per gli ioni  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  tale condizione è raggiunta dopo 5 minuti di lavaggio. Le concentrazioni degli ioni  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  sono inferiori al ppm nel primo prelievo mentre gli ioni  $Sb^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$  e  $Sr^{2+}$  sono totalmente assenti. Un comportamento analogo è stato riscontrato nel lavaggio degli altri tipi di zeolite investigati.



*Figura 1.10.* Andamento della concentrazione degli ioni in uscita dalla colonna durante il lavaggio della zeolite  $Z_{4b}$ .

## 1.2.2 Conversione del materiale originario in forma sodica

È noto che la zeolite convertita in forma sodica presenta delle capacità superiori rispetto alla stessa zeolite nella forma originaria per questo motivo il materiale è stato impiegato sia nella forma originaria e sia in forma sodica.

Il processo di conversione è stato eseguito utilizzando un letto impaccato di zeolite di 4 cm di diametro e 6.5 cm di altezza (80g), all'interno di un gocciolatore.

Il letto impaccato è stato alimentato con una soluzione 0.5 M di NaCl, ad una portata di 8 L/h, mediante l'impiego di una pompa peristaltica.

La conversione è stata ritenuta completata quando la concentrazione di  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  nell'effluente è risultata inferiore a 1 ppm.

In particolare, fra gli ioni monitorati, il  $K^+$  ha dimostrato avere la cinetica più lenta durante la conversione per entrambe le zeoliti  $Z_2$  e  $Z_{4b}$ .

La conversione è stata raggiunta dopo 20 ore per il materiale di tipo e 15 ore per la zeolite di tipo  $Z_2$ .

Successivamente, la zeolite scambiata è stata lavata con acqua distillata per 1 ora e essiccata in stufa a 110 °C per 24 ore.

### 1.3 PROVE DI EQUILIBRIO

Le prove di equilibrio sono state eseguite in un bagno termostatico (ISCO GTR 90) regolato ad una temperatura pari a 25°C e munito di un agitatore magnetico (IKA WERKE RO15P) impostato ad una velocità di 400 giri al minuto, mettendo a contatto, all'interno di beute da 250 cm<sup>3</sup>, quantità note della zeolite in esame (0.5÷4 g) con 50÷200 cm<sup>3</sup> di soluzione acquosa del cloruro dello metallo di interesse (cfr. *Figura 1.11*).

I reagenti PbCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub> sono stati forniti dalla Carlo Erba Reagents mentre NH<sub>4</sub>Cl, CdCl<sub>2</sub> e CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O dalla Aldrich Chem.Co.

I tempi di contatto necessari per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio sono stati determinati preventivamente per ciascuna specie investigata, successivamente la concentrazione iniziale e finale di ogni campione è stata determinata per gli ioni Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> attraverso spettroscopia di emissione ottica (OES) con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP, Tipo ARL FISONS ICP ANALYZER 3520 B), con l'ausilio di un calcolatore che acquisisce ed elabora i dati tramite software (VISION ARL 2.1-C0).

La determinazione dello ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> è stata effettuata con una verifica incrociata attraverso la cromatografia ionica ed il metodo dell'indofenolo.

Una volta determinate le concentrazioni in soluzione in condizioni di equilibrio ( $C_f$ ), le corrispondenti concentrazioni in fase solida ( $q$ ), sono state calcolate attraverso il seguente bilancio di materia:

$$q = \frac{V_s \cdot (C_i - C_f)}{W} \quad (1.3)$$

dove  $V_s$  rappresenta il volume della soluzione,  $C_i$  la concentrazione iniziale in soluzione e  $W$  il peso della zeolite.

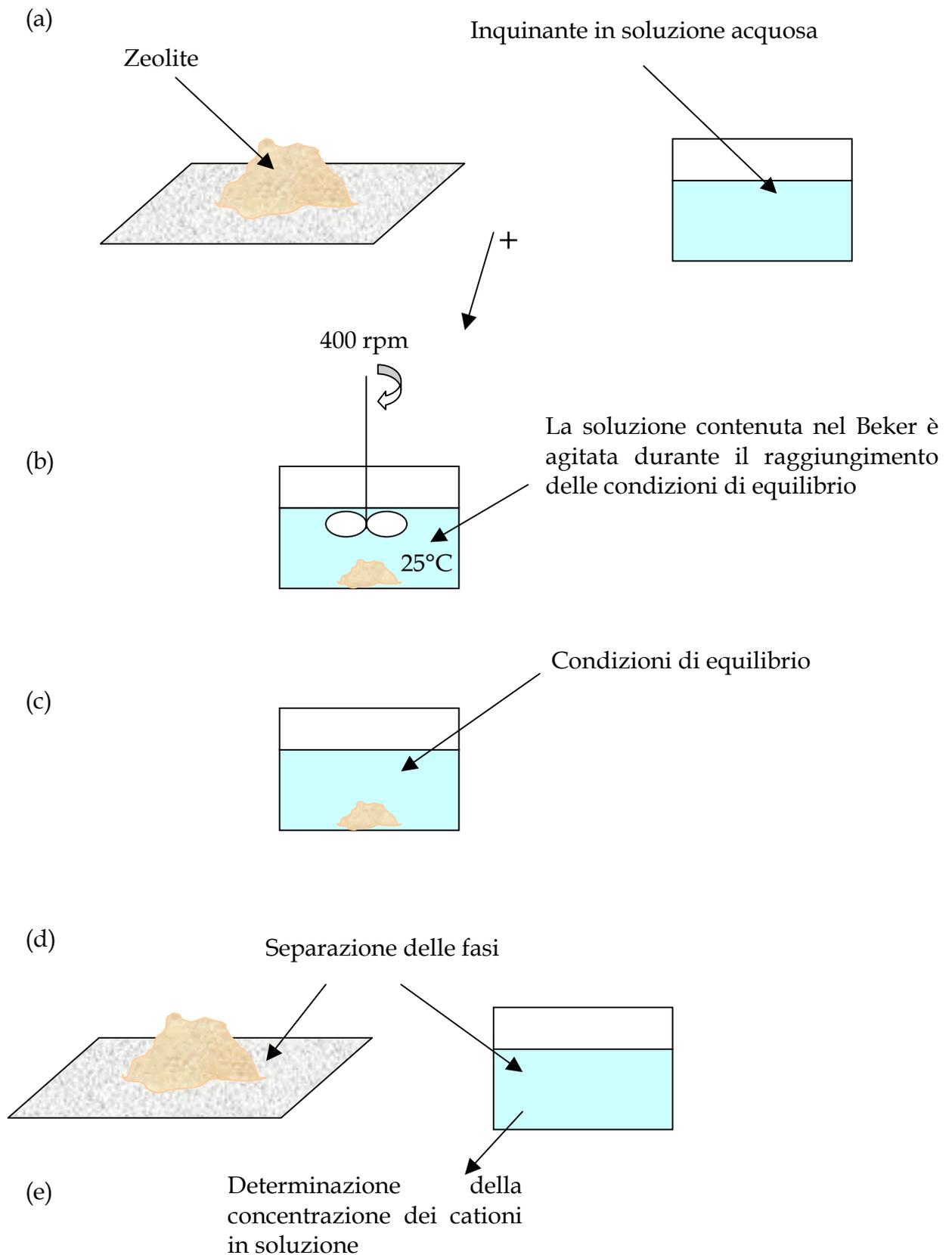


Figura 1.11. Prova sperimentale per la determinazione delle condizioni di equilibrio.

## 1.4 IMPIANTO PILOTA E PROVE SPERIMENTALI

E' stato messo a punto un impianto pilota per studiare e valutare le potenzialità applicative di materiali in processi di adsorbimento e di scambio ionico.

L'apparato sperimentale con il quale sono state effettuate le prove sperimentali in continuo, è stato riportato in *Figura 1.12* (cfr. *Dorfner, 1991*).

L'impianto, costituito da una colonna di vetro riempita del materiale zeolitico ed alimentata in continuo secondo la configurazione alto-basso impiegando una pompa PROSTAR 210/215 Solvent Delivery Module con soluzioni di  $PbCl_2$  a concentrazioni note e portata prestabilita, consente di ottenere le curve di saturazione, ovvero l'andamento della concentrazione dell'inquinante nell'effluente dalla colonna in funzione del tempo. La colonna è stata dotata di 2 pistoni regolabili in base all'altezza occupata dal letto fisso per evitare la presenza del battente di liquido in testa alla colonna.

L'impianto pilota dispone, inoltre, di un campionatore (Prostar 704, fraction collector), posizionato in uscita dalla colonna in grado di eseguire prelievi di effluente in tempi e quantità stabilite dall'utilizzatore.

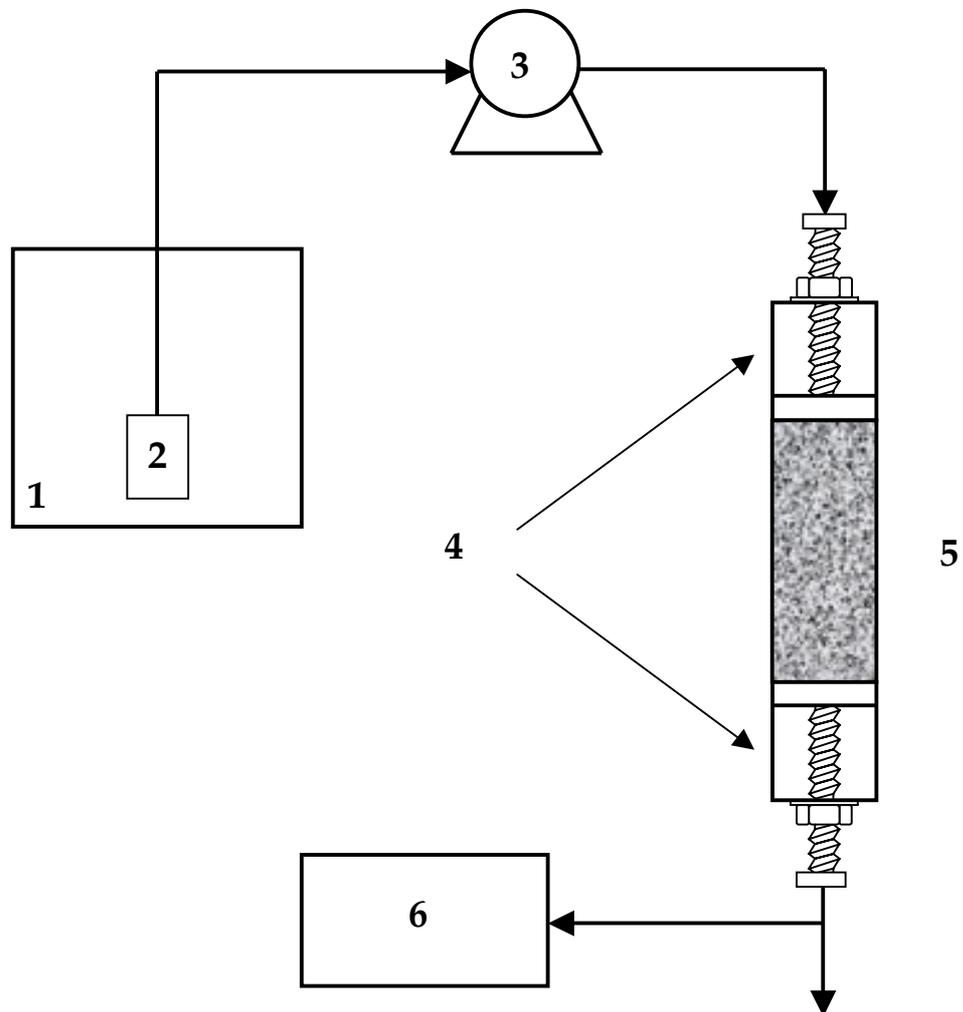
Le prove sono state eseguite utilizzando i seguenti tipi di materiale naturale la  $Z_2$  e la  $Z_2-Na$ .

