

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Valorizzazione di acque reflue mediante  
recupero di ammonio per adsorbimento**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Leonardo Galli

**RELATORE**

Prof. Davide Pinelli

**CORRELATORE**

Prof. Dario Frascari

Dott.ssa Sara Bovina



## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Tecnologie per l'abbattimento e/o il recupero di azoto ammoniacale</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2 Introduzione all'adsorbimento</b> .....	<b>11</b>
<b>1.3 Materiali adsorbenti per il recupero dell'ammonio</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3.1 Polimeri funzionalizzati</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3.1.1 Polimeri cationici acidi forti (SAC)</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3.1.2 Polimeri cationici acidi deboli (WAC)</b> .....	<b>20</b>
<b>1.3.1.3 Resine con scambio di ligandi</b> .....	<b>20</b>
<b>1.3.1.4 Polimeri idrogel</b> .....	<b>20</b>
<b>1.3.1.5 Minerali</b> .....	<b>21</b>
<b>1.3.1.5 Carbone attivo</b> .....	<b>22</b>
<b>2. SCOPO</b> .....	<b>23</b>
<b>3. MATERIALI E METODI</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1 Tecniche analitiche</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1.1 Kit</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1.2 Cromatografo ionico</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1.2.1 Lo strumento IC</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1.3 Misura del pH</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2 Chemicals</b> .....	<b>26</b>
<b>3.3 Bologna wastewater effluents</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4 Materiali adsorbenti</b> .....	<b>27</b>
<b>3.4.1 Amberlyst 15WET</b> .....	<b>27</b>
<b>3.4.2 Natural Chabazite</b> .....	<b>28</b>
<b>3.4.3 RELITE MAC 1</b> .....	<b>29</b>
<b>3.4.4 RELITE MAC 5</b> .....	<b>29</b>
<b>3.4.5 ZSM-5</b> .....	<b>30</b>
<b>3.5 Funzionalizzazione resine e zeoliti</b> .....	<b>31</b>
<b>3.6 Test singola concentrazione</b> .....	<b>33</b>
<b>3.7 Isotherme di adsorbimento</b> .....	<b>34</b>
<b>3.8 Allestimento prove di adsorbimento in semi-continuo</b> .....	<b>36</b>
<b>3.8.1 Impaccamento colonne e caratterizzazione fluidodinamica</b> .....	<b>36</b>
<b>3.8.2 Allestimento prove di adsorbimento/desorbimento</b> .....	<b>37</b>
<b>3.8.3 Desorbimento</b> .....	<b>40</b>
<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	<b>41</b>
<b>4.1 Ricerca bibliografica</b> .....	<b>41</b>
<b>4.2 Test cinetici</b> .....	<b>43</b>

<b>4.3 Screening dei materiali adsorbenti.....</b>	<b>45</b>
<b>4.4 Isotherme di adsorbimento.....</b>	<b>48</b>
<b>4.5 Prove di adsorbimento in semi continuo.....</b>	<b>52</b>
<b>4.5.1 Pretrattamento della resina.....</b>	<b>53</b>
<b>4.5.2 Caratterizzazione fluidodinamica .....</b>	<b>53</b>
<b>4.5.3 Curve di breakthrough.....</b>	<b>56</b>
<b>4.5.4 Desorbimento.....</b>	<b>60</b>
<b>5. CONCLUSIONI.....</b>	<b>65</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>66</b>

# 1. INTRODUZIONE

Un enorme aumento della produzione di fertilizzanti a partire dal XX secolo, che ha accompagnato la cattiva gestione dei rifiuti e la loro fuoriuscita negli oceani, nei mari e nei fiumi, ha portato ad un notevole aumento del fenomeno dell'eutrofizzazione [1][2]. L'ammonio è uno dei principali inquinanti presenti nelle acque reflue e deriva da fonti agricole ed industriali. Si presenta in acqua in due forme: ionizzato ( $\text{NH}_4^+$ ) e non ionizzato ( $\text{NH}_3$ ), la seconda forma è inoltre più pericolosa in quanto la molecola non carica può dissolversi anche nei lipidi. L'azoto, essendo un nutriente principale per la sintesi delle proteine e di acidi nucleici, può essere considerato un contaminante se è presente eccessivamente in acqua a causa della causa dell'esaurimento dell'ossigeno di fiumi e laghi e della fioritura delle alghe. Oltre a ciò si considera una concentrazione massima di ammonio per gli animali marini per evitare problemi ambientali che la contaminazione da ammonio crea e che si ritiene sia inferiore a  $21\mu\text{g NH}_3\text{-N}$ . Considerando i sempre più severi standard per lo scarico delle acque reflue la rimozione dell'ammonio è rimasta un problema centrale per cui sono stati sviluppati trattamenti per ridurre la quantità di ammonio nelle acque reflue [3][4]. Tra i tipi di rifiuti contenenti N, il più interessante è sicuramente quello delle acque reflue e dei fanghi di depurazione, per i livelli di N presenti. Per quanto riguarda le acque reflue urbane, la concentrazione di ammonio varia da  $10\text{-}200\text{mg/l}$  a seconda della fonte, mentre nelle acque reflue industriali la concentrazione di ammoniaca può variare da  $5\text{-}1000\text{mg/l}$ [5]. Le acque reflue urbane (da ora abbreviate con MWW) sono molto complesse dato il contenuto di numerosi contaminanti, sia organici che inorganici, come metalli, pesticidi, prodotti farmaceutici, nanomateriali, PFC, ormoni. E' quindi essenziale avere una conoscenza approfondita degli effluenti municipali per sviluppare un processo che permetta un recupero selettivo dell'azoto in forma riutilizzabile come un fertilizzante e ammendante. In generale il recupero dell' $\text{NH}_4\text{-N}$  dagli effluenti secondari è di fondamentale importanza perché

- Permette di depurare i rifiuti scaricati nell'ambiente, riuscendo a rientrare nei limiti imposti dalla legislazione;
- Aiuta a prevenire e ridurre il fenomeno dell'eutrofizzazione;
- Permette di ottenere fertilizzanti da rifiuti, riducendo significativamente la dipendenza dal processo Haber per l'ottenimento di ammoniaca.

## 1.1 Tecnologie per l'abbattimento e/o il recupero di azoto ammoniacale

Esistono numerose tecnologie che permettono la rimozione e/o il recupero dell'Ammonio da trattamenti secondari che possono essere suddivise in due grandi categorie: l'approccio biologico e gli approcci fisico-chimici. In breve, questi approcci sono:

- **Trattamento biologico:** il metodo beneficia dell'attività dei batteri che decompongono l'ammoniaca attraverso il processo di ossidazione e quindi la rimozione avviene con la combinazione di vari processi come la nitrificazione, la denitrificazione e l'ossidazione anaerobica dell'ammonio. Esso comporta una configurazione complessa e la sua efficienza dipende in modo significativo dalla temperatura, dalla variazione del pH, dall'ossigeno disciolto e dal carico di ammonio. Pertanto, in inverno, quando la temperatura è bassa, questo tipo di trattamento incontra difficoltà e non può rispondere bene in caso di grandi concentrazioni dell'ammonio. Il trattamento biologico comprende la flocculazione o il trattamento con carbone attivo e non prevede il recupero dell'ammoniaca [2] [6] [5] [7], e [8].
- **Stripping dell'ammoniaca con aria:** processo fisico chimico. Nel processo l'ammoniaca si comporta come base debole reagendo con l'acqua per formare successivamente idrossido di ammonio; nel processo di stripping il pH viene elevato per introduzione di calce o soda caustica in modo che l'idrossido di ammonio si trasformi in gas ammoniacale e venga rimosso dal sistema pompando aria attraverso il sistema. Nella torre di strippaggio l'ammoniaca è strippata dall'acqua che cade dall'alto della colonna mentre viene attraversata dal flusso d'aria che sale dal basso e poi viene scaricato nell'atmosfera, quindi anche questa tecnica non prevede il recupero dell'ammoniaca. Il tempo di aerazione e la portata del gas sono parametri importanti in questo approccio. Questo tipo di trattamento è relativamente semplice e indipendente da variabili come il pH, inoltre, non è necessario alcun controlavaggio o rigenerazione, mentre mantiene i suoi svantaggi che sono principalmente la limitazione della concentrazione iniziale di ammoniaca che non può superare i 100mg/l; questo approccio inoltre non può essere condotto a temperatura di congelamento e può creare un certo inquinamento dell'aria a causa della reazione tra ammoniaca e anidride solforosa [1][5][9][10].
- **Wet Oxidation:** questo processo mira principalmente ad eliminare le sostanze organiche convertendole in molecole più piccole e possiede operazioni che rendono la tecnica sofisticata. Il metodo può essere utilizzato per rimuovere anche elevate quantità di ammoniaca fino a 600mg/l, mentre necessita di alta pressione e temperatura che lo rendono

un processo costoso e non promettente per ulteriori sviluppi. Inoltre la produzione di gas non permette il recupero dell'ammoniaca per ulteriori riutilizzi. [5].

- **Concentrazione:** il metodo comprende processi come l'osmosi inversa, la precipitazione, la coagulazione-flocculazione e la filtrazione. Tuttavia, tutti hanno i loro limiti a causa della dipendenza da fattori come il pH, la temperatura e la presenza di altri composti (Mg, P e Ca) che inibiscono il materiale utilizzato come precipitante o flocculante. Tutti i processi utilizzati in questo approccio sono relativamente semplici e l'unica questione è che le condizioni dovrebbero essere monitorate al fine di ottenere la massima efficienza di rimozione[7].
- **Osmosi inversa:** il metodo viene utilizzato come ultimo stadio di rimozione delle sostanze inquinanti negli impianti di trattamento di acque reflue. In caso di elevate quantità di ammonio è necessaria una fase di concentrazione in modo che l'efficienza dell'osmosi inversa aumenti. Per una rimozione completa dell'ammoniaca il processo può essere eseguito a vari pH [11]. Tuttavia il metodo non è efficiente in termini di costi e può generare salamoia [12].
- **Precipitazione chimica:** il metodo è abbastanza semplice e mira a rimuovere l'ammoniaca per precipitazione che si verifica attraverso alcune reazioni. L'aggiunta di precipitante dà inizio ad una reazione che alla fine porta all'aggregazione e alla formazione di particelle insolubili. La separazione del precipitato dalle MWW viene poi ottenuta aspettando abbastanza tempo o tramite l'uso di filtri. Tuttavia, questo approccio può non portare alla completa rimozione dell'ammonio. Lo svantaggio principale di questo metodo è la produzione di fango in eccesso che rende difficile l'ulteriore smaltimento. Questa tecnica permette il recupero di N ammoniacale anche se connessa alla creazione di effluenti con alte concentrazioni di Sali che vanno smaltiti. [5][10].
- **Clorazione al breakpoint:** l'approccio è usato principalmente per la rimozione di odore e sapore negli impianti di trattamento di acque reflue(WWTP). All'inizio, la clorazione dell'acqua contenente ammoniaca porta ad un aumento del residuo di cloro combinato, in seguito il residuo combinato diminuisce insieme alla diminuzione della concentrazione di ammoniaca. Alla fine la quantità di cloro libero residuo aumenta e si ottiene la completa rimozione dell'ammoniaca come gas azoto. Il breakpoint è definito come un punto in cui emergono i residui di cloro libero. La figura seguente descrive brevemente ciò che accade nel processo. Ogni zona è considerata come se in essa avvenisse una reazione specifica. Nella zona uno si forma una monochloramina, mentre la zona due si associa a reazioni che

causano la formazione di diclorammina e la scomparsa di  $\text{NH}_3$ . Successivamente, la zona tre comporta la comparsa di cloro libero dopo il breakpoint. E' una tecnologia che permette il recupero di azoto sotto forma di cloroammina. [5][7].

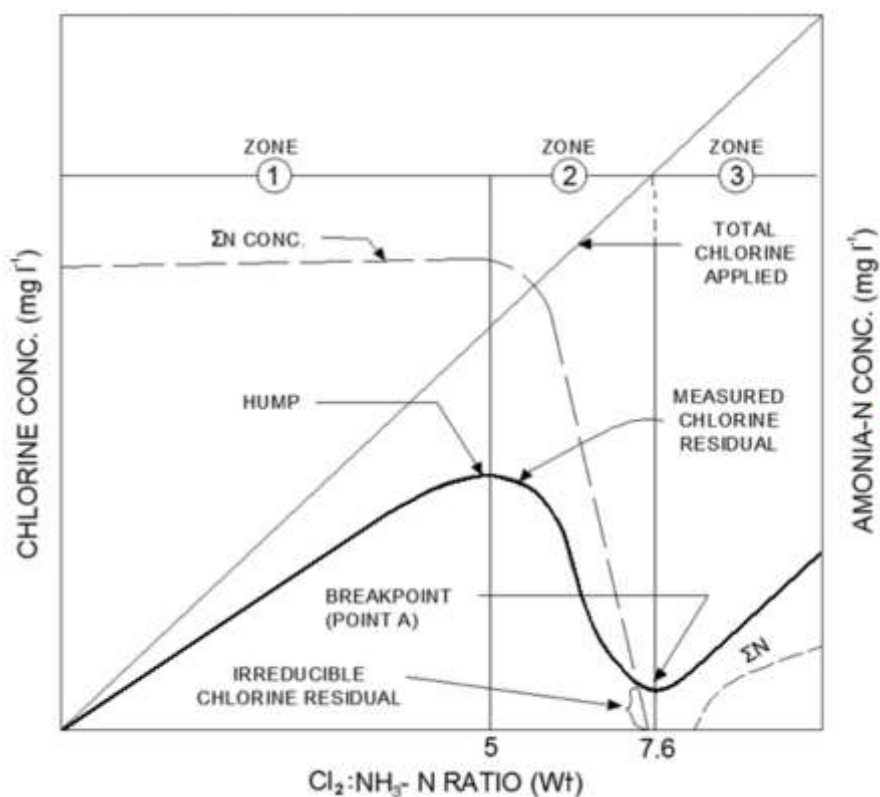


Figura 1.1 – Curva di clorazione al breakpoint

- Scambio ionico o adsorbimento: La rimozione di sostanze inquinanti tramite adsorbimento è un processo in uso da oltre 4000 anni. I primi utilizzi risalgono all'antico Egitto nel trattamento dell'acqua potabile per la rimozione di metalli come lo zinco e il rame. Fino agli anni '50, l'applicazione industriale era limitata al trattamento dell'acqua e alla purificazione dei gas di scarico industriali, ma più recentemente è stata estesa anche al mondo dei cosmetici, delle vernici, degli alimenti e dell'industria farmaceutica. I meccanismi sfruttabili sono molteplici: precipitazione del sale all'interno della matrice, scambio ionico, scambio di ligandi ed interazioni elettrostatiche[1].

Il potenziale per la rimozione dei contaminanti, associato a quest'ultima tecnica, è estremamente interessante ed è già stato segnalato in molti studi. Il principale vantaggio dell'adsorbimento è legato alla semplicità intrinseca, all'affidabilità, alle condizioni di funzionamento moderate, all'uso limitato di sostanze chimiche [13] e alla selettività del processo (rispetto ad altre tecniche è in grado di rimuovere il soluto di interesse anche a basse concentrazioni, come le acque reflue urbane). Inoltre, la quantità di sostanze chimiche utilizzate



è significativamente inferiore. Per quanto riguarda il recupero specifico di N, l'adsorbimento non è ancora ampiamente applicato all'interno dei WWTP. Sono necessari ulteriori studi per valutare appieno l'efficienza di questa tecnica rispetto a quelle precedentemente descritte (e già in uso), anche per poter sviluppare sistemi sinergici che sfruttino più processi in serie per massimizzare il recupero di N. La comunità scientifica negli ultimi anni si è concentrata su ricerche di materiali adsorbenti economicamente convenienti e quindi in grado di giustificare i costi associati alla modifica dei WWTP esistenti. Oltre al costo e alla capacità di adsorbimento dei mezzi, parametri fondamentali sono la selettività, la durabilità/riutilizzo dei mezzi, le sostanze chimiche utilizzate per il processo di desorbimento. Questa ricerca infatti si pone come obiettivo quello di analizzare la fattibilità e l'efficacia di trattamenti alternativi che possano portare benefici sia in termini di recupero che di costi associati a nuove tecniche. Le tecnologie principali oggi (trattamento biologico e stripping per esempio) funzionano bene ma non considerano il recupero dell'ammoniaca. Questo fa sì che nuova ammoniaca debba sempre essere sintetizzata, per poter produrre nuovi fertilizzanti, tramite il processo Haber che è un processo costoso in termini di consumi energetici per via delle sue condizioni critiche di pressione e temperatura. C'è quindi bisogno di capire se conviene, non solo da un punto di vista economico legato al mercato dei fertilizzanti e dal costo del trattamento delle MWW sia vantaggioso o meno cercare metodi alternativi agli attuali. Per cui scopo di questa ricerca, futuro, sarà quello di analizzare i costi/benefici legati a queste nuove tecnologie per capire cosa sia più vantaggioso. Ovviamente per fare queste analisi occorre aver delineato il processo di recupero dell'azoto dalle MWW e avere un dimensionamento di massima dell'impianto. Lo scopo di questa ricerca è preliminare ad arrivare a tal punto, da cui poi in futuro partiranno analisi economiche per capire quale strada sia la più vantaggiosa

Nella tabella seguente viene presentato un confronto per i vari metodi finora utilizzati per la rimozione dell'ammonio dalle acque reflue [14].