I campioni di effluente, prelevati ad intervalli di circa 30 minuti attraverso un campionatore programmabile sono stati analizzati tramite spettroscopia a emissione ottica (OES) con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) (Tipo ARL FISIONS ICP ANALYZER, 3520 B, con l'ausilio di un calcolatore che acquisisce ed elabora i dati tramite il software VISION ARL 2.1-C0).

Le caratteristiche del letto impaccato e le rispettive condizioni operative relative alle diverse prove in continuo sono state riportate in *Tabella 1.4*.

Nell'ambito delle prove in continuo, per il tempo di rottura, è stato considerato il tempo necessario per il raggiungimento del valore di concentrazione dell'inquinante in uscita dalla colonna pari al 5% del valore in ingresso.

L'importanza di questo tempo è legata al fatto che ai fini pratici non interessa raggiungere la completa saturazione del letto, ma piuttosto che non venga superato un determinato valore prefissato di concentrazione in uscita dalla colonna tipicamente legato alla normativa di legge.



- 1 - Alimentazione**
- 2 - Filtro**
- 3 - Pompa**
- 4 - Pistoni**
- 5 - Letto**
- 6 - Campionatore**

*Figura 1.12.* Impianto pilota impiegato per le prove in continuo.

<i>Run</i>	<i>Sistema</i>	<i>Quantità di Zeolite [g]</i>	<i>Portata [L/h]</i>	<i>Concentrazione di ingresso [mol/m<sup>3</sup>]</i>	<i>Altezza del letto [m]</i>
1	$Z_2/Pb^{+2}$	50	1.2	$3.137 \cdot 10^{-1}$	$2.3 \cdot 10^{-1}$
2	$Z_2-Na/Pb^{+2}$	50	1.2	$3.137 \cdot 10^{-1}$	$2.3 \cdot 10^{-1}$

*Tabella 1.4.* Condizioni operative delle prove in continuo.

## 1.5. Bibliografia

Dorfner K., *Ion Exchangers* 1991.

Pansini M., Colella C., Caputo D., De Gennaro M., Langella A., *Microporous Materials*,  
1995, V5, 357-364.

# CAPITOLO II

## MODELLO MATEMATICO PER L'INTERPRETAZIONE DELLE ISOTERME DI EQUILIBRIO

## 2.1 ISOTERME DI ADSORBIMENTO

L'equilibrio tra la specie in fase liquida ed in fase solida (materiale naturale) è stato interpretato con un processo di adsorbimento; per questo motivo sono state confrontate le simulazioni ottenute con diverse isoterme quali la Freundlich, Fritz-Schündler, Langmuir, Radke-Prausnitz, Toth (*Perry's Handbook*, 1997, Wankat, 1990) constatando che un buon compromesso tra semplicità del modello e correlazione con i dati sperimentali può essere ottenuto utilizzando l'isoterma di Langmuir che si presenta nella seguente forma:

$$q = \frac{q_{max} K C_f}{1 + K C_f} \quad (2.1)$$

dove  $q$  rappresenta la concentrazione in fase solida della specie adsorbita e  $C_f$  è la corrispondente concentrazione all'equilibrio in fase liquida. Le espressioni delle altre isoterme di adsorbimento sono state inserite in *Tabella 2.1*.

Nelle *Figure 2.1 e 2.2* è stato riportato il confronto tra i dati sperimentali relativi rispettivamente all'equilibrio dei sistemi  $Z_1/Cu^{+2}$  e  $Z_2-Na/Pb^{+2}$  ed i risultati modellistici ottenuti utilizzando le isoterme citate che coinvolgono da 2 a 4 parametri.

I risultati ottenuti per gli altri sistemi *Zeolite/Inquinante* essendo molto simili a quelli riportati nelle precedenti *Fig. 2.1 e 2.2* non sono stati riportati.

---

*Isoterme di adsorbimento*

---

*Freundlich*

$$q = K_F \cdot C^{1/n_F}$$

*Radke-Prausnitz*

$$q = \frac{q_{RP} K_{RP} C}{1 + K_{RP} C^{n_{RP}}}$$

*Toth*

$$q = \frac{q_T \cdot C}{\left[ (1/K_T) + C^{n_T} \right]^{1/n_T}}$$

*Fritz-Schüндler*

$$q = \frac{q_{FS} \cdot C^{n_{FS1}}}{1 + K_{FS} \cdot C^{n_{FS2}}}$$

---

*Tabella 2.1.* Isoterme di adsorbimento.

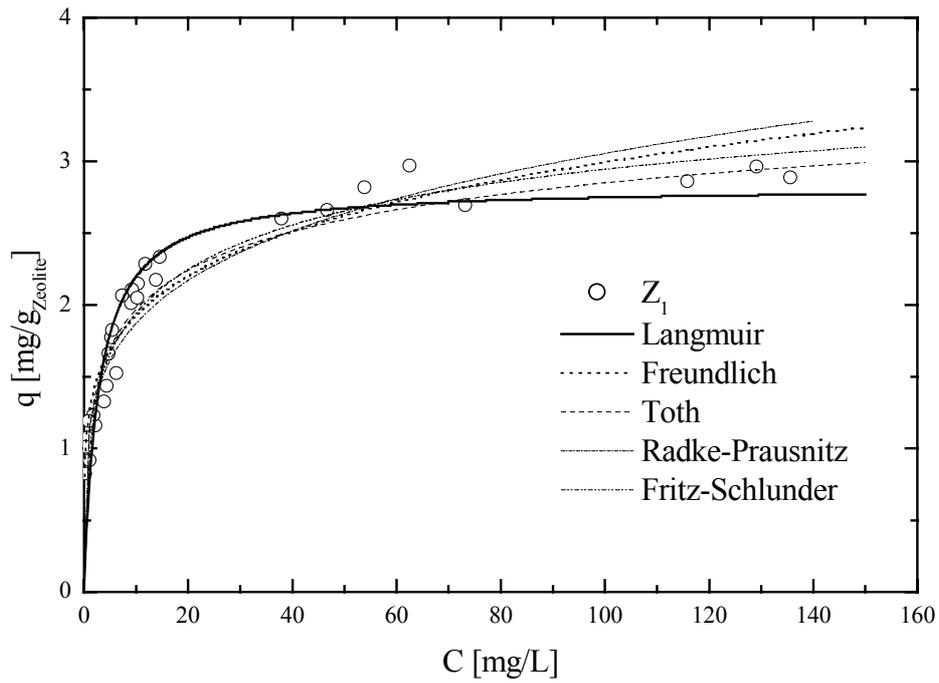


Figura 2.1. Confronto fra alcune isoterme di adsorbimento nell'interpretazione del sistema  $Z_1/Cu^{+2}$ .

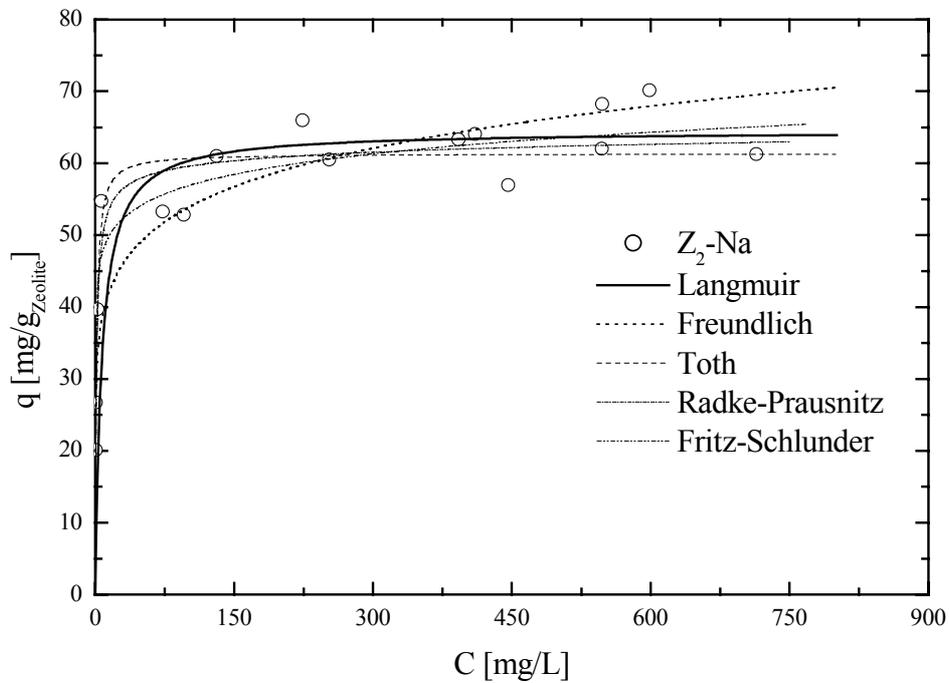


Figura 2.2. Confronto fra alcune isoterme di adsorbimento nell'interpretazione del sistema  $Z_2-Na/Pb^{+2}$ .

## 2.2 CONFRONTO TRA DATI SPERIMENTALI ED RISULTATI MODELLISTICI PER SISTEMI ZEOLITE/INQUINANTE

I dati di equilibrio dei diversi sistemi *Zeolite/Inquinante* riportati in *Tabella 2.2*, sono stati interpretati ipotizzando un processo di adsorbimento.

	<i>Inquinante</i>
$Z_1$	$Cd^{+2}, Cu^{+2}, NH_4^+, Pb^{+2}$
$Z_2$	$Cd^{+2}, Cu^{+2}, NH_4^+, Pb^{+2},$ $Zn^{+2}$
$Z_{3b}$	$Pb^{+2}$
$Z_{4b}$	$Cd^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}$
$Z_{5a}$	$Pb^{+2}$
$Z_{5b}$	$Cd^{+2}, Pb^{+2}$
$Z_{2-Na}$	$Cd^{+2}, Cu^{+2}, NH_4^+, Pb^{+2},$ $Zn^{+2}$
$Z_{4b-Na}$	$NH_4^+, Pb^{+2}$

*Tabella 2.2.* Prove sperimentali eseguite sui diversi sistemi *Zeolite/Inquinante*.

E' stata adottata una isoterma di adsorbimento per poter avere una descrizione dell'equilibrio *Zeolite/Inquinante* prescindendo dalla determinazione di altri ioni eventualmente presenti in soluzione e caratterizzando il materiale naturale determinandone la capacità di rimozione di inquinante dalla soluzione acquosa.

Le capacità di rimozione, ottenute per le diverse zeoliti investigate, rispetto agli ioni  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Pb^{+2}$  e  $Zn^{+2}$ , sono state confrontate con alcuni dati disponibili in letteratura e riportate in *Tabella 2.3*.

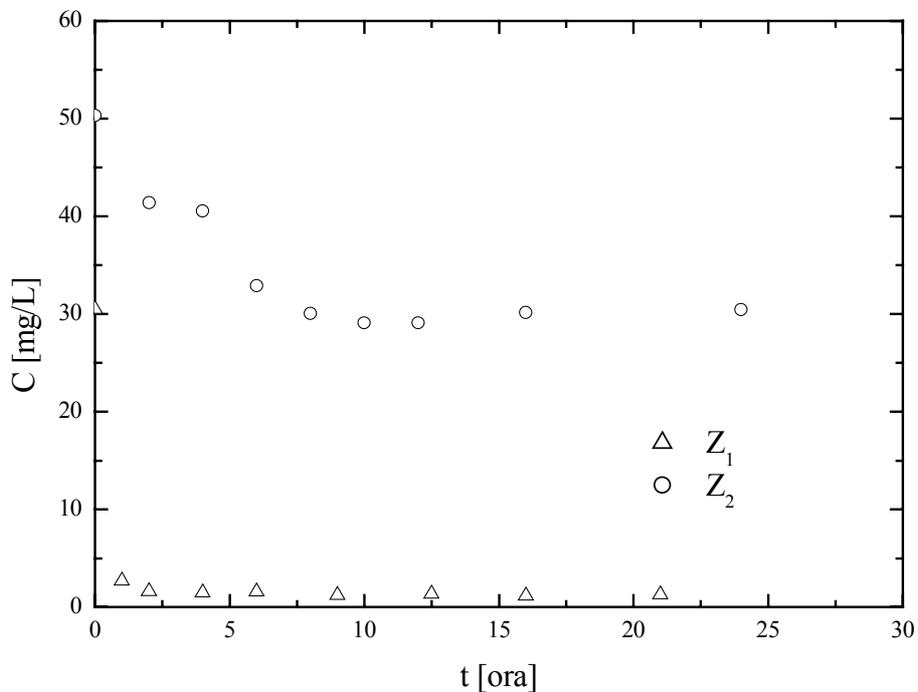
**Tabella 2.3.** Confronto della capacità di adsorbimento o scambio ionico dei materiali naturali investigati nel presente lavoro con alcune zeoliti naturali contenenti Clinoptilolite riportate in letteratura.

$Cu^{+2}$ [meq/g]	$Cd^{+2}$ [meq/g]	$Pb^{+2}$ [meq/g]	$Zn^{+2}$ [meq/g]	$NH_4^+$ [meq/g]	Referenze
—	1.07 - 1.24	0.6 - 0.96	—	—	<i>Kesraoui-ouki et al.</i> , (1993)
0.7	0.7	0.75	—	—	<i>Kurama e Kaya</i> , (1995)
0.88 - 1.42	0.84 - 1.24	—	—	—	<i>Semmens e Martin</i> (1988)
—	0.24 - 0.42	0.76 - 0.88	—	—	<i>Curkovic et al.</i> , (1997)
—	—	—	0.52 - 0.76	—	<i>Cerjan-Stefanovic et al.</i> , (1996)
0.093	0.06	0.161	—	0.18	$Z_1$ <i>Cincotti et al.</i> , (2000)
0.15	0.17	0.31	0.14	0.45	$Z_2$ <i>Cincotti et al.</i> , (2000)
—	—	0.41	—	—	$Z_{3b}$
0.36	0.19	0.6	0.1	—	$Z_{4b}$
—	0.05	0.28	—	—	$Z_{5b}$
0.1	0.1	0.18	—	0.21	$Z_1$ -Na
0.38	0.25	0.62	0.25	0.68	$Z_2$ -Na <i>Cincotti et al.</i> , (2000)
0.97	0.97	0.97	—	1.1	$Z_{4b}$ -Na

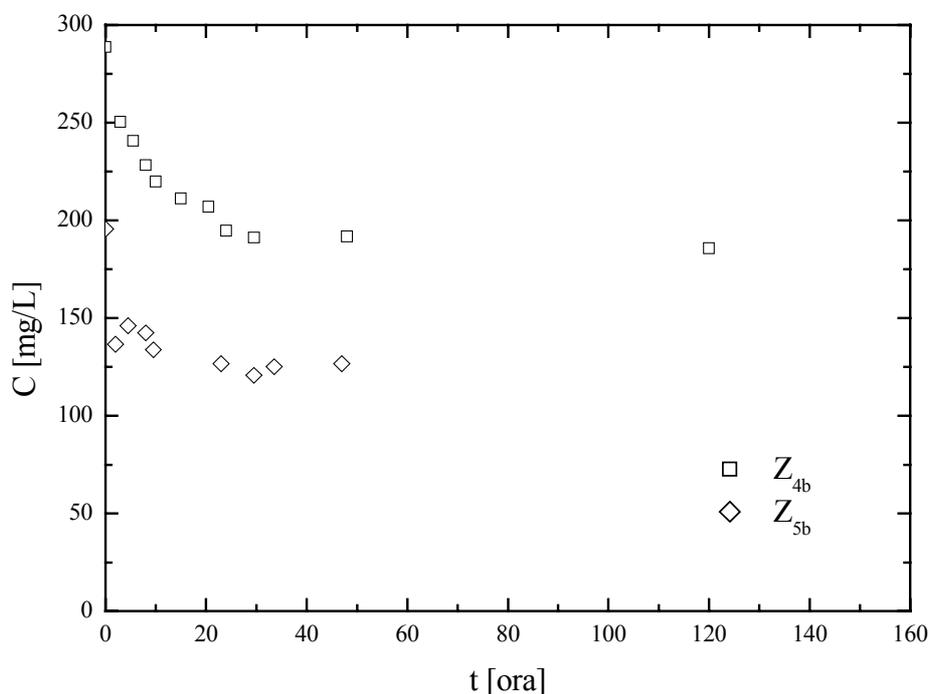
### 2.2.1 Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema Zeolite/ $Cd^{+2}$

Nel caso dei sistemi *Zeolite/ $Cd^{+2}$*  le prove di equilibrio sono state precedute dalla determinazione del tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio.

I risultati ottenuti per i sistemi  $Z_1, Z_2, Z_{4b}, Z_{5b}$  sono stati riportati nelle *Figure 2.3* e *2.4*. Il raggiungimento delle condizioni di equilibrio è risultato, per i materiali  $Z_1$  e  $Z_2$  rispettivamente pari a circa 4 e 12 ore, mentre per i materiali  $Z_{4b}$  e  $Z_{5b}$  l'equilibrio è stato raggiunto rispettivamente dopo 25 e 6 ore.



*Figura 2.3.* Confronto del tempo necessario per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio per i sistemi  $Z_1$  e  $Z_2$ .



**Figura 2.4.** Confronto del tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio per i sistemi  $Z_{4b}$  e  $Z_{5b}$ .

Le interpretazioni dei dati di equilibrio attraverso l'isoterma di Langmuir per i diversi sistemi studiati, sono stati riportati in *Figura 2.5*.

La maggiore capacità di adsorbimento fra i materiali nella forma originaria è stata riscontrata per i materiali  $Z_2$  e  $Z_{4b}$  con valori pari a circa 9.5 e 10.63 mg/g. Dal confronto delle isoterme e dei rispettivi parametri ottenuti dalla procedura di regressione con i dati sperimentali, (*cfr.*, *Tabella 2.4*) si nota che la conversione del materiale in forma sodica determina un aumento della capacità massima di adsorbimento infatti le zeoliti di tipo  $Z_1-Na$  e  $Z_2-Na$  hanno una capacità di rimozione rispettivamente pari a 5.9 e 14.3 mg/g, notevolmente superiore alle corrispettive ottenute con lo stesso materiale nella forma originaria.

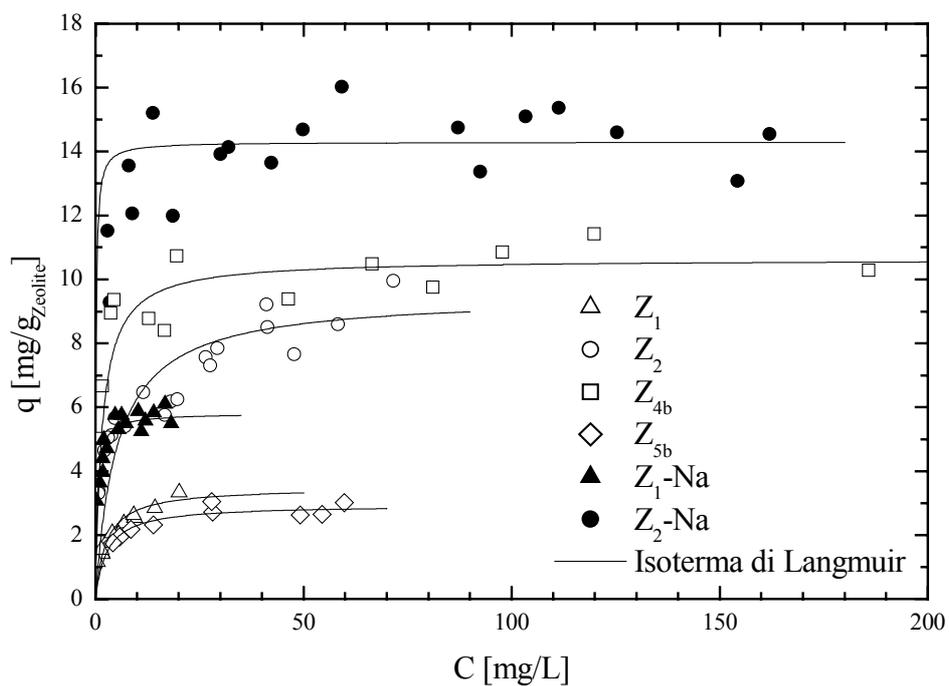


Figura 2.5. Interpretazione delle isoterme per i sistemi Zeolite/ $Cd^{+2}$ .