<i>Metodo di rimozione</i>	<i>Efficienza di rimozione</i>	<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
<i>Scambio ionico/adsorbimento</i>	80%-95%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Semplice</li> <li>• Basso costo</li> <li>• Rimozione efficace dell'ammonio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Range di pH limitato</li> <li>• Richiede lo smaltimento della</li> </ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Effluente a basso contenuto di sostanze solide disciolte</li> </ul>	<p>soluzione di desorbimento</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficienza di rimozione diversa per ogni materiale adsorbente</li> </ul>
<i>Metodi biologici</i>	70%-95%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metodo più utilizzato</li> <li>• Rimozione buona</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costo alto</li> <li>• Range di temperature limitato</li> <li>• Consumo di energia elevato</li> <li>• Alto rischio durante la successive lavorazione</li> </ul>
<i>Stripping con aria</i>	50%-90%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Molto utilizzato come pretrattamento</li> <li>• Tecnologia semplice</li> <li>• Inerte a sostanze tossiche</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Range di pH, temperatura and portata limitati</li> <li>• Tempi lunghi</li> <li>• Richiede una torre di strippaggio grande</li> <li>• Consumo di energia</li> <li>• Incrostazioni</li> </ul>
<i>Clorazione al breakpoint</i>	80%-95%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Richiede poco spazio</li> <li>• Rimozione efficace dell'ammonio</li> <li>• Resistente a sostanze tossiche e alla temperatura</li> <li>• Duttile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensibile al pH</li> <li>• Alto consumo di cloro</li> <li>• Richiede operatori altamente qualificati</li> </ul>
<i>Precipitazione chimica</i>	20%–30%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fornisce un fertilizzante a lento rilascio</li> <li>• Costi medi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Range di temperature e pH limitato</li> </ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Riduce la quantità di fango               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Costi di mantenimento bassi</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influenzato dall'ambiente chimico e dagli ioni presenti</li> <li>• Introduzione di nuovi inquinanti</li> </ul>
<i>Osmosi inversa</i>	60%–90%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Richieste energetiche basse</li> <li>• Richieste di spazio basse               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Semplice ed operazioni in continuo</li> </ul> </li> <li>• Costruzione e design modulari</li> <li>• Semplicità nelle operazioni</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costi alti</li> <li>• Possibilità di incrostazione delle membrane</li> <li>• Il ferro e il manganese possono provocare una diminuzione del potenziale di scalabilità</li> <li>• Richiedono una pulizia frequente delle membrane</li> </ul>
<i>Wet oxidation</i>	>95%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distruzione rapida dei rifiuti organici</li> <li>• Produzione di acqua, anidride carbonica e azoto molecolare</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costi alti</li> <li>• Temperature e pressioni elevate</li> <li>• Influenzato dalla temperatura e dall'eccesso di ossigeno</li> <li>• Precipitazione di Sali</li> </ul>

Tabella 1.1- Tecnologie di rimozione

## 1.2 Introduzione all'adsorbimento

Il processo di adsorbimento consiste in quattro step:

1. Trasporto di materiale in fase bulk: l'adsorbato diffonde, nella fase liquida, dal bulk al film di liquido che circonda il media;
2. Diffusione nel film: l'adsorbato diffonde nel film e raggiunge l'ingresso dei pori;

3. Diffusione all'interno dei pori: l'adsorbato diffonde all'interno dei pori e e/o lungo la superficie dell'adsorbente;
4. Adsorbimento: l'adsorbato si lega ad un sito disponibile presente sul media adsorbente;

A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra adsorbato (o soluto) e adsorbente (o substrato), l'adsorbimento può essere definito di tipo fisico (fisisorbimento) se vengono coinvolti legami deboli di tipo intermolecolare (forze di, interazioni elettrostatiche), o di tipo chimico (chemisorbimento) se vengono coinvolti legami forti, di tipo ionico o covalente. L'eccessiva forza dei legami che si vanno a formare nel chemisorbimento rende molto più difficile il processo di desorbimento/rigenerazione, perciò vengono preferiti media che operano mediante fisisorbimento.

I materiali utilizzati come adsorbenti sono generalmente ottenuti agglomerando sotto forma di pellets o sferette, materiali particellari molto fini, in maniera da ottenere un prodotto caratterizzato da una elevata porosità e, quindi, un'elevata area interfacciale. La superficie interna ai pori risulta ordini di grandezza maggiore rispetto a quella esterna. Ad un'elevata area interfacciale è connesso il numero dei siti di adsorbimento accessibili da parte dell'adsorbato.

La proprietà chiave per quanto riguarda un media adsorbente è la capacità di adsorbimento, espressa come  $\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{media}}$ . Viene determinata sperimentalmente attraverso la conduzione di esperimenti in batch dove una determinata quantità di media viene posta a contatto in condizioni isoterme con soluzioni (acque sintetiche o wastewater) a differente concentrazione iniziale di soluto da adsorbire per poi misurarne la concentrazione una volta raggiunto l'equilibrio, mantenendo il sistema in agitazione.

Ciò che si va ad ottenere è definito “isoterma di adsorbimento”:

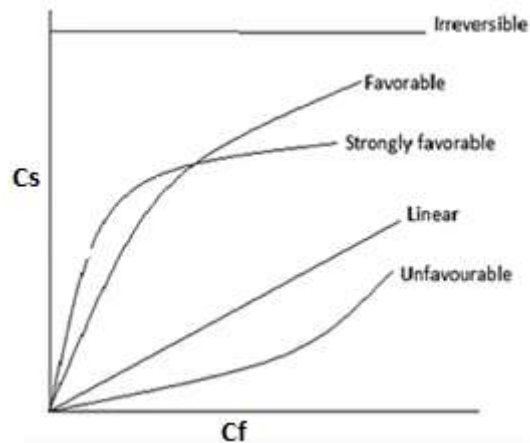


Figura 1.2 - Isotherme d'assorbimento

Dove per  $C_s$  si intende la concentrazione di soluto adsorbito sul media (mass of adsorbate / mass of media), mentre per  $C_f$  si intende la concentrazione di soluto nella fase acquosa, una volta raggiunto l'equilibrio. Precisamente  $C_s$  si calcola in questo modo:

$$C_s = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V_L}{m}$$

Dove  $C_0$  è la concentrazione di soluto inizialmente presente nella fase acquosa,  $m$  è la massa di adsorbente che può essere riferita alla forma asciutta (da ora in poi dry) o bagnata (wet) e  $V_L$  è il volume di fase acquosa. Come indicato in figura l'isoterma di adsorbimento può assumere diversi andamenti:

1. *Lineare*: la quantità di soluto adsorbito è proporzionale alla sua concentrazione nella fase fluida (coefficiente di ripartizione);
2. *Favorevole*: la quantità di soluto adsorbito è elevata anche quando esso è presente a basse concentrazioni nella fase fluida. È possibile raggiungere e mantenere basse concentrazioni nel fluido in uscita;
3. *Sfavorevole*: a basse concentrazioni sono adsorbite solo modeste quantità di soluto. La quantità di soluto adsorbito è elevata solo quando esso è presente ad alte concentrazioni nella fase fluida;
4. *Irreversibile*: caso limite dell'isoterma molto favorevole. La quantità adsorbita è indipendente dalla quantità presente in fase fluida anche a concentrazioni bassissime nel fluido;

La forma della curva di equilibrio risulta essere fondamentale. Le isoterme di adsorbimento possono essere interpolate attraverso almeno tre modelli.

**Modello di Henry (lineare):**

$$C_S = k \cdot C_F \quad \text{con} \quad k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)}$$

Modello lineare che vale solo per concentrazioni bassissime. Si basa sull'ipotesi che il grado occupazione dei siti attivi della superficie del solido responsabili dell'adsorbimento sia tanto modesta da poter assumere che quasi tutti i siti attivi superficiali per l'adsorbimento siano ancora liberi (nessuna limitazione da saturazione dei siti attivi).

**Modello di Langmuir:**

$$\frac{C_S}{C_{Sm}} = \frac{K_{eq} \cdot C_F}{1 + K_{eq} \cdot C_F}$$

con:

- $K_{eq}$  = costanti di adsorbimento;
- $C_{Sm}$  = concentrazione di soluto in fase solida relativa ad un ricoprimento monostrato (*monolayer*) della superficie (tutti i siti attivi occupati).

A basse concentrazioni ( $K_{eq} \cdot C_F$  è trascurabile rispetto a 1) il sistema si comporta in modo lineare, mentre ad altre concentrazioni (1 trascurabile rispetto a  $K_{eq} \cdot C_F$ )  $C_S$  tende asintoticamente a un valore costante,  $C_{Sm}$ . Si basa sull'ipotesi di adsorbimento monostrato (monolayer); interpreta bene le isoterme favorevoli. Non va, invece, bene per quelle sfavorevoli.

**Modello di Freundlich:**

$$C_S = b \cdot C_F^n$$

Nell'equazione b e n sono costanti e n può essere <1 (pendenza decrescente della curva) o >1 (pendenza crescente). Il modello può essere utilizzato per isoterme favorevoli e sfavorevoli, nonché per l'adsorbimento dei soluti in fase liquida.

### **Modello a scambio ionico**

Considerano due specie A e B in competizione tra loro i bilanci per  $C_{L,B}$  e  $C_{L,A}$  sono:

$$K_A = \frac{C_{S,A}}{C_{L,A}} \quad K_B = \frac{C_{S,B}}{C_{L,B}} \quad \alpha_{B/A} = \frac{K_B}{K_A} = \frac{\frac{C_{S,B}}{C_{L,B}}}{\frac{C_{S,A}}{C_{L,A}}}$$

Dove  $K_i$  indica la costante di equilibrio per la specie i-esima

Equivalenti aggiunti / presenti e distribuiti:

$$n_{A,0} = n_{L,A} + n_{S,A} = V_L \cdot C_{L,A} + W_S \cdot C_{S,A} \quad n_{B,0} = n_{L,B} + n_{S,B} = V_L \cdot C_{L,B} + W_S \cdot C_{S,B}$$

Dato che A è la specie legata inizialmente e B è la specie aggiunta nel liquido che deve essere scambiata:

$$n_{A0} = n_{S,A} = W_S \cdot C_{S,A} = W_S \cdot Q \text{ (capacità della resina)} \quad \text{e} \quad n_{B0} = n_{L,B0} = V_L \cdot C_{L,B0}$$

Per la simulazione dell'isoterma, si otterrebbe un'equazione di secondo grado in  $C_{L,B}$ . In alternativa, si può per tentativi su  $C_{L,B}$  controllando  $\alpha_{B/A}$ :

$$C_{S,B} = \frac{V_L}{W_S} \cdot (C_{L,B0} - C_{L,B}) \quad , \quad C_{L,A} = (C_{L,B0} - C_{L,B}) \quad , \quad C_{S,A} = Q - \frac{V_L}{W_S} \cdot (C_{L,B0} - C_{L,B})$$

$$\alpha_{B/A} = \frac{\frac{C_{S,B}}{C_{L,B}}}{\frac{C_{S,A}}{C_{L,A}}}$$

Ottenendo il miglior  $\alpha_{B/A}$  sarà possibile interpolare la quantità di ioni adsorbiti sulla superficie dell'adsorbente.

Gli esperimenti in batch sono veloci e semplici, e sono estremamente utili anche per constatare l'impatto sull'adsorbimento di variabili come il pH, la temperatura e, nel caso di adsorbimento di composti in fase gas, la pressione. Tuttavia, per caratterizzare a pieno le performance di un media adsorbente, oltre agli esperimenti in batch è fondamentale condurre anche gli esperimenti in continuo. Questi vengono condotti andando ad impaccare una colonna col mezzo adsorbente oggetto di studio, per poi alimentare, tenendo monitorata la portata, la soluzione contenente il soluto di interesse. Misurando la concentrazione in uscita viene determinata la curva di breakthrough (BT):

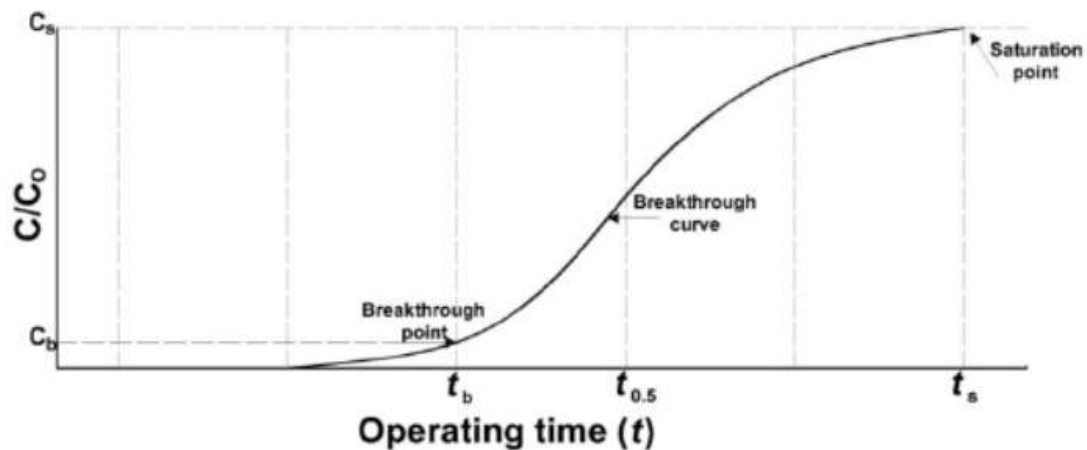


Figura 1.2 - Curva di breakthrough (BT)

La concentrazione di soluto contenuta nel fluido all'uscita del letto di media è nulla per un certo tempo, poi comincia a salire fino a quando (se il letto è completamente o quasi completamente saturo) diventa uguale a quella di ingresso. Il tempo  $t_b$ , punto di rottura (break-point), è definito come il punto a cui interrompere l'adsorbimento. E' dettato sia da criteri economici che limiti assoluti prefissati (nel caso di adsorbimento di ammonio la concentrazione degli effluenti è legata ai limiti imposti per lo scarico nell'ambiente).

Dalla curva di BT si ricavano anche informazioni utili per quanto riguarda la lunghezza del letto utilizzata:

:



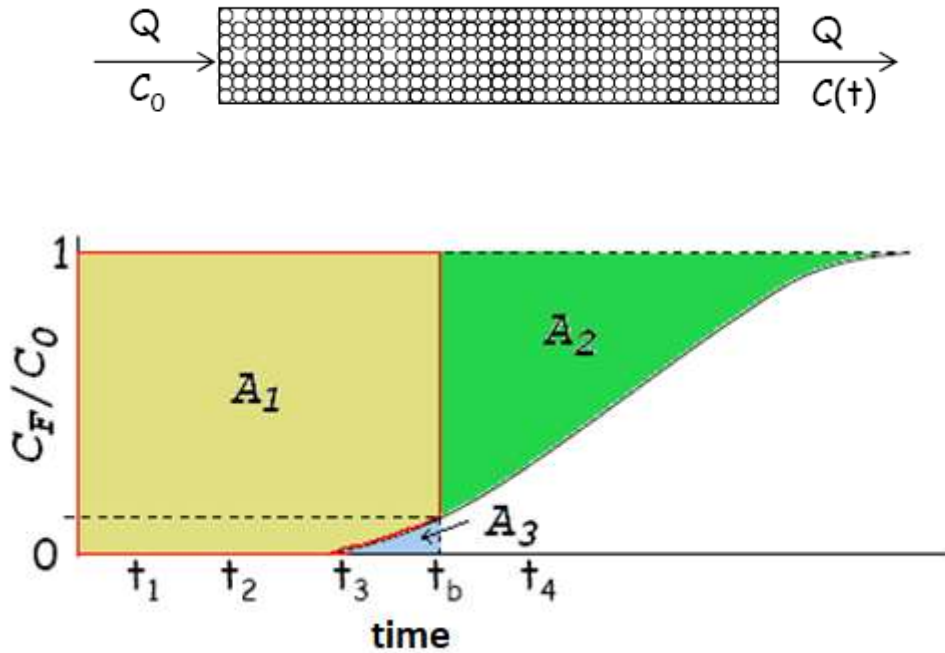


Figura 1.3 – Lunghezza utilizzata/inutilizzata del letto

- $A_0 = A_1 + A_3$  rappresenta graficamente una grandezza proporzionale alla quantità alimentata fino al tempo  $t_b$ ;
- $A_3$  rappresenta la frazione di  $A_0$  che non è stata adsorbita;
- L'area sopra la curva di breakthrough ( $A_1 = A_0 - A_3$ ) rappresenta la frazione percentuale di soluto che si è trasferita dal fluido al solido (rispetto alla quantità alimentata  $A_0$ );
- $A_1 + A_2$  rappresenta graficamente una grandezza proporzionale alla quantità massima adsorbibile sul solido (capacità) a saturazione completa alla concentrazione del fluido entrante;
- Se al tempo  $t_b$  si smette di alimentare il fluido e si procede alla rigenerazione del solido, la capacità adsorbente del letto sarà utilizzata solo in parte;
- La frazione di siti attivi di adsorbimento del letto utilizzata corrisponderà all'area  $A_1$ , mentre quella non utilizzata all'area  $A_2$ ;

La frazione di massa di adsorbente (lunghezza di letto) utilizzata può essere espressa come:

$$\frac{W_{used}}{W_{tot}} = \frac{L_{used}}{L_{tot}} = \frac{A_1}{A_1 + A_2}$$

Si può osservare che tanto più inclinata è la curva di rottura tanto maggiore è il tempo al quale si raggiunge la concentrazione limite (la colonna dura di più), ma tanto maggiore è la quantità di adsorbente non utilizzata (non saturata alla concentrazione del fluido entrante).