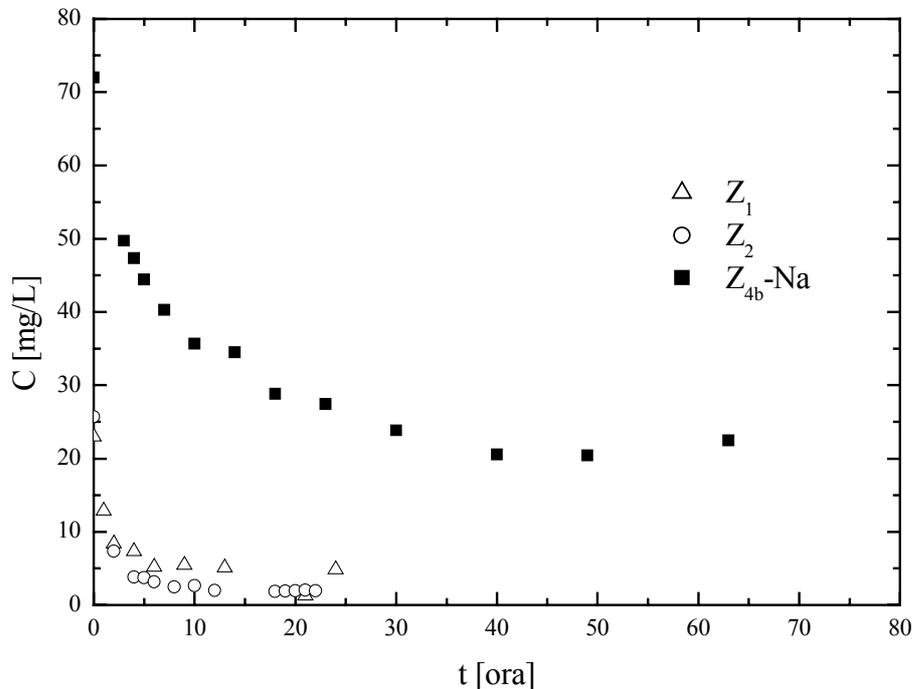
<i>Materiale Naturale</i>	$q_{max}$ [mg/g]	$K$ [L/mg]
$Z_1$	3.49	$3.8 \cdot 10^{-1}$
$Z_2$	9.5	$1.9 \cdot 10^{-1}$
$Z_{4b}$	10.63	$6.2 \cdot 10^{-1}$
$Z_{5b}$	2.94	$3.6 \cdot 10^{-1}$
$Z_1-Na$	5.8	2.38
$Z_2-Na$	14.3	6.68

Tabella 2.4. I parametri dell'isoterma di Langmuir per i sistemi Zeolite/ $Cd^{+2}$ .

## 2.2.2 Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema Zeolite/ $Cu^{+2}$

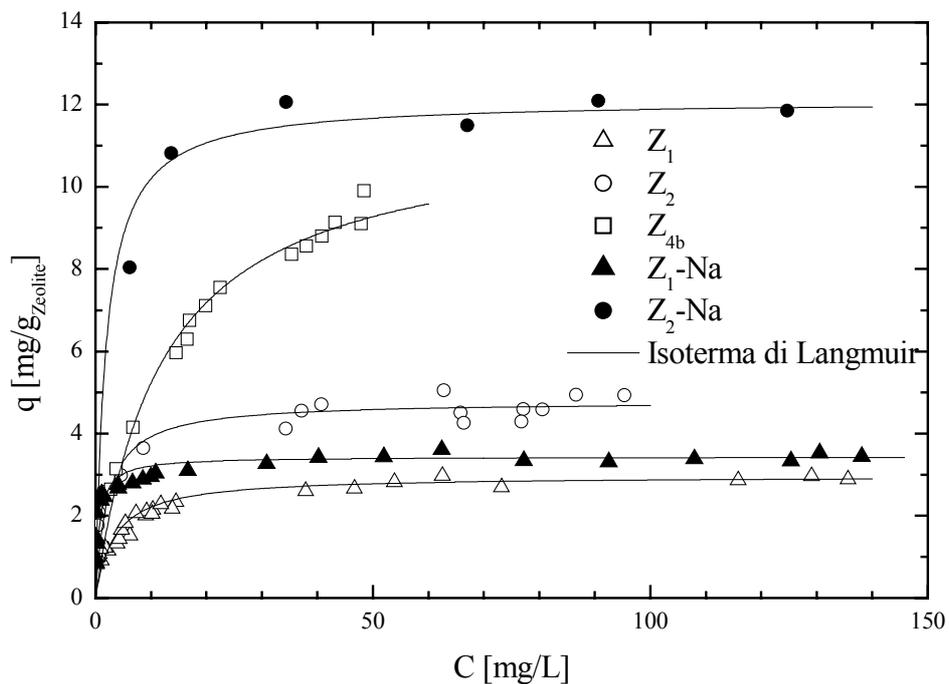
L'esecuzione delle prove di equilibrio per i sistemi  $Z_1/Cu^{+2}$ ,  $Z_2/Cu^{+2}$  e  $Z_{4b}-Na/Cu^{+2}$  è stata preceduta dalla determinazione del tempo necessario al raggiungimento dello stesso.

In *Figura 2.6* è stato riportato, l'andamento della concentrazione di  $Cu^{+2}$  nella soluzione posta a contatto con circa 1 g di materiale, in funzione del tempo. La concentrazione per i primi due sistemi non subisce ulteriore variazione nel tempo dopo 12 ore mentre per il sistema  $Z_{4b}-Na/Cu^{+2}$  è necessario un tempo minimo di 50 ore.



*Figura 2.6.* Confronto dei tempi per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio per i sistemi  $Z_1/Cu^{+2}$ ,  $Z_2/Cu^{+2}$  e  $Z_{4b}-Na/Cu^{+2}$ .

Seguendo la procedura sperimentale descritta precedentemente, per i tre sistemi  $Z_1/Cu^{+2}$ ,  $Z_2/Cu^{+2}$  e  $Z_{4b}-Na/Cu^{+2}$ , sono state ottenute le isoterme di equilibrio e successivamente sono state descritte attraverso l'isoterma di adsorbimento di Langmuir graficate in *Figura 2.7*. È possibile osservare come, a parità del valore di concentrazione in soluzione all'equilibrio, la concentrazione in fase solida del  $Cu^{+2}$  sui materiali in forma sodica sia notevolmente superiore rispetto ai corrispettivi materiali nella loro forma originaria. In particolare il confronto dei parametri dell'isoterma di Langmuir ottenuti per i diversi sistemi *Zeolite/Inquinante* (cfr. *Tabella 2.5*) indicano una capacità massima di adsorbimento del  $Cu^{+2}$  pari a 12 mg/g nel caso del materiale  $Z_2-Na$ .



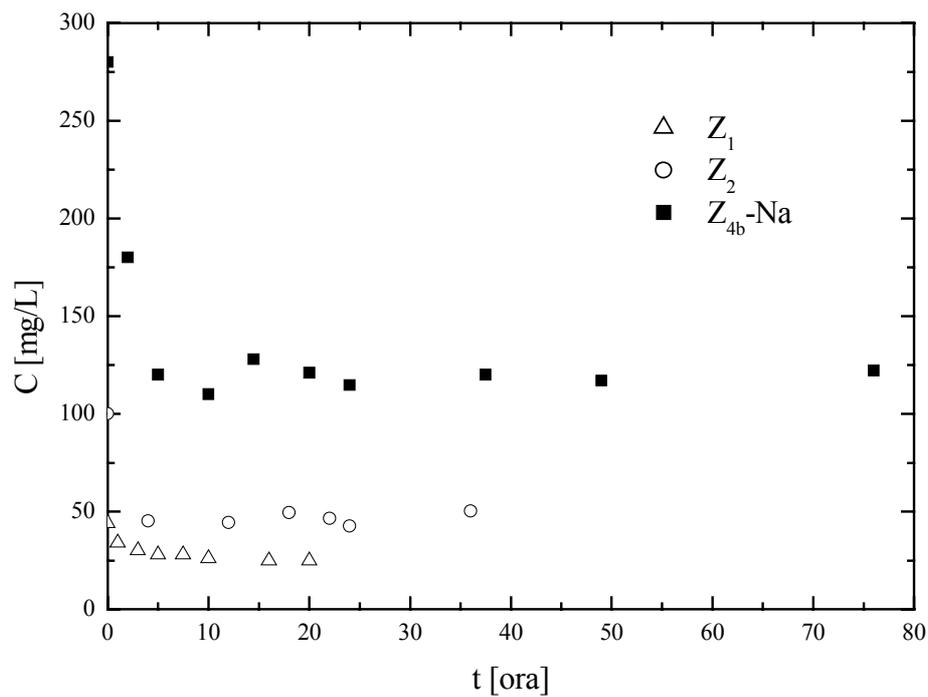
*Figura 2.7.* Interpretazione delle isoterme per i sistemi *Zeolite/Cu<sup>2+</sup>*.

<i>Materiale Naturale</i>	$q_{max}$	$K$
	[mg/g]	[L/mg]
$Z_1$	2.96	$2.9 \cdot 10^{-1}$
$Z_2$	4.78	$4.5 \cdot 10^{-1}$
$Z_1-Na$	3.44	1.43
$Z_2-Na$	14.3	6.68
$Z_{4b}-Na$	11.5	$8.32 \cdot 10^{-2}$

*Tabella 2.5.* I parametri dell'isoterma di Langmuir per i sistemi *Zeolite/Cu<sup>2+</sup>*.

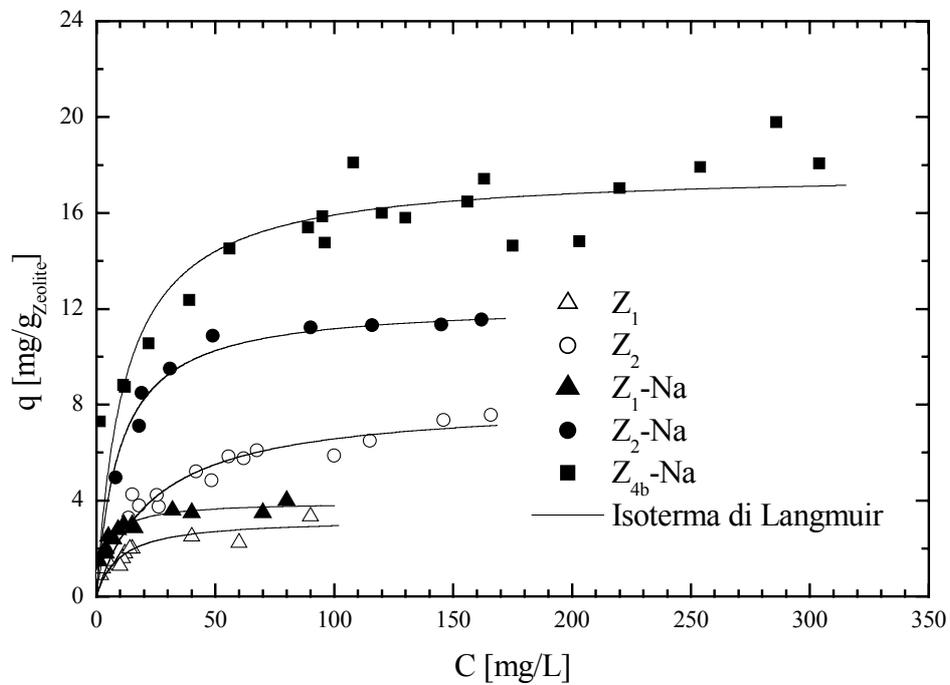
### 2.2.3 Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema Zeolite/ $\text{NH}_4^+$

Il tempo necessario per il raggiungimento della condizioni di equilibrio per i 3 materiali esaminati  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_{4b}\text{-Na}$  nel caso dello ione Ammonio è mostrato in *Figura 2.8* ed è pari a circa 15 ore.