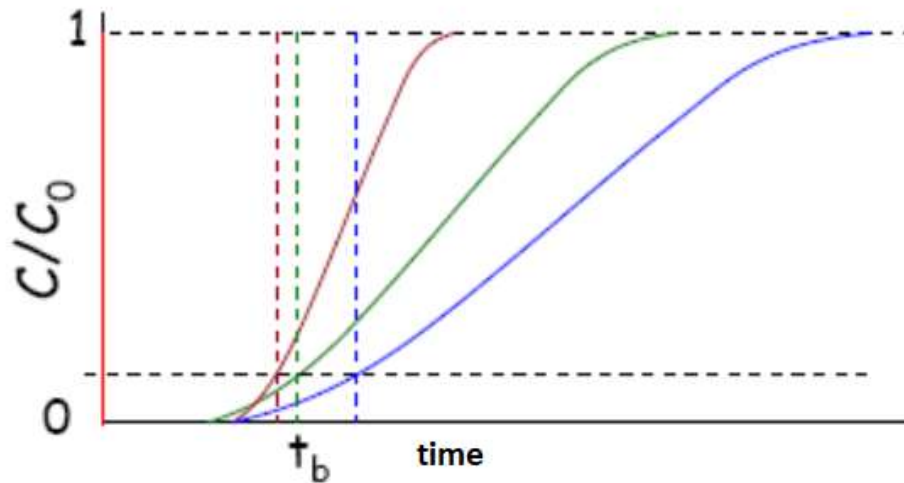


Figura 1.4 - Esempi di curve di Breakthrough in diverse condizioni operative

L'inclinazione della curva di BT è direttamente connessa alla forma della isoterma di adsorbimento: tanto più questa sarà non favorevole, tanto più la forma della curva di equilibrio sarà inclinata.

### 1.3 Materiali adsorbenti per il recupero dell'ammonio

Sono stati suggeriti numerosi materiali per l'adsorbimento di  $\text{NH}_4\text{-N}$  che includono minerali, carbone attivo, polimeri funzionalizzati e polimeri idrogel. Inoltre, ci sono molti sottoprodotti nei processi agricoli e industriali che mostrano buone proprietà adsorbenti verso l'ammonio, come i sottoprodotti derivanti dalla combustione del carbone (ceneri volanti). Il meccanismo di rimozione dell'ammonio da questi materiali è particolarmente complesso: consiste nella combinazione di adsorbimento e precipitazione [13].

#### 1.3.1 Polimeri funzionalizzati

Le resine polimeriche vengono utilizzate nei moderni processi di adsorbimento grazie al loro rapido tasso di cambio, alla maggiore durata rispetto ad altri tipi di adsorbenti e alla maggiore capacità. Questi tipi di adsorbenti sono derivati da una matrice polimerica (in genere granuli di pochi millimetri di diametro) in cui sono intrappolati o inglobati ioni, disponibili per lo scambio ionico (per esempio un gruppo funzionale dell'acido solfonico ma esistono anche forme diverse) che sono attaccati alla matrice polimerica mediante un legame covalente. Queste resine

sono più selettive per l'ammonio in quanto le matrici polimeriche possono essere controllate durante la sua produzione. Gli adsorbenti più comuni utilizzati per le resine a scambio ionico sono polistirene incrociato con il divinilbenzene. In base al gruppo funzionale legato le resine si distinguono in resine a scambio ionico forte (SAC) o a scambio ionico debole (WAC).

Alcuni studi si sono concentrati sul confronto di questo tipo di adsorbente con zeoliti naturali e sintetiche e i risultati hanno indicato una maggiore capacità delle resine polimeriche per la rimozione dell'ammonio[14],[15][16].

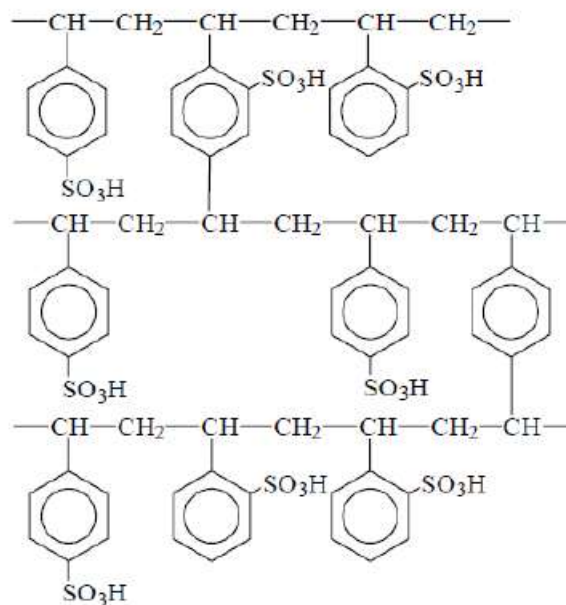


Figura 1.5 – Matrice polimerica stirene-divinilbenzene

### 1.3.1.1 Polimeri cationici acidi forti (SAC)

Sono per lo più applicabili per l'addolcimento dell'acqua e forniscono un'elevata capacità di scambio di circa 2eq/l [9]. Come gruppo funzionale il più tipico è l'acido solfonico (mostrato in figura sotto).

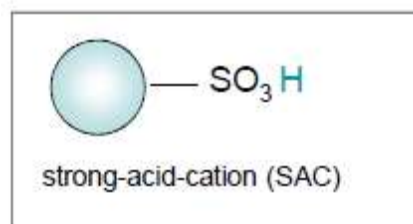


Figura 1.6 – Gruppo funzionale SAC

### 1.3.1.2 Polimeri cationici acidi deboli (WAC)

Questi tipi di resine a scambio ionico sono altamente selettivi per gli ioni divalenti, in particolare per gli ioni metallici con una capacità di circa 4eq/l [9]. Come gruppo funzionale il più tipico è l'acido carbossilico (mostrato in figura sotto)

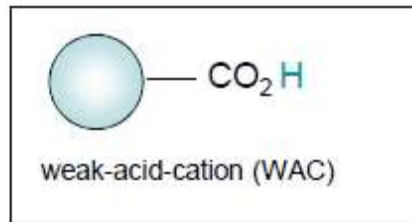


Figura 1.7 - Gruppo funzionale WAC

La rigenerazione di SAC e WAC è fattibile con l'uso di soluzione ad alta concentrazione salina o di acido che porta a diminuire il bisogno di materia prima ed eventualmente il costo dell'impianto di trattamento. Questi tipi di resine non sono ben studiati a causa della loro bassa selettività verso l'ammonio, ma la loro elevata capacità di adsorbimento le rende interessanti ed è degno di essere studiato [9]

### 1.3.1.3 Resine con scambio di ligandi

L'adsorbente rientra nella classe dei polimeri funzionalizzati. L'uso di questo tipo di adsorbimento è molto limitato in caso di ammoniaca e viene utilizzato soprattutto per la rimozione di anioni o di sostanze organiche neutre. Il metodo si basa sulla modifica di una resina a scambio ionico utilizzando metalli di transizione per formare un forte legame con un ligando specifico. Alcuni ricercatori hanno dimostrato che l'uso di questo tipo di resina è un concorrente della tradizionale rimozione dello scambio ionico [6][17]

### 1.3.1.4 Polimeri idrogel

Gli idrogel sono derivati dai polisaccaridi e sono usati principalmente nella rimozione dei coloranti. Sono polimeri idrofili tridimensionali con gruppi ionici multifunzionali. Uno degli adsorbenti più interessanti di questo tipo, di facile preparazione, è il Chitosano, prodotto commercialmente. La chitina è l'elemento principale del chitosano ed esiste nei crostacei come granchi, aragoste, gamberetti e così via. Questo adsorbente è in grado di rimuovere i coloranti, i metalli pesanti e gli inquinanti organici che presentano gruppi idrossilici primari e secondari. L'adsorbente è ottenuto attraverso la deacetilazione della chitina e necessita di modifiche per

raggiungere la sua massima capacità di adsorbimento. Tra i metodi più comuni di copolimerizzazione degli innesti di modificazione si può nominare la copolimerizzazione degli innesti. [14][18][19][20]

### 1.3.1.5 Minerali

Tra i più noti assorbenti di questo tipo ci sono le Zeoliti naturali. Sono minerali con struttura 3D sono dei tectoalluminosilicati con strutture cristalline costituite da tetraedri  $TO_4$  (T = specie tetraedrica, Si, Al, P, etc.), i cui atomi di ossigeno sono condivisi con i tetraedri adiacenti; infatti, tali unità tetraedriche  $[SiO_4]^{4-}$  e  $[AlO_4]^{5-}$  condividono gli ossigeni in modo da formare ponti non-lineari. Con la sostituzione di un atomo di  $Al^{3+}$  a Si si aggiunge una carica negativa alla struttura. Questo porta ad un debole legame elettrostatico dei cationi sulla superficie della zeolite.

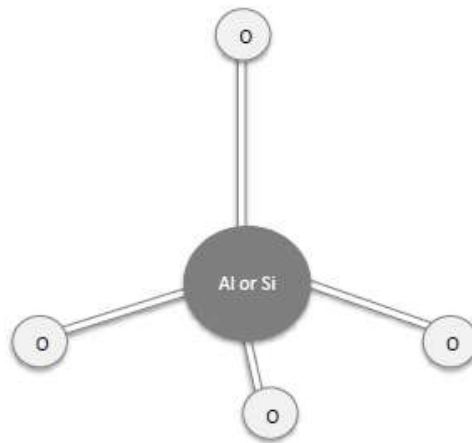
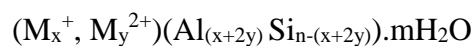


Figura 1.8 - Struttura primaria di una zeolite

È stato ampiamente studiato per la sua capacità di scambio cationico (rimozione di  $NH_4^+$  e metalli pesanti), selettività cationica, struttura altamente porosa e stabilità chimica [5][13],[7] La zeolite naturale è disponibile in più di 50 forme diverse (ad esempio, clinoptilolite, modernite, cabasite, ecc.) e secondo le sue caratteristiche strutturali ogni forma mostra una diversa affinità per rimuovere l'ammonio nelle acque reflue. La sua formula generale può essere espressa nel seguente modo:



Dove  $M_x^+$  e  $M_y^{2+}$  rappresentano i cationi monovalenti e divalenti come  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Na^+$ . Questi cationi sono scambiabili con altri cationi[6] ma per aumentare la capacità di scambio devono essere trattati prima dell'uso e il loro pretrattamento può essere effettuato con tre diversi metodi tra cui calcinazione, trattamento alcalino e soluzione di NaCl. Il metodo di trattamento con NaCl sembra essere il più semplice in quanto non richiede condizioni operative difficili ed è poco costoso come reagente, mentre la calcinazione richiede una temperatura elevata. La zeolite è stata studiata come un efficace adsorbente per la rimozione dell'ammonio in vari studi e ha una capacità adsorbente di 2,7-30,6mg/g a seconda del tipo e della fonte [15]. Tuttavia, l'uso della zeolite come adsorbente nel trattamento delle acque reflue può incontrare alcune difficoltà tra cui l'intasamento dei pori che si traduce in un guasto idraulico del sistema e il breve tempo di permanenza può portare alla perdita di una parte enorme di letto in test continui anche per la presenza di ioni concorrenti ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , e  $Mg^{2+}$ ) che causano una minore efficienza di rimozione [21][22]. Per quanto riguarda la rigenerazione della zeolite è possibile utilizzare il minerale saturo di ammonio come fertilizzante per il terreno e la crescita delle alghe o rigenerarla mediante processo di nitrificazione biologica [21][23]. In pratica però la zeolite non può essere usata come fertilizzante senza un qualche trattamento poiché nella matrice reale sono presenti anche ioni di metalli pesanti verso i quali la zeolite mostra affinità e che possono essere assorbiti durante il trattamento di acque reflue.

### **1.3.1.5 Carbone attivo**

Il carbone attivo è descritto in vari studi per avere un cattivo assorbimento delle molecole polari, pertanto è necessario un pretrattamento o una modifica per poter utilizzare questo adsorbente. La modifica viene generalmente effettuata mediante combinazione di zeoliti e metodi chimici per aumentare la capacità di adsorbimento per varie applicazioni. Il processo di modifica ha un enorme effetto sulla capacità di adsorbimento nella rimozione dell'ammonio e sono stati segnalati diversi metodi a tale scopo [14].

Il lavoro da noi svolto è stato condotto utilizzando la resina a scambio cationico di tipo Amberlyst WET15 e la zeolite naturale (Cabasite) sia sotto forma di  $Na^+$  che di  $H^+$  per rimuovere l'ammonio dalle acque reflue urbane in un trattamento terziario. Sono stati effettuati esperimenti per determinare le migliori resine tra le varie opzioni e le suddette resine sono state selezionate per procedere con la modellazione in fase continua e isoterma. Per entrambe le resine sono state studiate le costanti cinetiche di velocità rispetto alla concentrazione iniziale di ammonio e al pH. Inoltre, è stato studiato l'effetto degli ioni competitivi e del pH e della

concentrazione della soluzione iniziale di pH e concentrazione sull'equilibrio della resina a scambio cationico e sono stati ottenuti parametri rilevanti.

## **2. SCOPO**

Viste le grandi quantità di acque reflue prodotte ogni anno, è fondamentale, in un'ottica di sostenibilità ambientale, mettere a punto un trattamento che consenta l'ottenimento di effluenti acquosi scaricabili nell'ambiente, ma che consenta il recupero e riutilizzo di componenti utili quali l'azoto.

Il seguente lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di effettuare un'iniziale screening di diversi mezzi adsorbenti, selezionati in base ad una ricerca bibliografica, tramite test a singola concentrazione di ammonio simile a quella media presente nell'effluente di scarico prima del trattamento di rimozione. I test verranno condotti sia in soluzioni sintetiche di ammonio realizzate con acqua demineralizzata a cui viene aggiunto un determinato quantitativo di Sali di ammonio, sia in acque reflue municipali reali (municipal wastewater, MWW) fornite dalla multiutility italiana HERA.

In base ai risultati di questa prima parte, verranno selezionati due materiali che per selettività e capacità di adsorbimento hanno mostrato i risultati migliori. Su questi verranno effettuati due ulteriori test: il primo consiste nella realizzazione di isoterme di adsorbimento, condotte utilizzando sia acqua sintetica addizionata di ammonio sia acque reflue reali, il secondo nella realizzazione di test di breakthrough e desorbimento in colonna con acque reflue reali, per verificare il comportamento in continuo dei materiali scelti.

Riassumendo, il presente progetto di ricerca si propone di:

1. Screening di più materiali adsorbenti e scelta dei due più promettenti tramite test condotti in batch test
2. Realizzazione di isoterme di adsorbimento
3. Registrare/confrontare le curve di breakthrough
4. Studiare il processo di desorbimento/ripristino dell'adsorbente;

## **3. MATERIALI E METODI**

### **3.1 Tecniche analitiche**

#### **3.1.1 Kit**

La concentrazione di ammonio è stata determinata attraverso l'utilizzo dei test colorimetrici, (che utilizzano il metodo del blu indofenolo) "HACH Cell Test" LCK 303 (range 2,0 – 47,0 mg/L NH<sub>4</sub>-N) e LCK 304 (range 0,015 – 2,0 mg/L NH<sub>4</sub>-N) assieme allo spettrofotometro HACH modello DR2800.

#### **3.1.2 Cromatografo ionico**

La cromatografia è una tecnica analitica che include una serie di processi di separazione in cui i componenti da dividere sono distribuiti tra una fase stazionaria, contenuta all'interno di una colonna cromatografica, e una fase mobile (eluente), in base alle loro proprietà fisico-chimiche.

La separazione cromatografica di una miscela di componenti è da attribuire alla diversa affinità delle molecole e ioni nei confronti delle due fasi: più una sostanza è affine alla fase stazionaria, più a lungo questa è trattenuta e il suo flusso attraverso la colonna è rallentato rispetto a quello di altre sostanze meno affini. Durante l'eluizione, in ogni punto della colonna, si instaura un processo dinamico e reversibile di trasferimento da una fase all'altra, e viceversa.

##### **3.1.2.1 Lo strumento IC**

Lo strumento IC permette di separare anioni e cationi, carboidrati, ammine e amminoacidi, in funzione della tipologia di colonna di separazione utilizzata. I principali componenti di un sistema IC utilizzato nel presente lavoro di tesi sono:

- Colonna di separazione
- Precolonna
- Pompa
- Iniettore del campione
- Detector conduttimetrico o amperometrico
- Soppressore (cationi)
- Eluente



- Unità degasatore



Figura 3.1 – DIONEX INTEGRION HPIC

Lo strumento da me utilizzato da noi è un *DIONEX INTEGRION HPIC*. La colonna utilizzata per la quantificazione dei cationi presenti nei campioni è la *DIONEX ION PAC<sup>TM</sup> CS12A* di diametro 4 mm e lunghezza 250 mm con fase stazionaria composta da sfere di diametro di 8,5 $\mu$ m di un copolimero carbossilato stirene-divinilbenzene (55% DVB). L'aggiunta di gruppi carbossilici -COOH al co-polimero fa sì che sulla superficie delle sfere si crei una carica negativa, le molecole cariche negativamente saranno respinte dalle sfere mentre quelle con carica positiva riusciranno a essere trattenute più a lungo all'interno della fase stazionaria. Alla luce di ciò la colonna permette di separare i composti sia sulla base del loro peso molecolare sia sulla distribuzione di carica. La fase mobile utilizzata, che trascina la soluzione iniettata dalla camera di iniezione fino al detector, è una soluzione diluita di acido metansolfonico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) 20 mM. Prima di ogni analisi è necessario microfiltrare la fase mobile utilizzando il sistema *FilterSys<sup>TM</sup>* della *Phenomenex* (Torrance, CA, U.S.), collegato a una pompa a vuoto, utilizzando filtri in cellulosa rigenerata con porosità 0.22  $\mu$ m della *GVS Filter Technology* (Bologna, Italia). Il forno in cui è alloggiata la colonna è termostato e permette di mantenere una temperatura costante di 30°C per tutta la durata dell'analisi. A valle della colonna è collegato il soppressore *Dionex CDRS 600* (4mm). Il design del *Dionex DRS 600* è composto da tre canali definiti da due membrane a scambio ionico. Il canale centrale è il canale eluente e i due canali laterali sono canali rigeneranti. Il ruolo di un soppressore nella cromatografia ionica è quello di rimuovere l'eluente e i contro ioni campione e sostituirli con ioni rigeneranti,

convertendo così l'eluente in una forma debolmente dissociata prima della rilevazione. La rilevazione degli ioni dell'analita, in particolare con la rilevazione della conducibilità, è quindi fattibile su un background basso; il soppressore non solo riduce il segnale di fondo ma anche il rumore associato al segnale. Lo strumento utilizzato è dotato di un rivelatore a conducibilità. Il conduttimetro è costituito da una cella di conducibilità riscaldata e dall'elettronica necessaria per raccogliere i dati di conducibilità e inviarli al computer e all'uscita analogica. La cella di conducibilità a flusso misura la conducibilità elettrica degli ioni dell'analita mentre passano attraverso la cella. Due elettrodi passivati in acciaio inossidabile 316 sono permanentemente sigillati nel corpo della cella in PEEK. Il design della cella fornisce un efficiente sweep-out, un basso volume (<1 L) e una bassa dispersione.

### 3.1.3 Misura del pH

Il pH dei substrati della digestione anaerobica e dei campionamenti viene misurato utilizzando la sonda per il pH *GEL HT PRO* di *XS Sensors* collegata alla base *Eutech pH 700* di *EUTECH INSTRUMENTS* (Thermoscientific, Waltham, Massachusetts, U.S.).

## 3.2 Chemicals

Tutti i reagenti utilizzati (cloruro di ammonio, cloruro di sodio, cloruro di magnesio, cloruro di potassio e acido cloridrico) sono stati acquistati dalla *Sigma Aldrich* (Milano, Italia).

## 3.3 Bologna wastewater effluents

Durante gli esperimenti in batch e in continuo è stata utilizzata l'acqua reflua municipale, prelevata in uscita dal trattamento secondario biologico aerobico, fornitaci dalla multiutility HERA. La MWW consiste nell'effluente proveniente dall'impianto di depurazione delle acque (WWTP) di Bologna "IDAR", caratterizzato dai seguenti parametri:

"IDAR" WWTP wastewater effluent				
<u>Composto</u>	<u>Simbolo</u>	<u>Unità di misura</u>	<u>Concentrazione</u>	<u>Errore relativo</u>
<b>Azoto totale</b>	TN	mg <sub>N</sub> /L	8.8	13%
<b>Azoto ammoniacale</b>	NH <sub>4</sub> -N	mg <sub>N</sub> /L	3,95	10%
<b>Sodio</b>	Na <sup>+</sup>	mg/L	136	10%
<b>Ammonio</b>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg <sub>N</sub> /L	0,39	10%
<b>Potassio</b>	K <sup>+</sup>	mg/L	19	10%
<b>Magnesio</b>	Mg <sup>2+</sup>	mg/L	25	10%

<b>Calcio</b>	Ca <sup>2+</sup>	mg/L	136	10%
<b>Fosfato</b>	PO <sub>4</sub> -P	mg <sub>P</sub> /L	1	10%
<b>Fluoro</b>	F <sup>-</sup>	mg/L	0,11	10%
<b>Cloro</b>	Cl <sup>-</sup>	mg/L	151	10%
<b>Nitrito</b>	NO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	mg <sub>N</sub> /L	0,57	10%
<b>Nitrato</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg <sub>N</sub> /L	0,89	10%
<b>Solfato</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	104	10%
<b>Domanda biologica di ossigeno</b>	BOD <sub>5</sub>	mg <sub>O2</sub> /L	15	16%
<b>Domanda chimica di ossigeno</b>	COD	mg <sub>O2</sub> /L	41	13%
<b>Solidi sospesi totali</b>	TSS	mg/L	8,3	5%
<b>Carbonio organico totale</b>	TOC	mg/L	7,9	13%
<b>pH</b>		at 20 °C	7	3%

*Tabella 3.1 - Caratterizzazione delle acque reflue proveniente dall'impianto di depurazione delle acque (WWTP) di Bologna "IDAR"*

Siccome l'effluente fornitoci presenta una concentrazione di ammonio particolarmente bassa, essendoci fornito già al termine del trattamento di rimozione di N-NH<sub>4</sub>, per condurre gli esperimenti è stato aggiunto, mediante sali di ammonio, il quantitativo necessario di ammonio per ottenere le concentrazioni volute.

### **3.4 Materiali adsorbenti**

In questo lavoro di tesi sono state effettuate delle prove preliminari di adsorbimento per testare i diversi materiali adsorbenti. Due di essi, la resina SAC Amberlyst 15WET e la zeolite Cabasite, sono stati poi selezionati per la realizzazione di isoterme d'assorbimento e test in continuo. I dati presenti nelle tabelle sono presi dai datasheet dei materiali.

#### **3.4.1 Amberlyst 15WET**

Il primo selezionato è una resina a scambio ionico commercializzata sotto il nome AMBERLYST 15WET prodotta da DOW (Midland, Michigan) e viene utilizzata in una grande varietà di processi organici (reazioni di eterificazioni, esterificazioni e idratazione) e per processi di rimozione di impurità ioniche od organiche da un effluente contaminato. L'Amberlyst 15WET è una resina polimerica fortemente acida, funzionalizzata con gruppi solfonici, macroreticolare, a base di copolimeri stirene-divinilbenzene reticolati.

<i>Proprietà</i>	<i>AMBERLYS 15WET</i>
<i>Matrice</i>	Stirene-divinilbenze, macroporosa
<i>Tipo</i>	Cationica, scambio ionico forte
<i>Gruppi funzionali</i>	Solfonici
<i>Forma fisica</i>	Ambrata, biglie sferiche
<i>Concentrazione dei siti acidi</i>	≥ 4.95 eq/kg (dry) ≥ 1.8 eq/kg (wet)
<i>Capacità di ritenzione idrica</i>	52-57 %
<i>Diametro particelle</i>	650-800 μm

Tabella 3.2 - Proprietà/caratteristiche della resina Amberlyst 15 WET

### 3.4.2 Natural Cabasite

Il secondo materiale selezionato dopo lo screening è una zeolite naturale di tipo Cabasitico-Phillipsitica (da ora chiamata semplicemente Cabasite) di origine vulcanica appartenente alla classe dei tetrossilicati. Il sito di estrazione della zeolite è situato nel Sud-Italia a Nord-Est del Vesuvio e ci è stata spedita dall'azienda "G. Apostolico & C. Tanagro s.n.c.". Le applicazioni del minerale sono molteplici, specie nel settore ambientale: trattamento acque naturali, trattamento di reflui industriali da industrie conciarie, trattamento di reflui organici, rimozione di metalli pesanti ed inquinanti gassosi.

<i>Proprietà</i>	<i>Zeolite naturale</i>
<i>Minerali</i>	Cabasite, phillipsite
<i>Densità assoluta</i>	2,10 g/cm <sup>3</sup>
<i>Framework</i>	Impalcatura tridimensionale di tetraedri SiO <sup>4-</sup>
<i>Scala di selettività</i>	CABASITE: K <sup>+</sup> >Ag <sup>+</sup> >Rb <sup>+</sup> >NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> >Pb <sup>2+</sup> >Na <sup>+</sup> ,Ba <sup>2+</sup> > Sr <sup>2+</sup> >Ca <sup>2+</sup> PHILLIPSITE: Cs <sup>+</sup> Rb <sup>+</sup> K <sup>+</sup> >Na <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> ,

	Ba <sup>2+</sup> >Ca <sup>2+</sup> ,Na <sup>+</sup> ,Sr <sup>2+</sup>
<i>Capacità scambio cationico</i>	195 meq/100g
<i>Intervallo di stabilità acido-basica</i>	4-8
<i>Diametro particelle</i>	0,7-2,0 mm

Tabella 3.3- Proprietà/caratteristiche della zeolite naturale Cabasite/phillipsite

### 3.4.3 RELITE MAC 1

È una resina cationica debolmente acida, funzionalizzata con gruppi carbossilici, di tipo poroso a matrice acrilica venduta sotto il nome di RELITE MAC 1 prodotta da Resindion (Binasco, Italia). Questo materiale è particolarmente indicato per la ritenzione dei metalli pesanti in soluzioni neutre, alcaline o debolmente acide.

<i>Proprietà</i>	<i>MAC-1</i>
<i>Matrice</i>	Copolimero acrilato-divinilbenzene, poroso
<i>Tipo</i>	Cationica, scambio ionico debole
<i>Gruppi funzionali</i>	Carbossilici
<i>Forma fisica</i>	Biglie sferiche bianche e trasparenti/opache
<i>Capacità di scambio totale</i>	4,2 min eq/l (forma H <sup>+</sup> )
<i>Capacità di ritenzione idrica</i>	45-52 %
<i>Diametro particelle</i>	425-1180 μm

Tabella 3.4- Proprietà/caratteristiche della resina MAC-1

### 3.4.4 RELITE MAC 5

Anche questa è una resina a scambio ionico commercializzata sotto il nome RELITE MAC-5, anch'essa prodotta da Resindion (Binasco, Italia). È una resina porosa chelante funzionalizzata con gruppi imminodiacetici che reagisce con i cationi dei metalli pesanti. Questo materiale è

consigliato in processi per il recupero o la rimozione di metalli pesanti in processi industriali sia in caso di effluenti acquosi od organici e nel trattamento di acque reflue

<i>Proprietà</i>	<i>MAC-5</i>
<i>Matrice</i>	Stirene-divinilbenze, macroporosa
<i>Tipo</i>	Cationica, scambio ionico debole
<i>Gruppi funzionali</i>	Imminodiacetici
<i>Forma fisica</i>	Biglie sferiche opache e gialline
<i>Capacità di scambio totale</i>	2.0 min eq/l
<i>Capacità di ritenzione idrica</i>	50-60 %
<i>Diametro particelle</i>	425-1180 $\mu\text{m}$

Tabella 3.5 - Proprietà/caratteristiche della resina MAC-5

### 3.4.5 ZSM-5

L'ultimo materiale adsorbente testato è una zeolite sintetica denominata zeolite ZSM-5 (Zeolite-Socony-Mobil-5) prodotta dalla Thermo Fischer Scientific. Questo è un allumino silicato con un rapporto  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  50:1 nel nostro caso. Solitamente viene utilizzata per reazioni catalizzate dagli acidi, come l'isomerizzazione degli idrocarburi e l'alchilazione degli idrocarburi. La sostituzione di ioni  $\text{Si}^{4+}$  con  $\text{Al}^{3+}$  produce una parziale carica negativa che le permette di assorbire cationi[24]

<i>Proprietà</i>	<i>ZSM-5</i>
<i>Minerali</i>	Alluminosilicato
<i>Rapporto <math>\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3</math></i>	50:1
<i>Area superficiale</i>	425 $\text{m}^2/\text{g}$

Tabella 3.6 - Proprietà/caratteristiche della zeolite ZSM-5

### 3.5 Funzionalizzazione resine e zeoliti

Le diverse resine polimeriche e zeoliti sono state funzionalizzate in modo da scambiare ioni  $H^+$  o  $Na^+$ . Di seguito sono riportate le varie metodiche utilizzate per ognuno dei materiali adsorbenti utilizzati.

Forma  $H^+$ :

1. Tre lavaggi con acqua deionizzata (1 L di acqua DI per 100 g di resina), agitazione a 200 rpm a temperatura ambiente per 30 min.
2. Filtrare la resina con il sistema Whatman (filtro 11  $\mu m$ )
3. Rigenerazione con HCl 5% (600 mL di HCl 5% per 200 g di resina), agitazione 200 rpm a temperatura ambiente per 1 h
4. Un altro lavaggio con HCl 5% (600 mL di HCl 5% per 200 g di resina), agitazione 200 rpm a temperatura ambiente per 1 h
5. Filtrare la resina con il sistema Whatman (filtro 11  $\mu m$ )
6. Lavare con acqua deionizzata (1 L di acqua DI per 100 g di resina), agitare a 200 rpm a temperatura ambiente per 30 minuti.
7. Misurare il pH della soluzione, se è ancora acida continuare il lavaggio fino alla neutralità (3 lavaggi con acqua DI (1 L di acqua DI per 100 g di resina), 200 rpm a temperatura ambiente per 30 minuti, filtrazione con sistema Whatman e 1 lavaggio finale con acqua DI (1 L di acqua DI per 100 g di resina), 200 rpm a temperatura ambiente per 30 minuti). Filtrazione con sistema Whatman.
8. La resina è ora pronta per essere pesata

Questa metodica è stata utilizzata per tutti i materiali adsorbenti tranne che per la zeolite sintetiche ZSM-5 per la quale sono state seguite due diverse procedure, una tramite calcinazione l'altra tramite lavaggi acidi:

Calcinazione:

1. Due lavaggi con acqua DI (300 mL di acqua DI per 20 g di resina), agitazione a 200 rpm a temperatura ambiente per 30 min.
2. Filtrare la resina con il sistema Whatman (filtro 11  $\mu m$ )
3. Calcinazione, seguendo le istruzioni in letteratura [24] "Recupero di ammonio da soluzioni acquose con ZSM-5", a 450 °C per 4 h

### Lavaggi acidi;

1. Due lavaggi con acqua DI (300 mL di acqua DI per 20 g di resina), agitazione a 200 rpm a temperatura ambiente per 30 min.
2. Rigenerazione con HCl 7% (300 mL di HCl 5% per 20 g di resina), agitazione a 200 rpm a temperatura ambiente per 1 h
3. Un altro lavaggio con HCl 7% (300 mL di HCl 5% per 20 g di resina), agitazione 200 rpm a temperatura ambiente per 1 h

\*Dopo ogni lavaggio è necessaria una centrifugazione per separare la zeolite dal liquido

### Forma Na:

1. Tre lavaggi con acqua deionizzata (1 L di acqua DI per 100 g di resina), agitazione a 200 rpm a temperatura ambiente per 30 min.
2. Filtrare la resina con il sistema Whatman (filtro 11  $\mu\text{m}$ )
3. Rigenerazione con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ \*\*\*\* (61 g di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 500 mL per 200 g di resina), agitazione 200 rpm a temperatura ambiente per 1 h
4. Un altro lavaggio con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ \*\*\*\*\* (61 g di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 500 mL per 200 g di resina), agitazione 200 rpm a temperatura ambiente per 1 h
5. Filtrare la resina con il sistema Whatman (filtro 11  $\mu\text{m}$ )
6. La resina è ora pronta per essere pesata

\*\*\*\*: come alternativa è possibile utilizzare anche NaCl 10%(w/w)