*Figura 2.8.* Confronto dei tempi per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio per i sistemi  $Z_1/\text{NH}_4^+$ ,  $Z_2/\text{NH}_4^+$  e  $Z_{4b}\text{-Na}/\text{NH}_4^+$ .

Le prove di equilibrio dei sistemi *Zeolite/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*, riportate in *Figura 2.9*, evidenziano un comportamento analogo ai sistemi rappresentati precedentemente in cui l'effetto dovuto alla conversione del materiale in forma sodica determina un aumento della capacità di adsorbimento anche se in questo caso le isoterme sono meno favorite rispetto alle isoterme ottenute con gli altri inquinanti.



*Figura 2.9.* Interpretazione delle isoterme per i sistemi *Zeolite/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*.

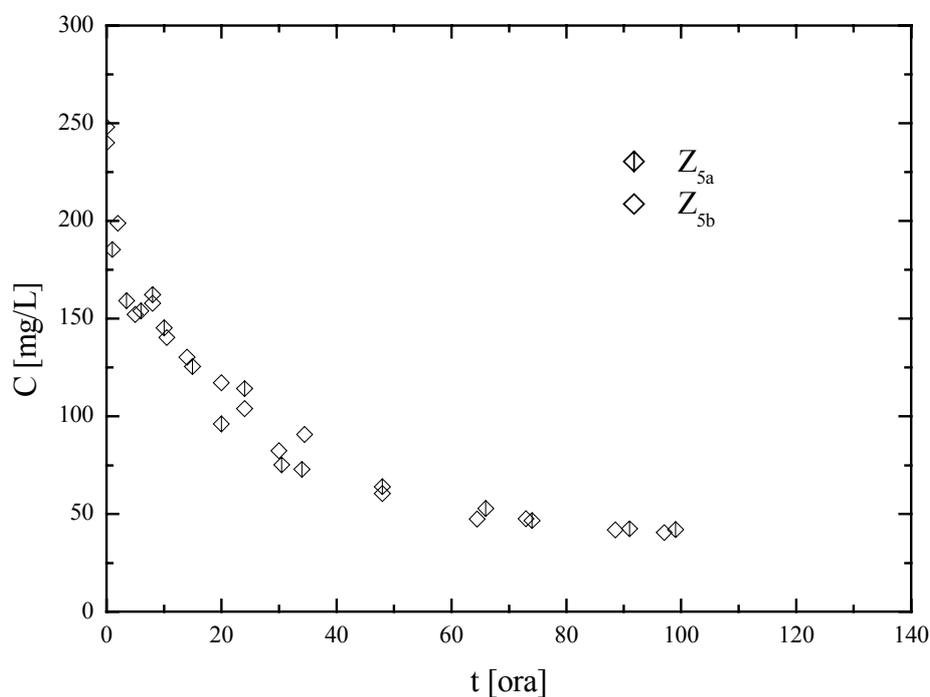
I parametri dell'isoterma di Langmuir relativi alle interpretazioni dei diversi sistemi Zeolite/ $\text{NH}_4^+$  che compaiono in *Figura 2.9*, sono stati riportati in *Tabella 2.6*.

<i>Materiale Naturale</i>	$q_{max}$	$K$
	[mg/g]	[L/mg]
$Z_1$	3.23	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$Z_2$	8.15	$4.0 \cdot 10^{-2}$
$Z_1\text{-Na}$	3.95	$2.4 \cdot 10^{-1}$
$Z_2\text{-Na}$	12.26	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$Z_{4b}\text{-Na}$	17.79	$8.48 \cdot 10^{-2}$

**Tabella 2.6.** I parametri dell'isoterma di Langmuir per i sistemi Zeolite/ $\text{NH}_4^+$ .

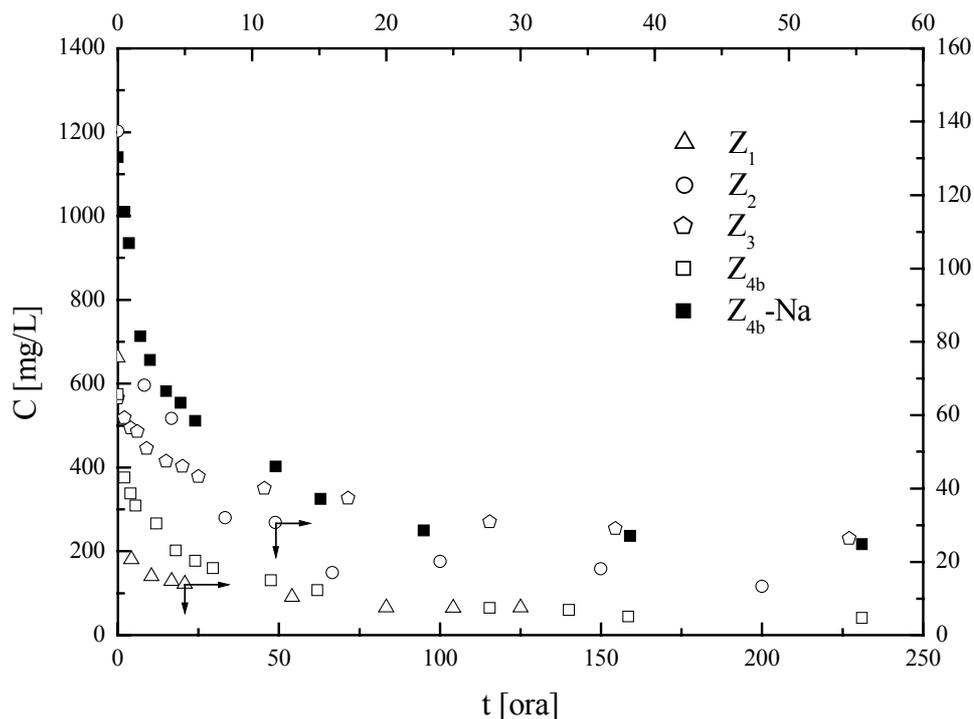
## 2.2.4 Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema *Zeolite/Pb<sup>2+</sup>*

Come indicato nel capitolo precedente anche nel caso dei sistemi *Zeolite/Pb<sup>2+</sup>*, impiegando i materiali naturali  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_{3b}$ ,  $Z_{4b}$ ,  $Z_{4b-Na}$ ,  $Z_{5a}$  e  $Z_{5b}$ , le prove di equilibrio sono state precedute dalla determinazione del tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio i cui risultati corrispondenti sono stati riportati nelle *Figure 2.10* e *2.11*. In particolare, nella prima figura è stata evidenziata la scarsa influenza della dimensione delle particelle del materiale zeolitico nell'intervallo investigato 0.8÷2 mm, nel raggiungimento dell'equilibrio.



**Figura 2.10.** Confronto delle prove per la determinazione del tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio per i sistemi  $Z_{5a}/Pb^{2+}$ ,  $Z_{5b}/Pb^{2+}$ .

Tale condizione si verifica dopo un tempo pari a 20 ore per i materiali zeolitici  $Z_1$  e  $Z_2$ , superiore a 100 ore per le zeoliti  $Z_{3b}$ ,  $Z_{4b}$  e  $Z_{4b-Na}$  mentre sono necessarie almeno 60 ore per i materiali di tipo  $Z_{5a}$ ,  $Z_{5b}$ .



**Figura 2.11.** Confronto delle prove per la determinazione del tempo per il raggiungimento dell'equilibrio per i sistemi  $Z_1/Pb^{+2}$ ,  $Z_2/Pb^{+2}$ ,  $Z_{3b}/Pb^{+2}$ ,  $Z_{4b}/Pb^{+2}$ ,  $Z_{4b-Na}/Pb^{+2}$ .

I risultati sperimentali relativi alle prove di equilibrio sono stati interpretati attraverso l'isoterma di Langmuir come mostrato nelle *Figura 2.12* ed i valori corrispondenti dei parametri ottenuti dalla procedura di fitting dei dati sperimentali sono stati indicati in *Tabella 2.7*.

I materiali naturali  $Z_2$  e  $Z_{4b}$  hanno mostrato un incremento della loro capacità di rimozione se convertiti in forma sodica, infatti la loro capacità di adsorbimento, rispettivamente pari a 32.65 e 62.89 mg/g<sub>Zeolite</sub> nella forma originaria, raggiunge valori di 64.52 per la  $Z_2\text{-Na}$  e 99.29 mg/g<sub>Zeolite</sub> per la  $Z_{4b}\text{-Na}$ . Per i materiali zeolitici  $Z_{3b}$  e  $Z_{5b}$  è stata riscontrata una capacità di rimozione rispettivamente pari a circa 40 mg/g<sub>Zeolite</sub> e circa 30 mg/g<sub>Zeolite</sub> nel secondo.

Il comportamento del  $\text{Pb}^{+2}$ , impiegando il materiale  $Z_1$ , appare non congruente con le evidenze sperimentali riscontrate sugli altri sistemi investigati in merito all'incremento della capacità di rimozione utilizzando il materiale convertito in forma sodica. Infatti le capacità di adsorbimento della  $Z_1$  nella forma originaria e in quella convertita a sodio  $Z_1\text{-Na}$  sono molto simili pari a circa 18 mg/g<sub>Zeolite</sub>.