Questo metodo è stato utilizzato per tutte le resine polimeriche, vale a dire Amberlyst 15WET, MAC-1 e MAC-5. Per le due zeoliti invece è stata seguita la seguente metodica;

1. Cinque lavaggi con acqua DI (300 mL di acqua DI per 20 g di resina), agitazione a 200 rpm a temperatura ambiente per 30 min.
2. Filtrare la resina con il sistema Whatman (filtro 11  $\mu\text{m}$ )
3. Rigenerazione con NaCl 3,4 M (25.1312g di NaCl in 100 mL per 20 g di resina), agitazione 200 rpm a temperatura ambiente per 4 h
4. Filtrare la resina con il sistema Whatman (filtro 11  $\mu\text{m}$ )
5. La resina è ora pronta per essere pesata



### 3.6 Test singola concentrazione

Questo test è stato eseguito per ogni resina/zeolite in dotazione miscelando la quantità di materiale adsorbente con 100 ml di soluzione sintetica e acque reali a cui veniva aggiunta prima del test una concentrazione nota di  $\text{NH}_4$  che rispecchiava quella presente nell'effluente IDAR prima del trattamento di rimozione. La quantità di adsorbente necessaria per la rimozione è stata poi calcolata in base alla capacità di adsorbimento della resina fornita nella scheda tecnica e al 50% di efficienza dell'adsorbimento. Nella formula sottostante è riportato come è stata calcolata tale quantità.

$$W/V_L = \text{concentrazione di solido} = C_{L,0} / (M_{\text{WNH}_4} \cdot E \cdot c/p)$$

Nella formula sovrastante i parametri  $p, c, M_{\text{WNH}_4}, C_{L,0}, V_L$  ed  $E$  stanno per: densità di spedizione della resina, capacità totale della resina, peso molecolare dell'ammonio, concentrazione di ammonio iniziale in soluzione, volume della soluzione e capacità di adsorbimento, rispettivamente. Per ogni test è stata registrata la concentrazione di  $\text{NH}_4\text{-N}$  ottenuta miscelando la corretta quantità di Sali di ammonio o ad acqua D.I. o alle acque reflue. Per le soluzioni sintetiche, il pH è stato aggiustato in tal modo che rispecchiasse il più possibile quello delle MWW (e in generale quello delle acque reflue municipali, intorno alla neutralità). Inoltre durante i test il pH è stato monitorato in modo da poterlo aggiustare tramite HCl 0,5 M (scostamento basico) e la resina anionica IRA958OH (scostamento acido) qualora a causa dello scambio ionico si discostasse troppo dal valore dell'effluente IDAR. Nel caso dello scostamento acido è stata utilizzata la resina IRA958OH e non una semplice base inorganica (come l'idrossido di sodio) per non aggiungere durante l'esperimento ulteriori cationi alla soluzione che avrebbero potuto competere con l'ammonio. Gli esperimenti sono stati condotti all'interno di fiale di vetro da 120 mL collocate in uno shaker rotativo (150 rpm, 22°C) per 6h, tempo più che sufficiente per raggiungere la condizione di equilibrio, come determinato mediante un preliminare test cinetico, eseguito nelle medesime condizioni operative dell'isoterma di adsorbimento (T, pH, agitazione, rapporto massa di resina secca/volume di soluzione).

La concentrazione di equilibrio nella fase solida,  $C_{S,eq}$  è stata determinata come:

$$C_{S,eq} = (C_{L,0} - C_{L,eq}) \cdot V_{L,final} / m_S$$

dove:  $m_s$  indica la massa di resina secca,  $C_{L,0}$  e  $C_{L,eq}$  la concentrazione iniziale e finale (all'equilibrio) di  $NH_4-N$  nella fase liquida e  $V_L$  il volume del liquido. Gli intervalli di confidenza al 95% associati a  $C_{S,eq}$  sono stati calcolati mediante regole standard di propagazione degli errori. Le isoterme sperimentali sono state interpolate per mezzo dei modelli Langmuir e Freundlich.

### 3.7 Isotherme di adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento di  $NH_4-N$  sono state studiate miscelando la stessa quantità di resina (Amberlyst 15WET) e zeolite (zeolite naturale Cabasite-phillipsite), calcolata come mostrato in tabella 2.7 con soluzioni di ammonio in un range che va da 2 mg- $NH_4/L$  a 1 g- $NH_4/L$ . Il mezzo adsorbente viene ogni volta filtrato e aggiunto a 100 ml di una soluzione sintetica di ammonio o di acque reali. Per ogni punto registrato la concentrazione di  $NH_4-N$  è stata ottenuta miscelando la corretta quantità di sali di ammonio o ad acqua D.I., o alle acque reflue. Per le soluzioni sintetiche, il pH è stato aggiustato in tal modo che rispecchiasse il più possibile quello dell'effluente "IDAR" (e in generale quello delle acque reflue municipali, intorno alla neutralità) e durante i test il pH è stato monitorato ogni ora. Gli esperimenti sono stati condotti all'interno di fiale di vetro da 120 mL collocate in uno shaker rotativo (150 rpm, 22°C) per 6h, tempo più che sufficiente per raggiungere la condizione di equilibrio, come determinato mediante un preliminare test cinetico, eseguito nelle medesime condizioni operative dei test a singola concentrazione (T, pH, agitazione, rapporto massa di resina secca/volume di soluzione).

La concentrazione di equilibrio nella fase solida,  $C_{S,eq}$  è stata determinata come:

$$C_{S,eq} = (C_{L,0} - C_{L,eq}) \cdot V_{L,final} / m_s$$

dove:  $m_s$  indica la massa di resina secca,  $C_{L,0}$  e  $C_{L,eq}$  la concentrazione iniziale e finale (all'equilibrio) di  $NH_4-N$  nella fase liquida e  $V_L$  il volume del liquido. Gli intervalli di confidenza al 95% associati a  $C_{S,eq}$  sono stati calcolati mediante regole standard di propagazione degli errori.

Le isoterme sperimentali sono state interpolate per mezzo di tre modelli: il modello teorico di scambio ionico e due modelli ampiamente utilizzati per l'adsorbimento, il modello di Langmuir e quello di Freundlich

**Ion exchange model**  $C_{S,B}$  e  $C_{L,B}$  sono ottenuti risolvendo un'equazione di secondo ordine basata su  $\alpha_{B/A}$  e la capacità totale della resina (Q) o dal seguente sistema di equazioni:

$$\alpha_{B/A} = \frac{\frac{C_{S,B}}{C_{L,B}}}{\frac{C_{S,A}}{C_{L,A}}}$$

$$n_{A,0} = V_L \cdot C_{L,A} + W_S \cdot C_{S,A}$$

$$n_{B,0} = V_L \cdot C_{L,B} + W_S \cdot C_{S,B}$$

$$Q = C_{S,B} + C_{S,A}$$

### Langmuir:

$$C_{S,eq,i} = \frac{C_{S,i}^{\infty} \cdot C_{L,eq,i}}{\frac{1}{K_{eq,i}} + C_{L,eq,i}}$$

### Freundlich:

$$C_{S,eq,i} = K_{F,i} \cdot C_{L,eq,i}^{1/n_i}$$

dove:  $C_{S,eq,i}$  (g<sub>i</sub>/g<sub>dry resin</sub>) e  $C_{L,eq,i}$  (g<sub>i</sub>/L) indicano rispettivamente la quantità di composto-i adsorbito per unità di massa di adsorbente e la concentrazione di composto-i nella fase liquida, all'equilibrio; Q indica la capacità totale adsorbente fornita nella scheda tecnica (meq/l) e  $\alpha$  è il rapporto delle costanti di equilibrio per il componente i e altri componenti. In aggiunta  $C_{S,i}^{\infty}$  (g<sub>i</sub>/g<sub>dry resin</sub>) indica la quantità massima adsorbita per massa di resina secca (corrispondente ad un adsorbimento monostrato);  $K_{eq,i}$  (L/g<sub>i</sub>) è la costante di equilibrio correlata all'affinità tra i siti di adsorbimento e il composto-i;  $K_{F,i}$  (resina L/g<sub>dry resin</sub>) indica la capacità di adsorbimento nel modello Freundlich;  $1/n_i$  indica l'intensità di adsorbimento nel modello di Freundlich.

I parametri sono stati stimati attraverso regressione non lineare dei minimi quadrati tra le concentrazioni calcolate col modello e le concentrazioni sperimentali: per ognuna delle forme della resina testata è stato scelto il modello che risultava più corrispondente sulla base del coefficiente di correlazione  $R^2$  ottenuto.

## **3.8 Allestimento prove di adsorbimento in semi-continuo**

### **3.8.1 Impaccamento colonne e caratterizzazione fluidodinamica**

Prima di procedere alle prove di breakthrough, è stato necessario impaccare le colonne con la resina a matrice polimerica e la zeolite per poi procedere con una caratterizzazione fluidodinamica. In fondo ad ogni colonna è stato posto un filtro e al di sopra uno strato composto da BIOMAX e sabbia di quarzo (in quest'ordine), per evitare che la resina fuoriesca dal sistema durante la conduzione dei test in continuo. La procedura di impaccamento, brevemente, consiste in: drenare la resina mediante l'utilizzo del sistema a vuoto Whatman (la procedura prevede di attendere 10 minuti non appena il sistema inizia a gocciolare lentamente); a questo punto si pesa la resina drenata e la si rimette nella soluzione drenata; caricare la resina così ottenuta all'interno della colonna fino ad un'altezza di 20 cm circa e poi lasciare sedimentare per gravità per circa 1 ora; passata l'ora pompare la soluzione in cui sta la resina con una pompa peristaltica alla massima potenza per circa 15-20 minuti per far sì che il letto sia completamente impaccato; si ripetono poi le operazioni di carico e pompaggio di fluido una volta raggiunti 60 cm e l'altezza voluta. Per differenza si misura il quantitativo esatto di resina bagnata introdotta in colonna. Per conoscere il quantitativo esatto di resina secca introdotta in colonna, per ogni 150 mL, al termine del drenaggio, sono stati prelevati circa 3-4 g di resina bagnata e posti all'interno di un crogiolo in ceramica in un forno a 100°C per 24h. Per differenza si ottiene il quantitativo di acqua evaporata e quindi si può calcolare il rapporto resina bagnata/resina secca. L'altezza complessiva del letto è di 100 cm. Questi numeri sono stati scelti da un impianto pilota in funzione presso l'università di Cranfield, in cui l'altezza del letto è stata considerata pari al 60% del volume totale della colonna. Due manometri sono posizionati prima di ogni colonna e permettono di determinare le cadute di pressione attraverso le colonne durante il tempo di funzionamento.

Il condizionamento della resina in forma  $-Na$ , forma scelta in seguito ai test a singola concentrazione, è stato effettuato precedentemente come già spiegato nella sezione 3.5.

La caratterizzazione fluidodinamica è stata effettuata con lo scopo di stimare l'effettiva porosità e quindi valutare la velocità interstiziale e il tempo di permanenza idraulico (HRT). La porosità effettiva è stata valutata dalla curva di distribuzione del tempo di permanenza idraulico, come nella procedura proposta da [25]. Il test è stato eseguito mediante l'utilizzo di una pompa peristaltica Masterflex L/S 0,1 HP 1-100 rpm, monitorando la conducibilità della soluzione in uscita tramite un conduttimetro EUTECH Instruments 2700 series. La soluzione

tracciante utilizzata consiste in NaCl a differenti concentrazioni in peso. Nella prima parte del test si è fatta passare in colonna fino a stabilizzazione del segnale una soluzione a concentrazione di 0,5 % w/v e come soluzione tracciante si è utilizzata una di NaCl 1% in peso e viceversa. In base alla velocità superficiale che è stata provata, una portata di 20/21 ml/min è stata scelta in base al range di portate operative proposta presenti nei datasheet dei mezzi adsorbenti. Al termine di ogni test fluidodinamico all'interno della colonna è stata nuovamente pompata con NaCl 1% w/v per essere sicuri che la resina resti condizionata in forma -Na. Per ottimizzare i tempi, anche durante questo passaggio è stata monitorata la conducibilità, utilizzando di fatto la soluzione di NaCl come soluzione tracciante. Le specifiche tecniche della colonna sono state in tabella 3.8.

	<i>Parametri</i>	<i>Colonna Cabasite</i>	<i>Colonna Amberlyst</i>
Specifiche tecniche della colonna	Diametro esterno	2,6 cm	2,6 cm
	Diametro interno	1,3 cm	1,3 cm
	Area della sezione	1,3 cm <sup>2</sup>	1,3 cm <sup>2</sup>
	Volume del mezzo	133 ml	133 ml
	Altezza della colonna cilindrica	126 cm	126 cm
Parametri operativi di adsorbimento	Flusso	1,235 L/h	1,232 L/h
	EBCT	6,5 min	6,47 min
	Velocità superficiale	9,23 m/h	9,28 m/h

*Tabella 3.8 - Specifiche tecniche e condizioni operative di adsorbimento delle colonne di adsorbimento che trattano le acque reflue secondarie effettive di Bologna MWW*

### **3.8.2 Allestimento prove di adsorbimento/desorbimento**

Le prove sono state condotte a 22-23°C mediante una camicia collegata ad un bagno termostato. Sulla base dei dati riportati da HERA e dalla bibliografia, generalmente le acque reflue municipali possiedono una concentrazione in ammonio che si aggira attorno tra i 30-40 mg<sub>N</sub>/L (Circa 40-50 mg<sub>NH<sub>4</sub></sub>/L).

L'impianto è stato alimentato con acque reflue municipali secondarie provenienti dall'impianto di trattamento delle acque reflue urbane (Bologna, Italia). Durante la fase di adsorbimento le acque reflue sono state alimentate dal basso (Fig. 3.2) con un flusso di 1,23L/h. Il tempo di contatto a letto vuoto (EBCT) definito come:

$$EBCT = \frac{\text{volume of the resin bed}}{\text{flow rate}}$$
$$\text{superficial velocity} = \frac{\text{flow rate}}{\text{surface area the section of the bed}}$$

Il tempo di contatto a letto vuoto (EBCT) corrispondente a tale portata è stato di 6,50 minuti per la rimozione di N da colonne riempite di Amberlyst e zeolite naturale. Durante la fase di adsorbimento, le acque reflue sono state alimentate a valle con una pompa peristaltica Masterflex L/S 0,1 HP 1-100 rpm. Sia la caduta di pressione che la portata sono state misurate ogni ora. La figura 3.2, in basso, mostra la configurazione della colonna.



Figura 3.2 – Colonna di adsorbimento collegata al bagno termostato

A causa dell'intervento manuale obbligatorio l'impianto ha dovuto essere fermato e rimesso in servizio; è perciò stato impossibile eseguire curve di rottura sequenziali a causa della limitazione delle ore di laboratorio, eppure l'unico cambiamento anomalo nella concentrazione

del liquido in uscita si è verificato per la colonna di Zeolite nel primo giorno in cui a causa dell'adsorbimento durante la notte la concentrazione in uscita al mattino del giorno successivo era inferiore a quella del giorno precedente prima che la colonna si spegnesse. I campioni all'uscita sono stati prelevati ogni ora nella fase iniziale dell'esperimento, in cui la curva rimane piatta, e ogni 15 minuti una volta che la curva ha iniziato a salire; i campioni di ingresso sono stati controllati ogni 4 ore. La temperatura della colonna è stata mantenuta costantemente attorno ai 22-23 °C collegando la camicia esterna della colonna ad un bagno termale che scorre in controcorrente. L'elaborazione dei dati dei test di breakthrough è stata effettuata mediante i seguenti parametri prestazionali: resa dell'adsorbimento ( $Y_{ads}$ ) e capacità operativa della resina ( $\eta_{resina}$ ), descritti e dettagliati nella Tabella 3.8 (sotto).

#### **NH4-N Resa d'adsorbimento( $Y_{ads,N}$ )**

$Y_{ads,N}$  è stato valutato a differenti valori di breakpoint (indicati come X%):

$$Y_{ads,N,X\%} = m_{N,adsorbito,X\%} / m_{N,alimentato,X\%}$$

Dove  $m_{N,adsorbito,X\%}$  indica la quantità di N adsorbito fino al raggiungimento della X% di concentrazione di N in uscita normalizzata, e  $m_{N,alimentato,X\%}$  indica la corrispondente quantità di massa di N alimentata alla colonna di adsorbimento.

$m_{N,adsorbito,X\%}$  è stato calcolato così:

$$m_{N,adsorbito,X\%} = m_{N,alimentato,X\%} - m_{N,out,X\%}$$

dove  $m_{N,out,X\%}$  è la massa persa nell'outlet fino al X% del breakpoint. L'equazione sopra non prende in considerazione il contenuto di N nella fase liquida al X% del breakthrough che è in genere trascurabile.  $m_{N,out,X\%}$  è stato calcolato tramite integrazione numerica della curva sperimentale di breakthrough fino alla X% N selezionata del breakpoint:

$$m_{Nout,X\%} = Q \cdot \int_0^{t^{X\%}} C_{L,N,OUT} \cdot dt$$

dove  $Q$  indica la velocità del flusso della MWW alimentato alla colonna.