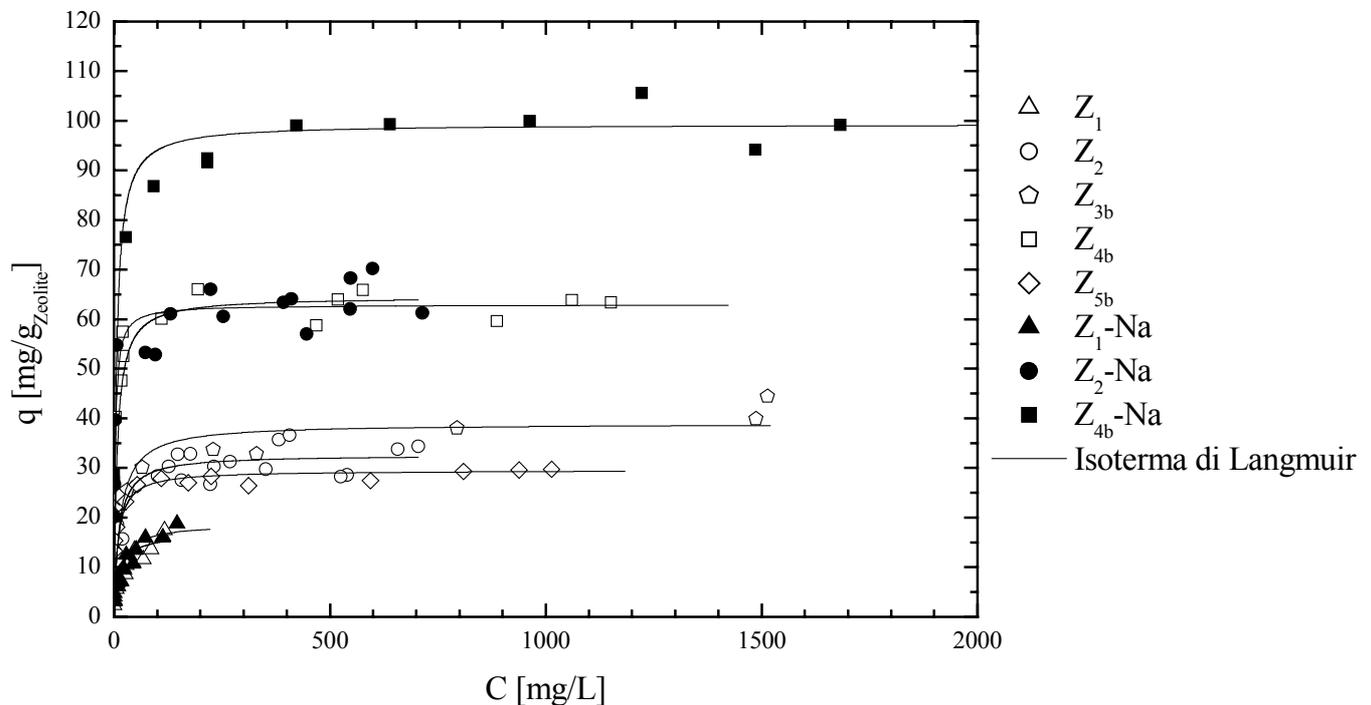


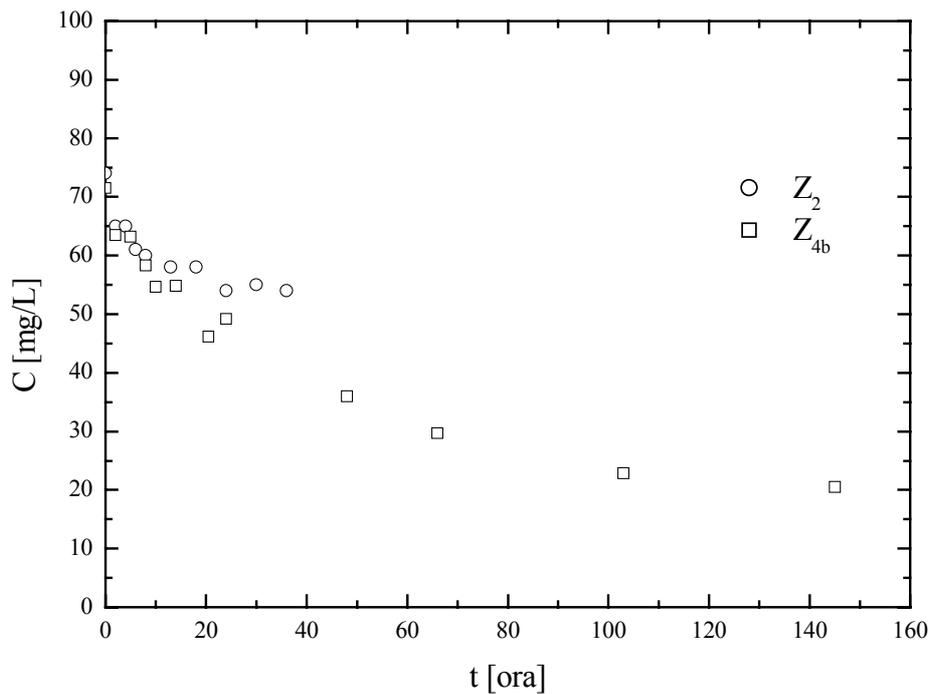
Figura 2.12. Interpretazione delle isoterme per i sistemi Zeolite/ $\text{Pb}^{+2}$ .

<i>Materiale Naturale</i>	$q_{max}$	$K$
	[mg/g]	[L/mg]
$Z_1$	16.75	$8.0 \cdot 10^{-2}$
$Z_2$	32.65	$9.0 \cdot 10^{-2}$
$Z_{3b}$	42.89	$2.0 \cdot 10^{-2}$
$Z_{4b}$	62.89	$3.6 \cdot 10^{-1}$
$Z_{5b}$	29.5	$1.1 \cdot 10^{-1}$
$Z_1-Na$	18.79	$6.0 \cdot 10^{-2}$
$Z_2-Na$	64.52	$1.4 \cdot 10^{-1}$
$Z_{4b}-Na$	99.29	$1.7 \cdot 10^{-2}$

*Tabella 2.7.* I parametri dell'isoterma di Langmuir per i sistemi Zeolite/ $Pb^{+2}$ .

### 2.2.5 Interpretazione dei dati di equilibrio per il sistema *Zeolite/Zn<sup>+2</sup>*

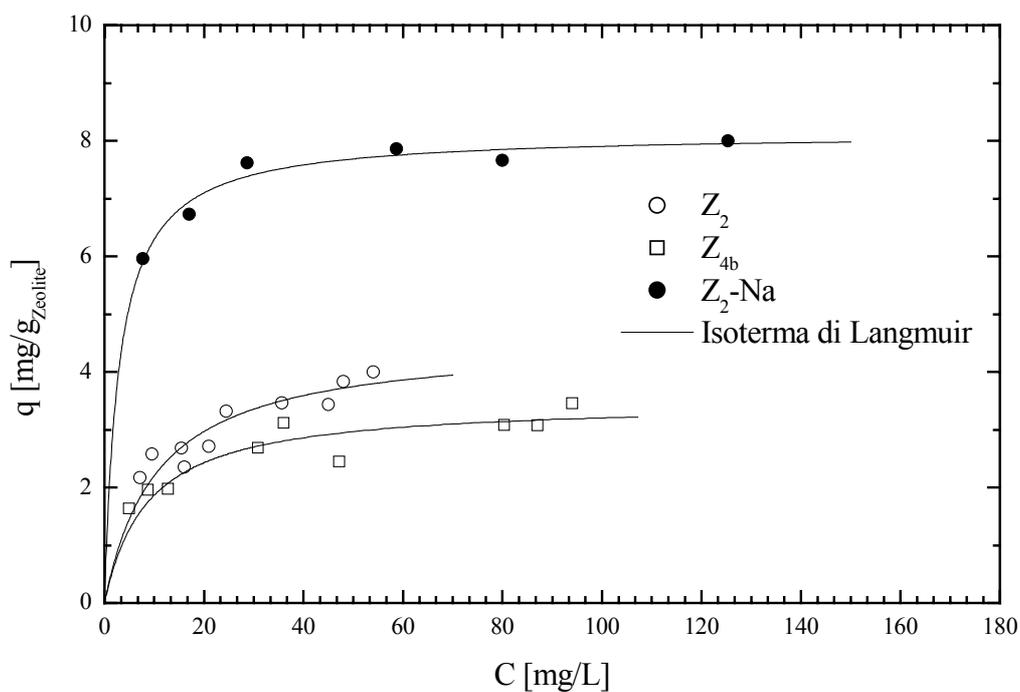
Le prove condotte per stabilire il tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio sui materiali  $Z_2$  e  $Z_{4b}$ , riportate nella *Figura 2.13*, evidenziano che tale condizione è stata raggiunta rispettivamente dopo 25 e 100 ore.



*Figura 2.13.* Confronto delle prove per la determinazione del tempo necessario per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio per i sistemi  $Z_2/Zn^{+2}$  e  $Z_{4b}/Zn^{+2}$ .

Il comportamento sperimentale per i sistemi studiati è stato descritto attraverso l'isoterma di Langmuir nella *Figura 2.14*. Anche in questo caso la conversione del materiale in forma sodica determina un aumento della capacità massima di rimozione (cfr. *Tabella 2.8*) infatti tale capacità nel materiale zeolitico  $Z_2\text{-Na}$  è pari a  $8.45 \text{ mg/g}_{\text{Zeolite}}$ , quasi doppia rispetto al materiale  $Z_2$  ( $4.54 \text{ mg/g}_{\text{Zeolite}}$ ).

Le capacità di rimozione dei due materiali  $Z_2$  e  $Z_{4b}$  nella loro forma originaria appaiono confrontabili avendo una capacità massima di adsorbimento tra i 3 e 4  $\text{mg/g}_{\text{Zeolite}}$ .



*Figura 2.14.* Interpretazione delle isoterme per i sistemi *Zeolite/Zn<sup>2+</sup>*.

<i>Materiale Naturale</i>	$q_{max}$	$K$
	[mg/g]	[L/mg]
$Z_2$	4.54	$9.0 \cdot 10^{-2}$
$Z_{4b}$	3.48	$1.1 \cdot 10^{-1}$
$Z_2-Na$	8.14	$3.4 \cdot 10^{-1}$

*Tabella 2.8.* I parametri dell'isoterma di Langmuir per i sistemi *Zeolite/Zn<sup>+2</sup>*.

## 2.4. BIBLIOGRAFIA

Cincotti A., Lai, L., Orrù, R., Cao, G., *Chem Eng. J.*, 2000 in stampa.

Cerjan-Stefanovic, S., Curkovic, L., Filipan, T., *Croatica Chemica Acta*, 1996 Mar, V69 N1  
281-290.

Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, E., T., *Water Research*, 1997, V31, 1379-  
1382.

Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C., R., Perry, R., *Environmental Science and Technology*,  
1993, V27 1108-1116.

Kurama, H., Kaya, E., M., *Proceedings of Treatmentm Minimization Heavy Metal  
Containing Water*, 1995, 113-125.

Semmens, M., J., Martin W., P., *Water Research*, 1988, V22 N5: 537-542.

Perry's, *Chemical Engineers Handbook*, 7<sup>th</sup> ed., Mc Graw-Hill, New York, 1997.

Wankat, P., C., Elsevier Applied Science, 1990.

# **CAPITOLO III**

## **INTERPRETAZIONE DELLE PROVE IN COLONNA**

### 3.1 INTRODUZIONE AI MODELLI MATEMATICI PER LA DESCRIZIONE DI PROCESSI DI ADSORBIMENTO E SCAMBIO IONICO

Una descrizione quantitativa dei processi di separazione per adsorbimento o scambio ionico sia in sistemi discontinui sia per quelli a letto fisso, richiede generalmente la descrizione matematica dei fenomeni chimico fisici coinvolti sia di equilibrio sia cinetici.

Nonostante questo sia l'approccio più rigoroso, è molto comune l'uso di modelli matematici semplificati, soprattutto nella pratica industriale.

Lo studio del comportamento e la progettazione di un letto fisso adsorbente, ad esempio, possono essere portati a termine attraverso i modelli riportati in *Tabella 3.1* in ordine di complessità matematica ed accuratezza.

In particolare, la teoria dell'*Equilibrio* assume la fase fluida in costante equilibrio con la fase solida. Ovviamente, tale ipotesi non è accettabile qualora le resistenze al trasferimento di materia inter ed intra-fasico non siano trascurabili.

Queste ultime, invece, sono prese in considerazione, sebbene su base empirica, attraverso un differente approccio denominato *MTZ "Mass Transfer Zone"*. Secondo questo modello infatti, la variazione di concentrazione della sostanza in fase fluida è localizzata in una zona limitata del letto adsorbente, e la cui ampiezza è valutata sulla base dell'esperienza e di alcune grandezze di carattere progettuale.

Una descrizione più dettagliata può essere ottenuta attraverso l'ipotesi di *Constant Pattern*, applicabile nel caso di sistemi in cui il fronte del profilo assiale, non varia la sua forma nel tempo.

L'approccio più generale per la descrizione quantitativa dei processi di separazione ("*Full Rate Modeling*") consiste, invece, nell'accoppiare il bilancio globale non stazionario della fase fluida in colonna (Eq. 3.1), attraverso la condizione al contorno nell'interfaccia fluido-particella, ovvero l'espressione che descrive la

velocità di trasferimento di materia intra-fasico. Quest'ultima è ottenuta attraverso la scrittura dell'equazione di conservazione della massa in condizioni non stazionarie per la stessa particella, in coordinate sferiche (Eq. 3.2):

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p (1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + (1-\varepsilon) \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + v_{\text{int}} \varepsilon \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon E_D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (3.2)$$

In questo modo si ottiene un sistema di equazioni differenziali non lineari a derivate parziali nelle tre variabili indipendenti: l'asse della colonna, il raggio della particella e il tempo (cfr. *Ruthven 1984; Helfferich, 1962*).

Questo sistema può essere "stiff" a causa della non linearità dell'equilibrio. Pertanto è spesso desiderato l'utilizzo di espressioni esplicite più semplici (approssimazioni) per rappresentare la velocità di trasferimento di materia inter-fasico.

In tale ambito, con riferimento alla descrizione del sistema a letto fisso in termini di processo di adsorbimento, è stata adottata una espressione semplificata della velocità di adsorbimento, di recente sviluppo, basata sul *Modello del film* (*Carta et al., 1998; Cincotti et al., 2000*), in grado di predire sia gli effetti dell'isoterma di adsorbimento non lineare in presenza di doppio meccanismo di diffusione (diffusione superficiale e nei pori), sia gli effetti dovuti alla variazione della diffusività superficiale con la concentrazione della fase adsorbita.

<i>Metodo</i>	<i>Obiettivo</i>	<i>Approssimazioni</i>
<i>Equilibrio</i>	Usualmente può indicare le migliori performance	Resistenze trascurabili al trasferimento di materia inter ed intra-fasico
<i>MTZ</i>	Progettazione sulla base della stechiometria e dell'esperienza	Lunghezza del "MTZ" determinata su base empirica
<i>Costant Pattern</i>	Descrive i profili assiali nel "MTZ"	Profilo assiale nel "MTZ" indipendente dal tempo
<i>Full Rate Modeling</i>	Accurata descrizione del profilo assiale in stato non stazionario	diverse

*Tabella 3.1.* Metodi di analisi per il comportamento di processi di adsorbimento e di scambio ionico in stato non stazionario.

### 3.2 INTERPRETAZIONE DELLE PROVE SPERIMENTALI ATTRAVERSO UN PROCESSO DI ADSORBIMENTO

Le curve di rottura, ottenute come descritto nella parte sperimentale, sono state interpretate quantitativamente attraverso un modello eterogeneo a dispersione assiale (cfr. *Cincotti et al.*, 2000) basato sulle seguenti ipotesi semplificative:

- ✧ sistema isoterma e monodimensionale;
- ✧ diffusione nei pori e sulla superficie delle particelle;
- ✧ diffusività superficiale espressa dalla relazione ( $D_s = D_s^0 \cdot g(q)$ );
- ✧ particelle sferiche ed uniformi;
- ✧ espressione della velocità di adsorbimento sulla base del modello del film.

L'espressione della velocità di adsorbimento (*Modello del film*) è stata ottenuta ipotizzando che la resistenza alla diffusione intraparticellare sia confinata all'interno di un ipotetico film piatto, pseudo-stazionario, di spessore  $\delta = R_p/\sqrt{5}$ . L'assunzione di uguaglianza dei flussi all'interfaccia fluido-particella

$$\varepsilon_p D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{\nabla r} + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{\nabla r} = k_f (C - C_p^*) \quad (3.3)$$

è integrata lungo il film di spessore  $\delta$ , sfruttando le espressioni di  $\bar{q}$  e  $\bar{C}_p$ , le concentrazioni medie volumiche dell'inquinante nella fase solida e nel fluido nei pori, definite rispettivamente come segue:

$$\bar{q} = \frac{\int_0^{R_p} q 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3} \pi R_p^3} \quad (3.4)$$

$$\bar{C}_p = \frac{\int_0^{R_p} C_p 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3} \pi R_p^3} \quad (3.5)$$

Da tale integrazione deriva la seguente equazione:

$$k_f(C - C_p^*) = \frac{5}{R_p} \left[ \varepsilon_p D_p (C_p^* - \bar{C}_p) + \rho_p D_s^o \int_q^{q^*} g(q) dq \right] \quad (3.6)$$

Rielaborando i bilanci di materia (3.1) e (3.2) e sulla base dell'ipotesi di equilibrio locale:

$$q^* = f_{eq}(C_p^*) \quad (3.7)$$

$$\bar{q} = f_{eq}(\bar{C}_p) \quad (3.8)$$

si ottiene:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -\varepsilon V_{int} \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon E_D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{3(1-\varepsilon)}{R_p} k_f(C - C_p^*) \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15/R_p^2}{\rho_p + \varepsilon_p \left( \frac{d(f_{eq}^{-1}(\bar{q}))}{d\bar{q}} \right)} \left[ \varepsilon_p D_p (C_p^* - \bar{C}_p) + \rho_p D_s^o \int_{\bar{q}}^{q^*} g(q) dq \right] =$$

$$= \frac{3/R_p}{\rho_p + \varepsilon_p \frac{d(f_{eq}^{-1}(\bar{q}))}{d\bar{q}}} k_f (C - C_p^*) \quad (3.10)$$

Le condizioni iniziali e ai limiti per l'Eq. (3.9) e (3.10) sono rispettivamente:

$$t = 0 \quad C = 0, \bar{q} = 0 \quad (3.11)$$

$$z = 0 \quad v_{int} C_F = v_{int} C - E_D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.12)$$

$$z = L \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.13)$$

Le Eqs. (3.9) e (3.10) rappresentano un sistema di equazioni differenziali a derivate parziali non lineari che è stato risolto attraverso il metodo delle linee. Quest'ultimo consiste nell'utilizzare uno schema a differenze finite (centrate) su una griglia uniforme per la discretizzazione delle derivate spaziali in modo da ottenere un sistema di equazioni differenziali ordinarie, che è stato integrato numericamente come un problema "initial value" attraverso il metodo di Gear ("subroutine" DIVPAG delle librerie matematiche ISML). Durante i calcoli il numero di punti di discretizzazione nel dominio spaziale è stato mantenuto pari a 50, in quanto l'utilizzo di un numero maggiore di punti di discretizzazione non ha comportato variazioni significative nei risultati.

Le due curve di rottura sono state ottenute variando solo il tipo di materiale e mantenendo costante tutte le altre condizioni operative. Nella fase iniziale, la

concentrazione di piombo nella soluzione in uscita assume valori molto bassi e risulta crescere molto lentamente nel tempo. Successivamente, raggiunto un certo istante dipendente dal valore di portata di effluente, il contenuto del metallo in soluzione aumenta prima molto rapidamente e poi con una pendenza minore man mano che si raggiungono le condizioni di saturazione.

Nel primo sistema  $Z_2/Pb^{+2}$  il piombo è presente nell'effluente dalla colonna dopo circa 10 ore, mentre con l'impiego del materiale in forma sodica la rottura inizia dopo 27 ore, in accordo con la superiore capacità di rimozione della zeolite  $Z_2-Na$  (cfr. *Tab.2.7*).

Il coefficiente di diffusione superficiale  $D_s^0$  è stato determinato attraverso il confronto diretto fra i risultati modellistici e i dati sperimentali relativi alla prova con il sistema  $Z_2-Na/Pb^{+2}$  adottando i parametri del modello riportati in *Tabella 3.2*.

L'interpretazione dei dati sperimentali, riportata in *Figura 3.1*, è soddisfacente e dimostra la validità del modello sviluppato. Inoltre, il valore della diffusività superficiale  $D_s^0$ , ottenuto dalla procedura di regressione, è pari a  $2.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ed è in accordo con i tipici valori dei coefficienti di diffusione in fase solida riportati in letteratura (*Chatzopoulos et al., 1993*).

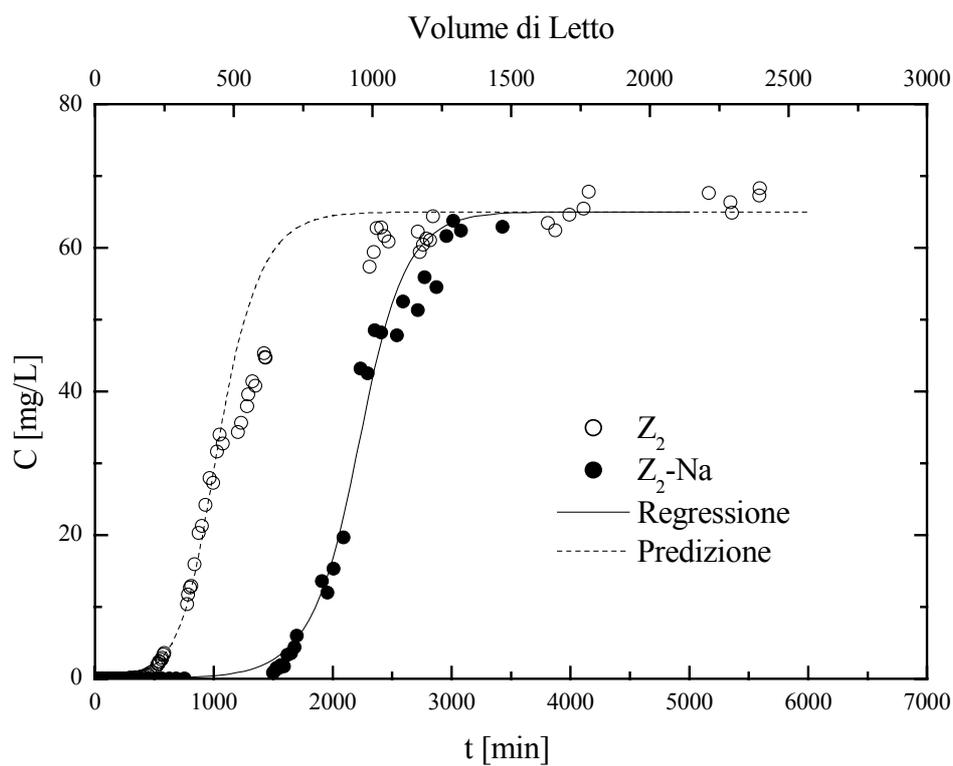
Come mostrato in *Figura 3.1*, il modello è in grado di predire in maniera sufficientemente accurata la curva di rottura ottenuta impiegando il materiale di tipo  $Z_2$  mantenendo costante il suddetto valore di  $D_s^0$  e utilizzando i parametri dell'isoterma di Langmuir relativi al sistema  $Z_2/Pb^{+2}$ , riportati in *Tabella 2.6*.