#### **Capacità operative della resina ( $\eta_{resin}$ )**

$\eta_{resin}$  è stata valutata a differenti breakpoint di N (indicati come X%) in questo modo:

$$\eta_{resina,X\%} = m_{N,adsorbito,X\%} / m_{N,adsorbito,100\%}$$

dove  $m_{N,adsorbito,100\%} = m_{N,adsorbito,saturazione}$  e indica la massa di N teorica adsorbita dalla resina fino a saturazione della capacità di adsorbimento. Dato che tutti i test di breakthrough condotti in questo lavoro di tesi sono stati portati avanti fino al raggiungimento di una concentrazione di N nell'outlet stabile,  $m_{N,adsorbito,100\%}$  è stato

calcolato dall'integrazione numerica della curva sperimentale di BT fino a che il rapporto  $C_L$  su  $C_0$  è vicino all'unità:

$$M_{N,adsorbato,100\%} = Q \cdot \int_0^{t^{100\%}} (C_{L,N,in} - C_{L,N,out}) \cdot dt$$

dove  $Q$  indica la velocità flusso della MWW alimentato alla colonna

### 3.8.3 Desorbimento

Il desorbimento è stato effettuato in due fasi. Nella prima vengono flussati 3BV di acqua DI per pulire la colonna dalla soluzione rimanente durante l'adsorbimento per poter campionare la quantità di ammoniaca desorbita senza che vengano fatte stime in eccesso a cause dell'ammonio presente nella soluzione dell'adsorbimento. I campioni sono stati prelevati ad ogni BV di lavaggio. Nella seconda fase la colonna è stata alimentata con un NaCl all'1% W/v per entrambi i materiali adsorbenti, come suggerito in letteratura[9]. La soluzione è stata alimentata, sempre con la pompa peristaltica Masterflex, in controcorrente rispetto alla fase di adsorbimento (cioè in salita, dal basso verso l'alto, creando lo stato di letto fluido). Un campione medio di ogni volume di letto raccolto all'uscita è stato raccolto ed analizzato. Non sono state rilevate perdite di pressione, dovute principalmente allo spazio vuoto della testa lasciato in cima alla colonna che permette al letto di espandersi. L'EBCT è stato scelto di circa 13 minuti per entrambe le resine e in totale sono stati usati 11 BV di soluzione di cloruro di sodio per il desorbimento dell'ammonio. Un campione di ogni volume del letto in uscita è stato prelevato e analizzato. La portata della soluzione rigenerante era ad un livello tale da bilanciare il peso della resina e lasciare che il letto si espandesse ma lentamente.

Al termine di questa fase i dati sono stati elaborati per poter ottenere due parametri specifici: la resa di desorbimento e la purezza dell'azoto recuperato:

*Resa di desorbimento ( $Y_{d,N}$ ):*

$$Y_{d,N} = \frac{\text{Massa di N desorbita}}{\text{Massa di N alimentata}} \times 100$$

Con massa di N desorbita si intende la somma del quantitativo in mg di azoto ammoniacale raccolto in ogni BV del desorbimento e sommato, mentre con Massa di N alimentata si intende l'ammontare di  $\text{NH}_4\text{-N}$  alimentato durante tutto l'adsorbimento che viene calcolato moltiplicando la concentrazione media presente nella soluzione alimentata per il volume totale flussato



*Purezza di desorbimento ( $P_N$ ):*

$$P_N = \frac{\text{Massa di } N \text{ desorbita}}{\text{Massa totale cationi desorbiti}} \times 100$$

Viene calcolata come il rapporto tra la massa in milligrammi di azoto ammoniacale desorbito durante l'intero processo di desorbimento sulla sommatoria delle masse in milligrammi dei cationi desorbiti (ad eccezione del sodio che rappresenta la fase eluente).

## **4. RISULTATI E DISCUSSIONE**

### **4.1 Ricerca bibliografica**

Il seguente lavoro di tesi, trattandosi di un progetto non in corso d'opera ma da avviare, ha previsto nella fase iniziale un robusto lavoro di indagine bibliografica, con la individuazione della letteratura recente più rilevante riguardante il recupero di fosforo da acque reflue, in maniera tale da reperire più informazioni possibili a riguardo. A questa si sono aggiunti review e report per il gruppo di ricerca, riunioni di confronto e coordinamento e successivi approfondimenti.

Tale ricerca bibliografica è stata utile per andare a determinare quale fosse lo stato dell'arte nell'adsorbimento dell'ammonio cercando di capire quali fossero i materiali commerciali e tipi maggiormente utilizzati in questo campo. In tabella 4.1 viene presentata una panoramica degli articoli dove sono descritti i materiali adsorbenti scelti in base ai risultati riportati e alla loro reperibilità. In particolare sono stati scelti quei materiali per cui sono state trovate indicazioni di test batch (cinetici ed isoterme) e continui di breakthrough. Una volta raccolte le informazioni dalla letteratura siamo stati in grado di decidere le condizioni sperimentali, tra cui la concentrazione di resina nei mezzi, la velocità superficie per i test di BT, il tempo necessario per l'equilibrio in batch e nei test in continuo e così via. Sulla base delle informazioni raccolte da questa revisione della letteratura abbiamo selezionato cinque materiali adsorbenti per avviare il processo di recupero dell'ammonio.

Queste materiali adsorbenti includono resine polimeriche e zeoliti, più in particolare sono: l'Amberlyst 15WET, la Cabasite, Relite Mac 1, Relite Mac-5 e la zeolite sintetica ZSM-5.

Articolo	Tipologia test (batch / continuo)	Tipologia acqua (sintetica / reale)	Resine testate	Total Capacity (mg / g)	Range pH	Desorbimento / Recupero (solvente, prodotto, etc)	Isoterma	Risultati test in continuo
[9]	Batch e continui	Sintetica e reale	Zeolite 70–75% diclinoptilolite, Zeolite sintetica NaA, Resina SAC KU-2-8 (polisterene sulfonato, contenuto divinilbenzene — 8%), Resina WAC Purolite C104 (gruppi funzionali carbossilici).		6–9	Rigenerazione in contro corrente usando sol di 10–30 g/L (0.17–0.51 M o 6.24 g/L (0.17 M) HCl in acqua deionizzata		Le curve di BT rispondo tutte bene sia al modello di Adams–Bohart che di Thomas. Per la SAC: le capacità dei BT sono nel range di 10.4–15.8 mg N/g per l'acqua reale, che è simile a quello ottenuto per l'acqua sintetiche (14.5–20 mg N/g). Il Bt viene raggiunto dopo 145–183 bed volumes (BV).
[24]	Batch	Sintetica e reale	Zeolite Socony Mobil-5 ZSM-5	30 mg N/g zeolite	5.6 ± 0.1	Acqua salata (NaCl 10 g/l)	1 gN-NH4/L	
[31]	Batch	Sintetica e reale	SAC: Amberlyst 15 Wet, Lewatit VPOC1800 WAC: Dowex MAC-3, Purolite MN 250	Amberlyst: 4.8 mEq-g/g Lewavit: 3.5 mEq-g/g	4-10		10-2000 mgN-NH4/L, Rimozione max a pH 6	
[32]	Batch	Sintetica e reale	Zeolites: Phillipsite (Material composition: phillipsite 27%, chabazite 27%, plagioclase 15%, and other impurities), Na chabazite	1,11 mmol-NH4/g per la Phillipsite; 1,83 mmol-NH4/g per la chabazite	6		0,1-20 mmol-NH4/L sol sintetiche. 3,6 mmol-NH4/L acqua reale	
[2]	Batch e continui	Reale	3 materiali zeolitici: NaP1 zeolite, K-F zeolite, e K-Phillipsite/K-Chabazite mix	0,99 NaP1- 1,10 K-F e 1,15 K-Phillipsite/K-Chabazite mix (meq-NH4/g)	7,7			I risultati in colonna utilizzando la zeolite grossolana sono simili a quelli dei batch test. L'efficienza di ritenzione è relativamente alta (70%) per un rapporto di 2:1 tra meq di cationi intercambiabili nel materiale zeolitico e meq di cationi nelle acque reflue, sebbene i batch test in generale abbiano valori maggiori.

Tabella 4.1 - Riassunto della ricerca bibliografica

## 4.2 Test cinetici

Per poter registrare le curve di equilibrio di un adsorbente (isoterme), è necessario essere sicuri, per ogni punto registrato, di aver raggiunto l'equilibrio. Quindi, il primo step consiste sempre in uno studio cinetico per fissare il tempo da attendere per arrivare all'equilibrio. Per tutti i materiali adsorbenti in generale sono richieste 1-2 h in batch test perché l'equilibrio venga raggiunto come viene mostrato anche nei paper che li descrivono. Per conferma, come descritto nei materiali e metodi, sono stati effettuati test cinetici, andando ad utilizzare sia una soluzione sintetica di ammonio a cui è stato aggiunto N-NH<sub>4</sub> per ottenere la concentrazione voluta che è quella media presente nei dati forniti da HERA per l'effluente prima del trattamento biologico. I risultati ottenuti sono mostrati, per due dei materiali testati (Amberlyst 15WET e la zeolite naturale), in figura 4.1 e 4.2 in termini di % di N rimosso in funzione del tempo (h).

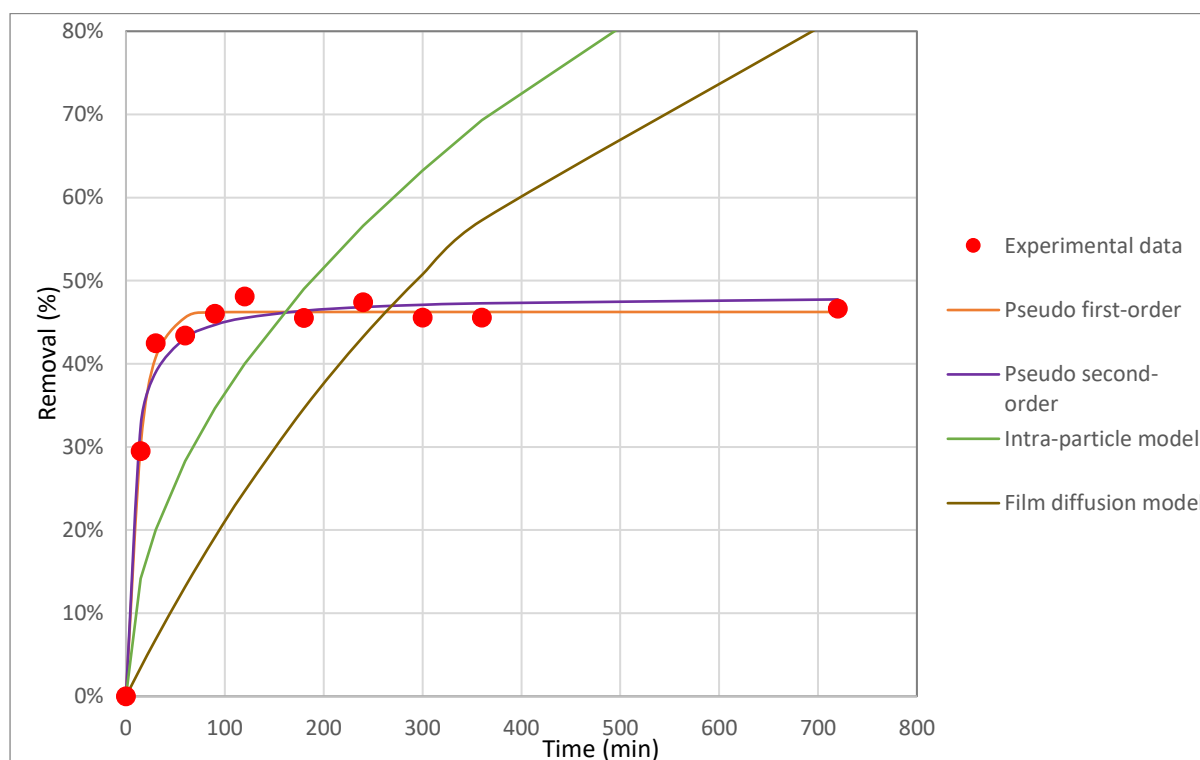


Figura 4.1 – Amberlyst 15WET, test cinetico per l'adsorbimento di NH<sub>4</sub>-N, soluzione sintetica di ammonio

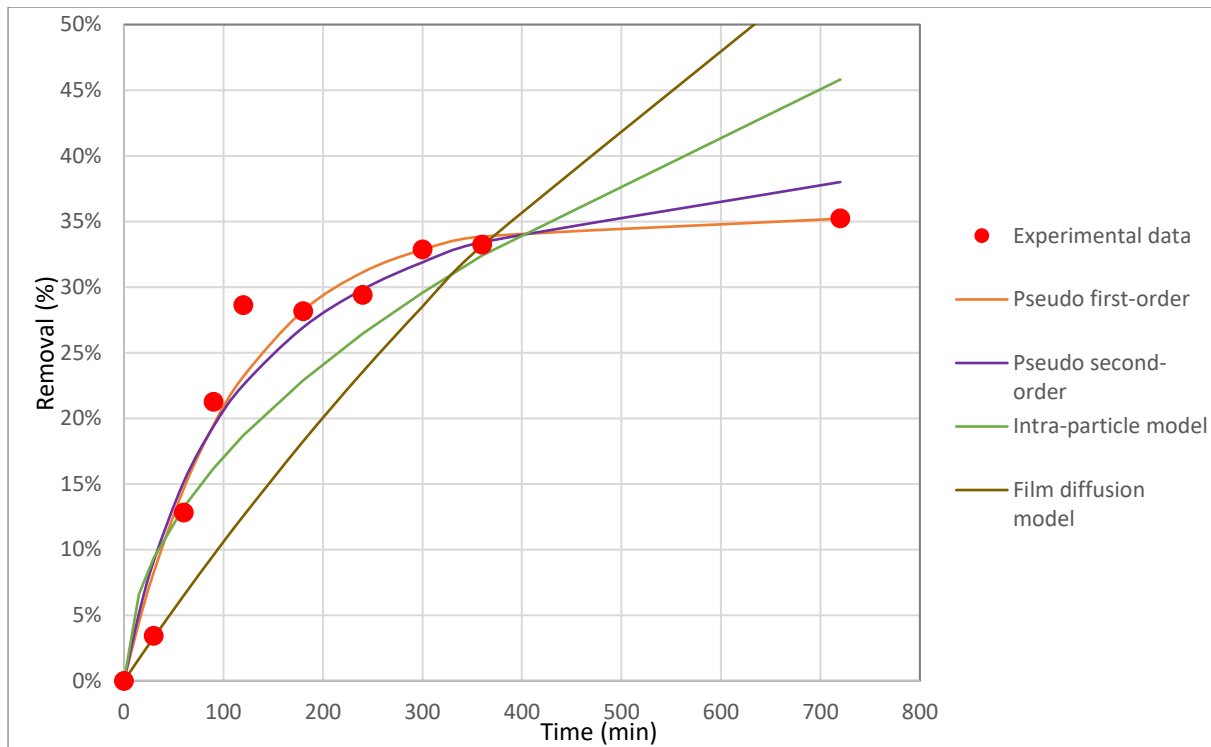


Figure 4.2 – Zeolite cabasitico-phillipsitica, test cinetico per l'adsorbimento di  $\text{NH}_4\text{-N}$ , soluzione sintetica di ammonio

I risultati mostrano come nel caso dell'Amberlyst l'equilibrio sia raggiunto in circa 2 ore mentre per la zeolite naturale intorno le 4-5 ore. Per essere quindi sicuri di raggiungere l'equilibrio è stata decisa una durata di 6 h per i test successivi in batch.

I dati sperimentali sono stati poi interpolati tramite l'uso dei 4 modelli cinetici più comuni mostrati nelle figure 4.1 e 4.2:

- Pseudo primo-ordine [26]
- Pseudo secondo-ordine [26]
- Modello film diffusione [27]
- Modello intra-particle [27]

Resina/Zeolite	Pseudo-primo ordine			Pseudo-secondo ordine			Intra-particle		Film diffusione	
	k1	qe	R <sup>2</sup>	k2	qe	R <sup>2</sup>	Kip	R <sup>2</sup>	Kfd	R <sup>2</sup>
---	l/min	Mg_N/g_dry_resin		g/mg*min	mgN/g_dry-resin		mg/g*min <sup>0,5</sup>		min <sup>-1</sup>	
Amberlyst 15wet	0.999	7.85	0.871	0.016	8.60	0.981	0.651	0.185	0.003	-1.78
Chabazite	0.009	6.98	0.956	0.001	8.71	0.939	0.389	0.874	0.002	0.596

Tabella 4.2 – Modellazione e parametri (cinetica)

Come si può vedere in tabella 4.2, per l'Amberlyst 15WET il modello migliore per adattarsi ai dati sperimentali è il Pseudo-secondo ordine, mentre per la Cabasite-phillipsite la migliore interpolazione dei dati sperimentali è il modello di pseudo primo ordine. La stessa procedura è stata seguita anche per gli altri adsorbenti che non sono portati qui per avocare la ripetitività.

### 4.3 Screening dei materiali adsorbenti

Dopo aver scelto i materiali adsorbenti in base alla ricerca bibliografica eseguita si è passati allo screening dei materiali adsorbenti. I test hanno avuto una durata di 6 h, tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio come appurato nei test cinetici. Si è quindi eseguito per ogni resina/zeolite un test puntuale alla concentrazione media di ammonio presente nell'effluente HERA, prima del trattamento biologico, riportata nei dati fornitici e cioè di 50 mgNH<sub>4</sub>/L (equivalenti a 38,8 mg\_N/L). Il test è stato eseguito scambiando l'ammonio con gli adsorbenti saturati con per entrambe le forme cationiche selezionate (Na<sup>+</sup> e H<sup>+</sup>). Queste due forme cationiche sono state selezionate in quanto nella scala di selettività sono all'ultimo e penultimo posto come affinità per quanto riguarda le resine. Tuttavia l'uso della forma H<sup>+</sup> ha avuto alcuni vincoli, in quanto ogni resina ha un limite di lavoro per il suo range di pH. In qualche caso è stato necessario aggiungere quantità troppo elevate di IRA958OH per mantenere il pH costante o aumentare il pH potrebbe essere visto irragionevole in alcuni casi, poiché durante l'esperimento è stato osservato un alto tasso di scambio di ioni.

I parametri utili alla decisione dei materiali adsorbenti sono stati due: capacità e selettività dei materiali adsorbenti. Test sono stati eseguiti sia in acqua sintetiche che con acqua reflua reale addizionata di ammonio; nel caso dell'acqua sintetica dopo aver raggiunto l'equilibrio per ogni materiale adsorbente sono state calcolate: i) la concentrazione di ammonio adsorbito sul solido che è stata confrontata con la capacità totale di ogni resina fornita nella scheda tecnica e ii) il

coefficiente di selettività della stessa sulla base del modello di scambio ionico discusso in precedenza. Così, sulla base della più alta capacità di adsorbimento tra le resine preselezionate si è deciso di ripetere gli stessi esperimenti per quelle con la più alta capacità di rimozione e selettività questa volta utilizzando acque reflue reali. Ciò è stato fatto poiché la scelta finale dei materiali per i test successivi non fosse fatta solo in base alla capacità totale di adsorbimento dell'ammonio (dato indicativo dei test con acqua sintetica) ma anche in base alla selettività del mezzo adsorbente in presenza degli altri cationi competitori (Ca, K e Mg). La valutazione della selettività è stato svolto calcolando un rapporto tra la concentrazione di ammonio adsorbito in caso di soluzione sintetica e quella di ammonio adsorbito in caso di acque reflue.

Di seguito vengono presentati in figura 4.3 e nelle tabelle 4.3 e 4.4 i dati ottenuti prima con acqua sintetica e poi reale:

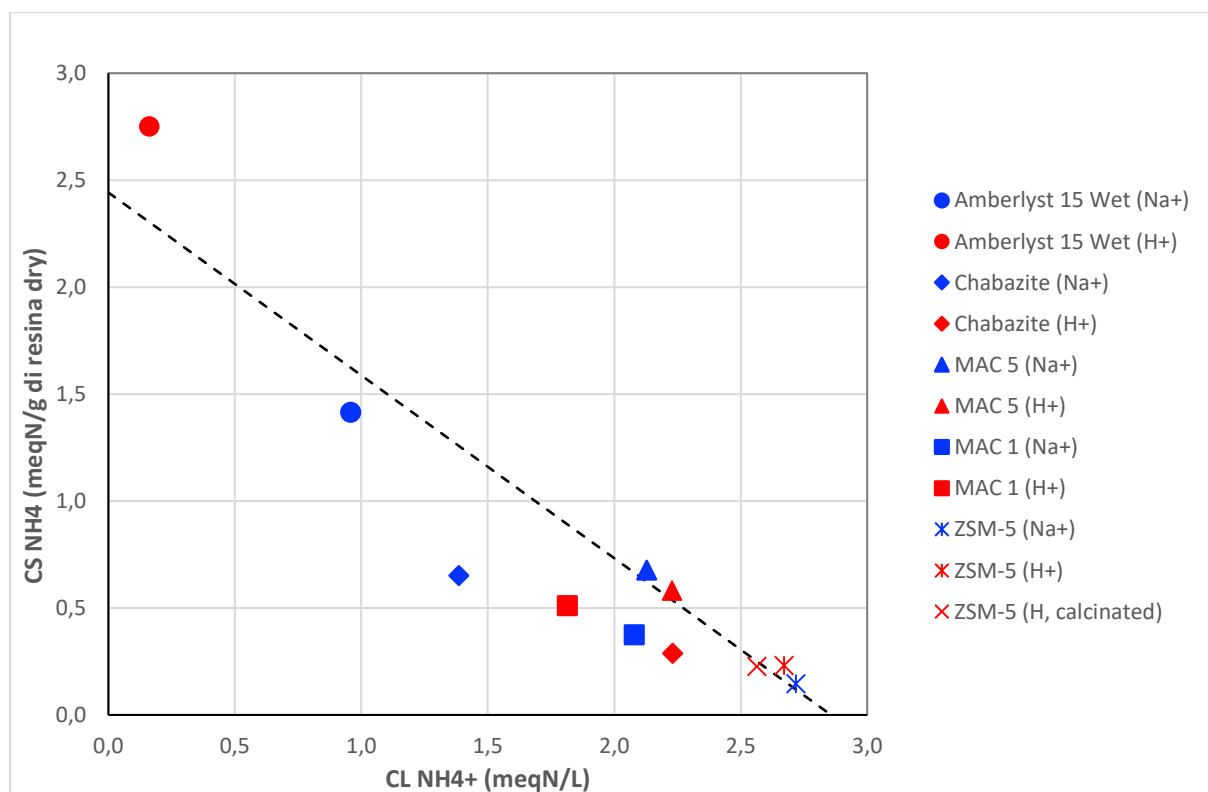


Figure 4.3 - Confronto delle prestazioni dei sorbenti testati nei test isoteromici a punto singolo eseguiti scambiando ammonio con Na+ o H+.

	Total Capacity	$C_{Bs}$	Selectivity Coefficient $\alpha_{NH4/Na}$	Standard deviation $\alpha_{NH4/Na}$
<i>units</i>	<i>meq-N/g_dry</i>	<i>meq-N/g_dry</i>	--	--
MAC-1,Na+	5,25	1,23	0,102	0,030
MAC-1,H+	5,25	1,23	0,074	0,022

MAC-5,Na+	2,7	0,88	0,173	0,000
MAC-5,H+	2,7	0,78	0,246	0,023
Amberlyst 15 Wet (Na+)	4,95	1,42	0,778	0,000
Amberlyst 15 Wet (H+)	4,95	2,75	13,7	2,6
Chabazite, Na+	2,33	0,65	0,410	0,159
Chabazite, H+	2,33	0,29	0,035	0,002
ZSM-5 Na <sup>+</sup>	11,5	0,146	0,0003	0,0003
ZSM H <sup>+</sup>	11,5	0,23	0,001	0,0008
ZSM H <sup>+</sup> (calcinata)	11,5	0,226	0,002	0,001

Tabella 4.3 - Risultati soluzione sintetica di ammonio  $C_0 = 39,06 \text{ mgN-NH}_4/\text{l}$

Da quanto emerge da questa tabella si vede come i risultati migliori sia in termine di capacità che di selettività dell'ammonio rispetto al sodio (coefficiente alfa in tabella) sono stati ottenuti con l'Amberlyst e la zeolite naturale Cabasite. Avendo deciso insieme al gruppo di ricerca di selezionare da questi test due materiali, una resina e una zeolite, per i successivi esperimenti, ciò ci ha portato a scartare le MAC che seppur hanno buoni risultati per quanto riguarda la capacità non sono paragonabili a quelli ottenuti con l'Amberlyst. Questo spiega perché come secondo materiale sia stata scelta la zeolite naturale Cabasite che ha ottenuto risultati discreti nei campi di selettività e capacità, superiori rispetto alla zeolite sintetica ZSM e paragonabili ad entrambe le MAC. Di conseguenza l'esperimento con le acque reflue reali è proceduto solo con la zeolite naturale Cabasite e l'Amberlyst 15WET funzionalizzata sia in  $\text{H}^+$  e  $\text{Na}^+$ . I risultati sono riportati nella tabella 4.4 qui sotto:

	Total Capacity	$C_{Bs}$	$C_{Bs}$	$CBS/TC$	$CBS/TC$	Change in the capacity
		Synth.WW	MWW	Synth WW	MWW	
units	meq-N/g_dry	meq-N/g_dry	meq-N/g_dry			%
Amberlyst 15 Wet (Na+)	4,95	1,4	1,3	29%	26%	-8%
Amberlyst 15 Wet (H+)	4,95	2,7	0,3	56%	7%	-88%
Chabazite, Na+	2,33	0,7	0,5	28%	23%	-18%
Chabazite, H+	2,33	0,3	0,4	12%	16%	29%

Tabella 4.4 - Risultati acqua reale con aggiunta di ammonio  $C_0 = 39,06 \text{ mgN-NH}_4/\text{l}$

Da questi test si può osservare che la presenza di competitori ha un grosso effetto sulla capacità, specialmente per quanto riguarda l'Amberlyst. Le forme in  $\text{Na}^+$  sembrano mostrare risultati più promettenti sia per quanto riguarda la selettività che la capacità.

In conclusione, dai dati ottenuti negli esperimenti si è visto come l'Amberlyst sia una resina polimerica promettente nella rimozione dell'ammonio grazie alla sua elevata capacità di rimozione e che la zeolite naturale Cabasite può essere potenzialmente utilizzata per lo stesso scopo possedendo una selettività maggiore che sarà confermata dall'esecuzione di un'isoterma completa. L'altro parametro principale che ci ha portato a scegliere queste due resine per ulteriori esperimenti è stato anche le loro caratteristiche naturali. Amberlyst tra le resine polimeriche ha mostrato un buon potenziale e la Cabasite estratta dalle miniere di Napoli è un adsorbente molto economico che non richiede alcuna lavorazione speciale. Inoltre, entrambe le resine saranno testate solo in forma di  $\text{Na}^+$  poiché il controllo del pH in altre forme è difficile da gestire specialmente nel caso di Amberlyst dove si riscontra un notevole cambiamento di pH di tipo acido; inoltre questo contro-ione sarà utilizzato in futuro per la rigenerazione della resina/zeolite al termine dei test di adsorbimento in continuo al fine di ottenere il recupero di ammonio.

#### **4.4 Isotherme di adsorbimento**

Di seguito vengono riportate le isoterme di adsorbimento in modo da verificare la capacità e la selettività per i due materiali adsorbenti scelti.

Come detto in materiali e metodi le isoterme sono state eseguite con acque sintetiche e reflue a cui è stato aggiunto ammonio in diverse quantità al fine di valutare le prestazioni della resina/zeolite e l'effetto della presenza della concorrenza. Una volta eseguiti i test i risultati ottenuti sono stati utilizzati tre modelli per stabilire il tipo di isoterma di adsorbimento, tra cui: il modello teorico di scambio ionico, di Langmuir e Freundlich. Lo scopo della modellazione è quello di trovare una soddisfacente interpolazione delle isoterme per poterle confrontare e capire quale modello meglio rappresenti il comportamento del nostro materiale adsorbente. Inoltre, i modelli di Langmuir e Freundlich sono i più utilizzati in letteratura per l'adsorbimento.

Di seguito nelle figure 4.4 e 4.5 vengono mostrati e poi discussi risultati ottenuti per le isoterme con acqua sintetica e reflua urbana prima per l'Amberlyst e poi per la zeolite utilizzando vari modelli. I dati sperimentali sono mostrati in termini di concentrazione in equilibrio in fase solida ( $C_s, eq$ ) rispetto alla concentrazione in fase liquida in equilibrio ( $C_L, eq$ ).



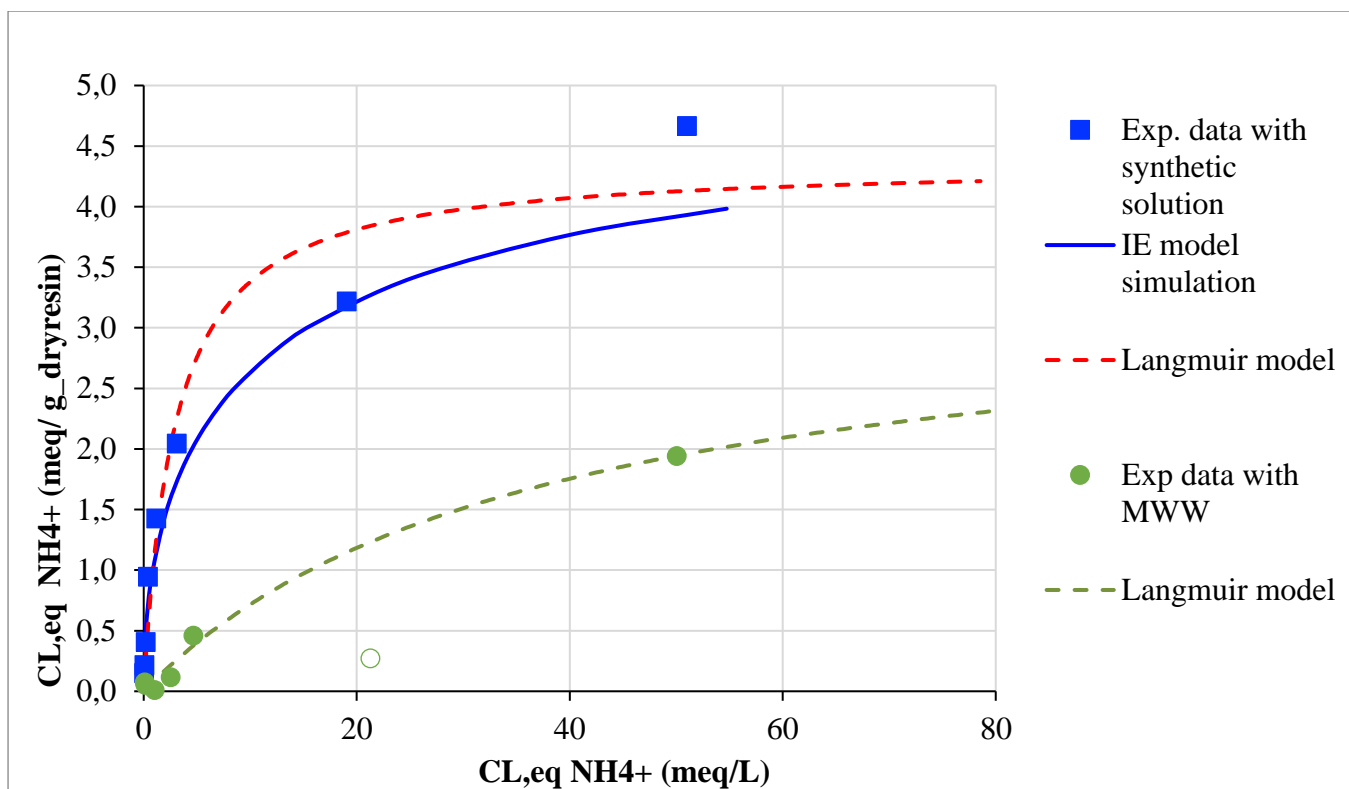


Figure 4.4 - Confronto tra le isoterme per Amberlyst eseguite con una soluzione sintetica (solo  $\text{NH}_4$ ) e MWW reale.

In figura 4.4 viene mostrato il best fit per ogni modello. Come si può vedere dalla concavità delle curve, tutte le isoterme mostrano un adsorbimento favorevole anche se c'è una grossa differenza tra isoterme in acque sintetiche rispetto a quelle reali, poiché in queste ultime la capacità di adsorbimento decresce notevolmente: infatti la diminuzione della capacità di assorbimento è pari all'85% per la concentrazione di ammonio che di solito è presente in acque reali (circa 3meq-N/L). Si può notare anche che a basse concentrazioni, nel caso di acque reali, il modello di Langmuir e Freundlich hanno comportamenti simili. Per quanto riguarda l'acqua sintetica, il modello che meglio fitta i dati sperimentali è quello di scambio ionico; questo modello è stato proposto per le sole soluzioni in acqua sintetica perché come mostrato nell'introduzione, è un modello che prevede la competizione tra due soli ioni che solo nel caso di queste soluzioni (che hanno  $\text{Na}^+$  adsorbito e  $\text{NH}_4^+$  in soluzione) può essere utilizzato. L'elaborazione dei dati e l'adattamento del modello migliore per prevedere il comportamento dell'adsorbimento sono stati fatti eliminando i dati sperimentali del outlier al fine di ottenere il minor errore possibile.