Dalla *Figura 3.1* è stato possibile determinare i volumi di letto per i sistemi  $Z_2/Pb^{+2}$  e  $Z_2-Na/Pb^{+2}$ , corrispondenti al cosiddetto punto di rottura, ossia quando il valore di concentrazione dell'effluente raggiunge il 5% del valore di concentrazione dell'inquinante in alimentazione, che risultano rispettivamente pari a 250 e 700.

Si noti che questi valori sono dello stesso ordine di grandezza di quelli riportati in letteratura per la rimozione di vari inquinanti attraverso l'uso di zeoliti naturali (cfr. *Semmens e Martin, 1988; Pansini e Colella, 1990; Pansini et al., 1996*).

<i>Parametri</i>	<i>Valori</i>	<i>Unità</i>
$C_F$	$3.18 \cdot 10^{-1}$	[mol m <sup>-3</sup> ]
$D_m$	$1.46 \cdot 10^{-9}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$d_p$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	[m]
$D_p$	$\frac{D_m}{\tau}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$E_D$	$\frac{\varepsilon d_p v_{\text{int}}}{0.2 + 0.011 (Re)^{0.48}}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$f_{eq}$	$\frac{q_m \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C}$	[mol Kg <sup>-1</sup> ]
$k_f$	$\frac{1.09}{\varepsilon} Re^{0.33} Sc^{0.33} \left(\frac{D_m}{d_p}\right)$ 0.0015 < Re < 55 $\frac{0.25}{\varepsilon} Re^{0.69} Sc^{0.33} \left(\frac{D_m}{d_p}\right)$ 55 < Re < 1050	[m s <sup>-1</sup> ]
$H_L$	$2.3 \cdot 10^{-1}$	[m]
$v_{\text{int}}$	$3.75 \cdot 10^{-3}$	[m s <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	0.44	–
$\varepsilon_p$	0.2	–
$\rho_p$	$1.94 \cdot 10^3$	[Kg m <sup>-3</sup> ]
$\tau$	5	–
$\nu$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	[Kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]

**Tabella 3.2.** Parametri del modello *Cincotti et al.*, 2000 impiegati nelle simulazioni delle prove in continuo.



**Figura 3.1.** Confronto fra i dati sperimentali e i risultati modellistici (Cincotti *et al.*, 2000) relativi alle curve di rottura ottenute impiegando i materiali naturali di tipo  $Z_2$  e  $Z_2-Na$ .

### 3.3. BIBLIOGRAFIA

- Carta, G. e Cincotti, A., 1998, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 3483.
- Carta, G. e Lewus, R., K., *Sep. Sci. Tech.*, 1999, 34 (14), 2685-2697.
- Chatzopoulos, D., Varma A., e Irvine R., L., *AIChE Journal*, 39(12), (1993), 2027-2041.
- Cincotti A., Lai, L., Orrù, R., Cao, G., *Chem Eng. J.*, 2000 in stampa.
- Helfferich, F., *Ion Exchange*, 1962, McGraw-Hill, New York.
- Pansini, M. e Colella, C., *Desalination*, 78, 1990, 287-295.
- Pansini, M., *Mineral Deposita*, 1996, V31563-575.
- Ruthven D., M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 1984.
- Semmens, M., J., Martin W., P., *Water Research*, 1988, V22 N5: 537-542.

# **CAPITOLO IV**

## **CONCLUSIONI**

Nel presente progetto di ricerca sono stati riportati i risultati dello studio sperimentale e modellistico di processi di adsorbimento e scambio ionico di alcuni ioni inquinanti quali cadmio, rame, zinco, piombo e ammonio su diversi materiali zeolitici naturali disponibili in Sardegna e caratterizzati da un differente contenuto di clinoptilolite 10÷70 %.

I materiali, provenienti dal Logudoro, sono stati dapprima caratterizzati attraverso un'analisi di tipo qualitativo tramite diffrazione ai Raggi X e analisi al SEM evidenziando la prevalenza di clinoptilolite per tutti i campioni considerati e successivamente impiegati sia nella forma originaria, sia una volta convertiti in forma sodica.

Dal confronto dei risultati delle prove di equilibrio ottenuti utilizzando i diversi materiali zeolitici, è stato riscontrato un incremento della capacità di scambio di tali materiali all'aumentare della percentuale di clinoptilolite in essi contenuta per tutti gli ioni esaminati. Un ulteriore miglioramento delle prestazioni è stato ottenuto attraverso la conversione del materiale in forma sodica ad eccezione del piombo per la zeolite di tipo Z<sub>1</sub>.

In particolare, i risultati migliori sono stati conseguiti per il piombo e l'ammonio, avendo in questi casi raggiunto livelli di rimozione pari circa al valore del CEC del materiale zeolitico, determinato impiegando il metodo dello scambio incrociato.

E' stato dimostrato come l'isoterma di Langmuir possa costituire un facile strumento in grado di descrivere il comportamento sperimentale delle prove di equilibrio impiegando sia i materiali naturali tal quali sia quelli convertiti in forma sodica.

Successivamente, è stato realizzato un impianto pilota con il quale è stato possibile, tramite delle prove in continuo, valutare le prestazioni del materiale zeolitico.

Le curve di rottura ottenute, che presentano la caratteristica forma a S, hanno evidenziato un incremento del tempo di rottura utilizzando il materiale zeolitico in

forma sodica, confermando anche in questo caso un miglioramento delle prestazioni rispetto al materiale zeolitico originario.

Le prove in continuo eseguite in colonna sono state interpretate con una sufficiente accuratezza attraverso un processo di adsorbimento.

E' stata impiegata una espressione semplificate della velocità di trasferimento di materia intra-particellare, di recente sviluppo, in grado di predire sia gli effetti dell'isoterma di adsorbimento con doppio meccanismo di diffusione superficiale e nei pori, sia gli effetti dovuti alla variazione della diffusività superficiale con la concentrazione nella fase adsorbita.

Interpretare il sistema come un processo di adsorbimento ha permesso di semplificare la descrizione matematica delle prove di equilibrio.

L'impiego di tali modelli può risultare particolarmente utile per fornire rapidamente informazioni qualitative e quantitative sulle reali possibilità di utilizzazione della zeolite naturale, con particolare riferimento alle soluzioni impiantistiche più convenienti da un punto di vista economico.

I risultati sperimentali evidenziano le potenzialità delle zeoliti investigate a rimuovere cationi quali rame, zinco, cadmio piombo e l'ammonio da soluzioni acquose. Per questo motivo le zeoliti potrebbero trovare impiego per il recupero di falde acquifere provenienti da aree minerarie dimesse con un contenuto elevato di metalli pesanti.

Nel campo industriale, tali materiali potrebbero essere utilizzati per la realizzazione di impianti di trattamento delle acque di rifiuto, consentendo la rimozione dell'ammonio proveniente dall'effluente del trattamento terziario, mentre la rigenerazione potrebbe essere effettuata con l'innocua eliminazione dell'ammoniaca in aria. Negli Stati Uniti, diversi impianti di trattamento di questo tipo, utilizzano questo processo, in particolare, gli impianti di Minneapolis (Minnesota), Alexandria e Reston (Virginia) trattano delle portate pari rispettivamente a 2.270, 20.000 e 37.850 m<sup>3</sup>/giorno. Tra queste applicazioni e' importante sottolineare l'interessamento manifestato per la zeolite dagli ideatori del

processo RIM-NUT, citato nell'ambito dell'analisi bibliografica, che però necessita di quantitativi industriali di materiale.

Sempre con riferimento agli impianti di depurazione delle acque reflue, lo ione ammonio potrebbe essere rimosso da acque di scarico provenienti da porcilaie, prima del loro ingresso al reattore anaerobico. Inoltre potrebbero essere impiegate in acqua-coltura per rimuovere lo ione ammonio dalle vasche di allevamento e dagli acquari.

Dal punto di vista agrario, l'elevata selettività delle clinoptiloliti per cationi di grandi dimensioni quali  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  potrebbe essere applicata nella preparazione di fertilizzanti che offrono un più lento rilascio di questi elementi nel terreno e, quindi, un loro più efficace assorbimento da parte di piante quali grano, mele, carote, patate, ecc., con conseguente miglior resa della produttività.

Nel campo zootecnico, la zeolite, oltre a poter essere aggiunta al mangime degli animali, per evitarne la polverizzazione e migliorarne la struttura, può essere utilizzata per purificare l'aria di stalle e pollai, semplicemente appendendo al soffitto di tali edifici scatole che la contengono. Una soluzione di questo tipo consente, tra l'altro, una minor perdita di calore rispetto alla situazione tradizionale, dove si è costretti ad operare per ventilazione forzata o naturale.

Una delle possibili applicazioni innovative a basso costo, non studiata nell'ambito del presente del progetto ma di sicuro interesse, potrebbe essere il recupero di suoli contaminati da passate o presenti attività minerarie coinvolgenti solfuri polimetallici attraverso l'impiego delle stesse zeoliti studiate nel presente progetto.

Alla luce dei benefici che un materiale naturale, contenente zeolite e disponibile a basso costo, offrirebbe rispetto ai materiali sintetici normalmente utilizzati si rende necessaria una analisi economica delle possibili applicazioni reali che prevedano l'impiego di tale materiale.

## NOTAZIONI

$C$	concentrazione nella fase fluida	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$
$C_p$	concentrazione nei pori	$[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$
CEC	capacità di scambio cationico	$[\text{eq}\cdot\text{Kg}^{-1}]$
$D_p$	diffusione molecolare	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
$D_s^0$	diffusione in fase solida	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
$d_p$	diametro zeolite	$[\text{m}]$
$k_f$	coefficiente di trasferimento di materia	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
$E_D$	dispersione assiale	$[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
$f_{eq}$	isoterma di equilibrio	$[-]$
$g(q)$	funzione presente nelle Eq.	$[-]$
PE	peso equivalente	$[\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}]$
$q$	concentrazione della specie in fase solida	$[\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1}_{\text{zeolite}}]$
$Re$	numero di Reynolds	$[-]$
$R_p$	raggio della particella	$[\text{m}]$
$r$	coordinata radiale della particella	$[\text{m}]$
$t$	coordinata temporale	$[\text{s}]$
$v_{int}$	velocità interstiziale del fluido	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
$V_s$	volume della soluzione	$[\text{m}^3]$
$W$	massa di zeolite	$[\text{Kg}]$
$z$	Coordinata assiale	$[\text{m}]$

*Pedice*

$F$	condizione di alimentazione	[—]
$f$	condizione finale	[—]
$i$	condizione iniziali	[—]
$n$	componente n-esimo	[—]
-	volume medio nella particella	[—]

*Lettere Greche*

$\varepsilon$	Frazione di vuoto nel letto	[—]
$\varepsilon_p$	Frazione di vuoto nella particella	[—]
$\rho_p$	densità apparente della particella	[Kg·m <sup>3</sup> ]
$\nu$	viscosità	[Kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]