Per quanto riguarda la cabasite invece i risultati sono i seguenti:

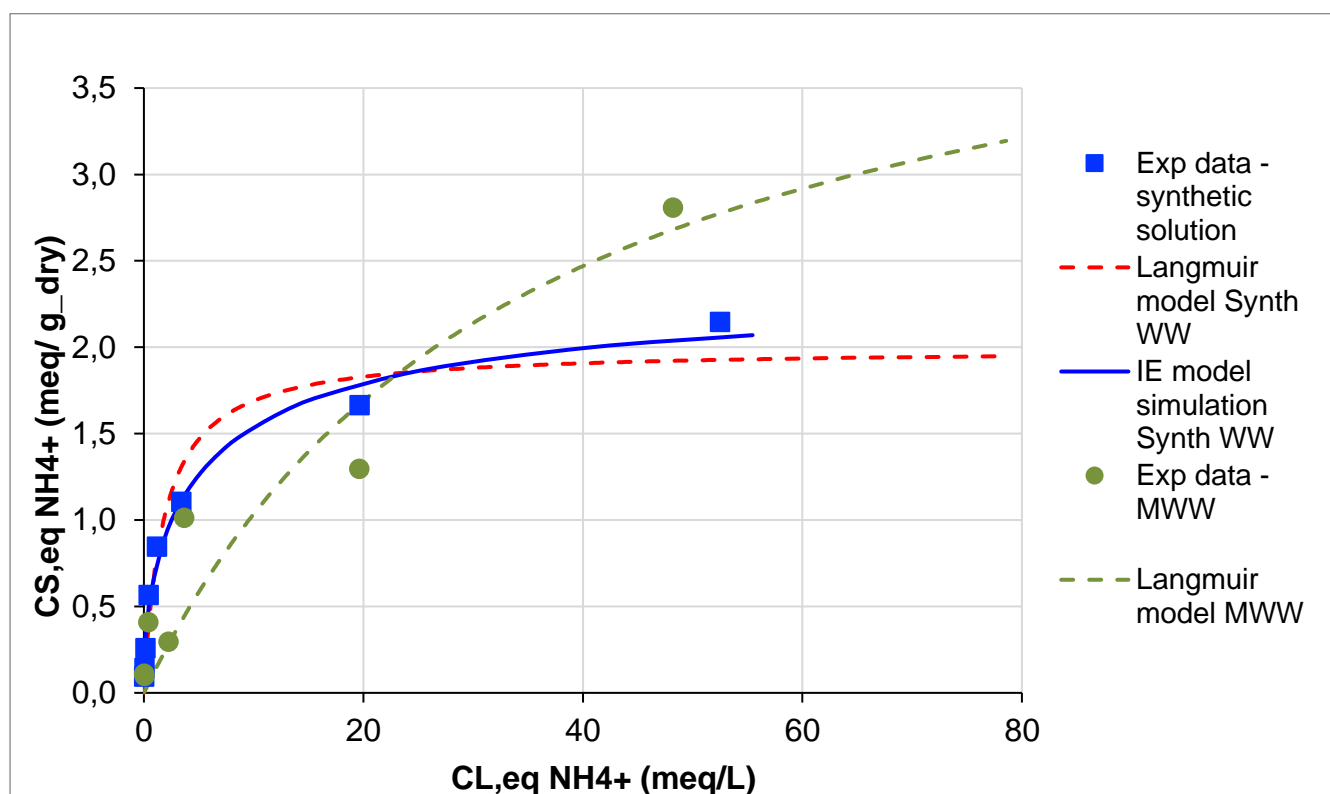


Figure 4.5 - Confronto tra le isoterme per la Cabasite eseguite con una soluzione sintetica (solo NH<sub>4</sub>) e MWW reale.

Dalle isoterme in figura 4.5 mostrate si vede come, specie a basse concentrazioni, per le soluzioni sintetiche il best fit sia quello con il modello a scambio ionico per prevedere l'andamento dei dati e simulare il comportamento dell'isoterma di adsorbimento. I dati sperimentali ottenuti dalla rimozione dell'ammonio in MWW mostrano una notevole dispersione mentre, in un'ampia gamma di concentrazioni, i modelli possono essere adattati con successo. Una percezione interessante dal grafico è che la capacità di adsorbimento non cambia molto: la capacità diminuisce, ma il calo dell'adsorbimento non è molto. Inoltre è stata osservata una diminuzione significativa della capacità di assorbimento dell'ammonio per le acque reflue reali rispetto la soluzione sintetica contenente 3meq-N/L.

Nelle tabelle 4.5 e 4.6 vengono mostrati i parametri utilizzati per svolgere i test e i risultati numerici ottenuti:

	Soluzione sintetica		MWW	
	Amberlyst 15wet	Zeolite	Amberlyst 15wet	Zeolite Cabasite
Durata test (h)	6	6	6	6
Concentrazione dell' adsorbente (g_dry resin/L)	1,32	2,19	1,32	2,19
Temperatura(°C)	18,5	18,5	18,5	18,5
pH	6,75	6,98	7,05	7,32
Agitazione (rpm)	200-250	200-250	200-250	200-250

Tabella 4.5 – Parametri sperimentali isoterme

Modello		Amberlyst		Zeolite	
		SYN	MWW	SYN	MWW
Freundlich	n	2,86	1,36	3,38	2,88
	B	6,54	0,217	4,40	2,40
	R_2	0,983	0,987	0,978	0,731
Langmuir	C_s	61,1	47,6	27,9	21,6
	B	0,00245	0,00191	0,0399	0,0162
	R_2	0,95	0,990	0,955	0,703
Scambio ionico	TC	4,95	-----	2,33	-----
	alfa	0,396	-----	0,652	-----
	R_2	0,961	-----	0,993	-----

Tabella 4.6 – Risultati modelli di adsorbimento isoterme

Come già era prevedibile dalle figure mostrate sopra, la presenza di competitori incide negativamente sulla capacità totale di adsorbimento di entrambi i materiali adsorbenti. Infatti la presenza di una matrice complessa (specialmente ioni come Ca, K, Mg che sono quelli da noi monitorati oltre a NH<sub>4</sub> e Na) portano ad un calo di prestazioni dei materiali. Infatti confrontando le C<sub>s</sub> calcolate secondo il modello di Langmuir rispetto al punto in cui la

concentrazione di ammonio è più simile a quella presente nelle MWW, si ottiene che si confrontano le curve di equilibrio della soluzione sintetica con l'acqua reflua reale si ottiene una differenza dell'89% della capacità di adsorbimento per l'Amberlyst 15WET, mentre il calo della capacità di adsorbimento per la Cabasite rappresenta il 46% (come mostrato nella tabella 4.6) il che sembra suggerire una buona selettività per questo materiale adsorbente.

	C <sub>s</sub> calc Sint sol	C <sub>s</sub> calc MWW	% di diminuzione in adsorbimento
<i>units</i>	<i>mg/g_dry resin</i>	<i>mg/g_dry resin</i>	
Amberlyst 15WET	30,2	3,3	89
Cabasite	17,2	9,2	46

Tabella 4.6 - Percentuali di diminuzione in adsorbimento utilizzando i parametri di Langmuir per il punto con C<sub>0</sub>=40 mg<sub>N</sub>/L

Guardando i numeri del fitting dei modelli in tabella 4.6, invece vediamo, come già preannunciato, che lo scambio ionico possiede un R<sup>2</sup> migliore solo nel caso della Cabasite mentre invece per l'Amberlyst a risultare migliore è il modello di Freundlich nel caso di acque sintetiche; per quanto riguarda i test in MWW nel caso dell'Amberlyst Langmuir, anche se di poco, risulta essere il miglior modello al contrario di quanto riscontriamo nella Zeolite dove è Freundlich ad ottenere valore migliori. L'evidenza del buon fitting ottenuto con il modello teorico di scambio ionico anche per la Cabasite, sembra indicare come sia possibile e ragionevole assumere che il fenomeno principale dell'adsorbimento dell'ammonio sia effettivamente lo scambio ionico non solo con la resina polimerica Amberlyst A15 (funzionalizzata con siti di scambio ionico), ma anche per la zeolite naturale Cabasite.

#### 4.5 Prove di adsorbimento in semi continuo

Test di breakthrough sono stati eseguiti per ottenere parametri critici che non potevano essere stimati tramite test in batch come la capacità operativa della resina, l'efficienza di rimozione e la selettività e per testare i materiali scelti in condizione operative più reali. Alla fine di tali test dovrebbe essere possibile sviluppare un modello per una progettazione ottimizzata ed un'analisi costi-benefici.

#### 4.5.1 Pretrattamento della resina

Come per le isoterme e i primi test di screening dei materiali adsorbenti sia la resina che la zeolite hanno bisogno di un pretrattamento iniziale per saturare i siti di adsorbimento con il desiderato catione. Per questo vengono flussati 10 Bed Volume (BV) di soluzione 1% w/w di NaCl in colonna prima di partire con qualsiasi tipo di test.

	Amberlyst 15wet	Chabazite
Bed height (cm)	100	100
Resin's bed volume (ml)	133	133
Mass of dry resin (g)	68	122
EBCT (min)	6,5	6,5
Superfacial velocity (m/h)	9,29	9,17
Regenerant solution (w/v%)	NaCl 0,5-1	NaCl 0,5-1
Volume of solution fluxed (BVs)	10	10

Tabella 4.7 - Parametri operativi utilizzati

#### 4.5.2 Caratterizzazione fluidodinamica

Per operare test fluidodinamici in scala ridotta, è necessario comparare il diametro del materiale impaccato rispetto a quello della colonna. Per ridurre al minimo l'impatto dell'effetto parete, il diametro della colonna deve essere almeno di 20-40 volte superiore quello del media utilizzato, altrimenti le zone ad alta porosità vicine alle pareti della colonna avranno una influenza troppo importante sull'andamento del flusso complessivo. Come visto nel lavoro svolto prima del nostro una colonna con diametro di 2,7 cm permette di ottenere un fattore di asimmetria di circa 1, valore che risulta essere molto vicino a quello tipico per colonne impaccate. Il problema correlato a questo tipo di colonna sta nel grande quantitativo di liquido richiesto per poter svolgere questi tipi di test ed i successivi, ragione per cui come nel caso del lavoro svolto; oltre a ciò sono stati presi in considerazione anche i problemi correlati ad una maggiore produzione di waste e l'utilizzo molto più ingente di chemicals per la produzione delle soluzioni nei test fluidodinamici e di adsorbimento (nonché nel pretrattamento dei materiali adsorbenti). Tutti

questi fattori, uniti al fatto che l'obiettivo principale di questo lavoro non è quello di uno scale-up ma quello di comparazione fra diversi materiali, si è deciso di scartare da subito l'utilizzo di questo tipo di colonna per ripiegare su una di diametro minore e cioè di 1,3 cm. Una colonna di questo tipo ha rivelato un segnale multi-picco all'uscita della colonna che conferma la presenza di percorsi preferenziali. Questo effetto era probabilmente vicino alle pareti della colonna. Di fatto per l'Amberlyst e la Cabasite il diametro è 18 e 10 volte superiore rispettivamente. Questo valore è leggermente basso per il caso della Cabasite, ma ancora accettabile per monitorare la performance delle resine in modalità continua.

Successivamente è stato studiato il comportamento fluidodinamico di due diverse resine con altezza del letto di 100 cm, in due colonne identiche con diametro di 1,3 cm. Come descritto nel capitolo sui materiali e metodi, come soluzioni di traccianti sono state utilizzate soluzioni di NaCl 0,5% w/w e 1% w/w. Per ogni resina sono state effettuate tre prove ad una velocità superficiale nominale costante di 9,5m/h. Questa velocità è stata scelta in base al range suggerito nella scheda tecnica di ogni adsorbente e per quanto riguarda l'altezza del letto il valore è stato scelto in base a quella dell'impianto pilota attualmente in funzione all'università di Cranfield. La porosità media effettiva ( $\epsilon$ ) ottenuta attraverso le tre prove è stata di  $74,3 \pm 8\%$  e  $78,8 \pm 0,3\%$  per Amberlyst 15WET e Cabasite rispettivamente, come illustrato in tabella 4.8. Questi numeri per la porosità indicano una buona qualità di imballaggio e il loro fattore di simmetria la convalida. Il tempo di ritenzione medio era vicino a 5,2 min nel caso della Cabasite e 5,23 min nel caso dell'Amberlyst 15wet. Il fattore di asimmetria e l'altezza ridotta del piatto teorica sono stati anch'essi ottenuti pari a 1,42 e 1,28 il primo e 28,67mm e 25,45mm il secondo per l'Amberlyst e la zeolite rispettivamente. La porosità effettiva è un fattore importante nella modellazione per la futura ottimizzazione dell'impianto. Il fattore di asimmetria per entrambe le colonne è superiore a 1, il che significa che abbiamo un po' di coda nel picco gaussiano, ma è ancora nell'intervallo accettabile. Questo fattore di asimmetria dovrebbe trovarsi in un intervallo tra 0,8- 1,8 secondo la letteratura[28]. Il basso valore di HETP nel nostro caso indicava un elevato numero di piatti teorici che a sua volta rappresenta un'elevata efficienza delle colonne. L'altezza ridotta del piatto teorico (h) della colonna dovrebbe essere inferiore a 3 per definire un'alta efficienza della colonna e nel nostro caso questo numero era di 40 per Amberlyst e 35 per la zeolite, comunque abbastanza basso da assicurare una buona qualità di impaccamento. Anche se h non è inferiore a 3 non risulta essere troppo molto alta, quindi in totale la colonna è ben impaccata.

Tutti e tre i profili di conducibilità ottenuti sono coerenti tra loro. Il tempo medio di ritenzione idraulica (HRT) di  $3,13\text{min} \pm 0,045$  e  $2,29\text{min} \pm 0,39$  per Amberlyst e Cabasite. Inoltre, l'altezza media del picco è stata del 43% e del 10% in meno rispetto a quelle che caratterizzano il flusso principale nel caso di Amberlyst e Cabasite rispettivamente.

Vengono ora mostrate le due curve rappresentative dei test fluidodinamici eseguiti in figura 4.6 e 4.7 rispettivamente per l'Amberlyst 15WET prima e la Cabasite dopo, e la tabella 4.8 con i dati ottenuti nei test:

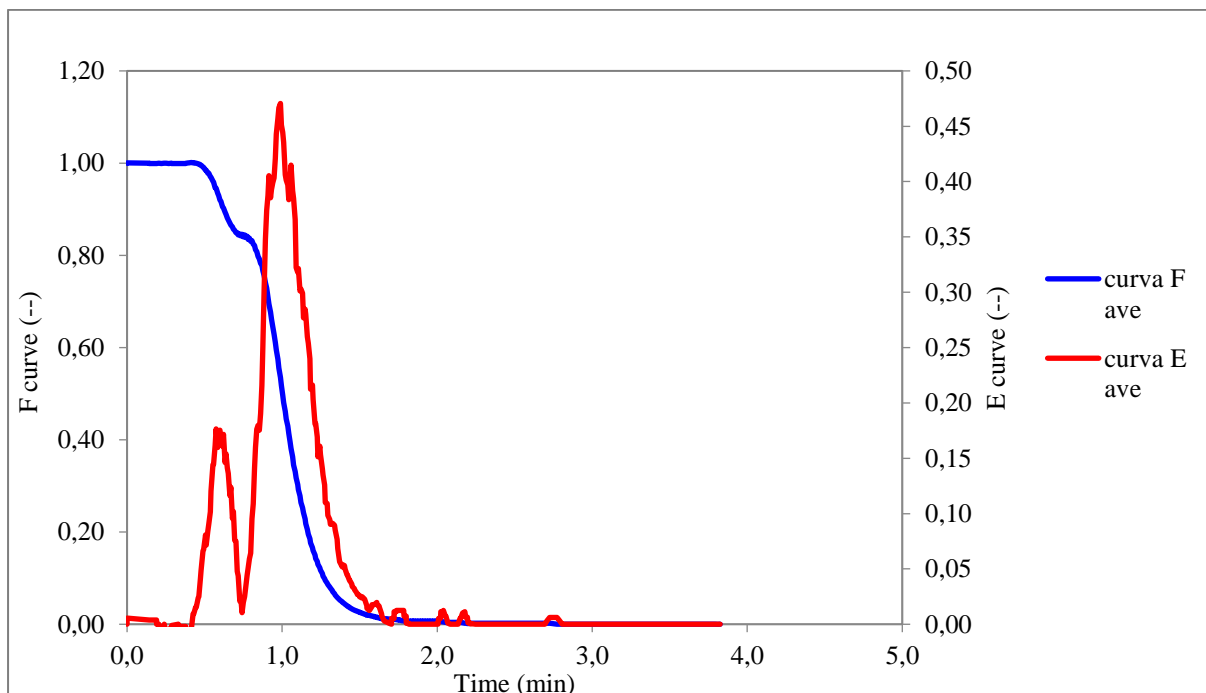


Figura 4.6- Medie delle curve fluidodinamiche ottenute per l'Amberlyst 15WET

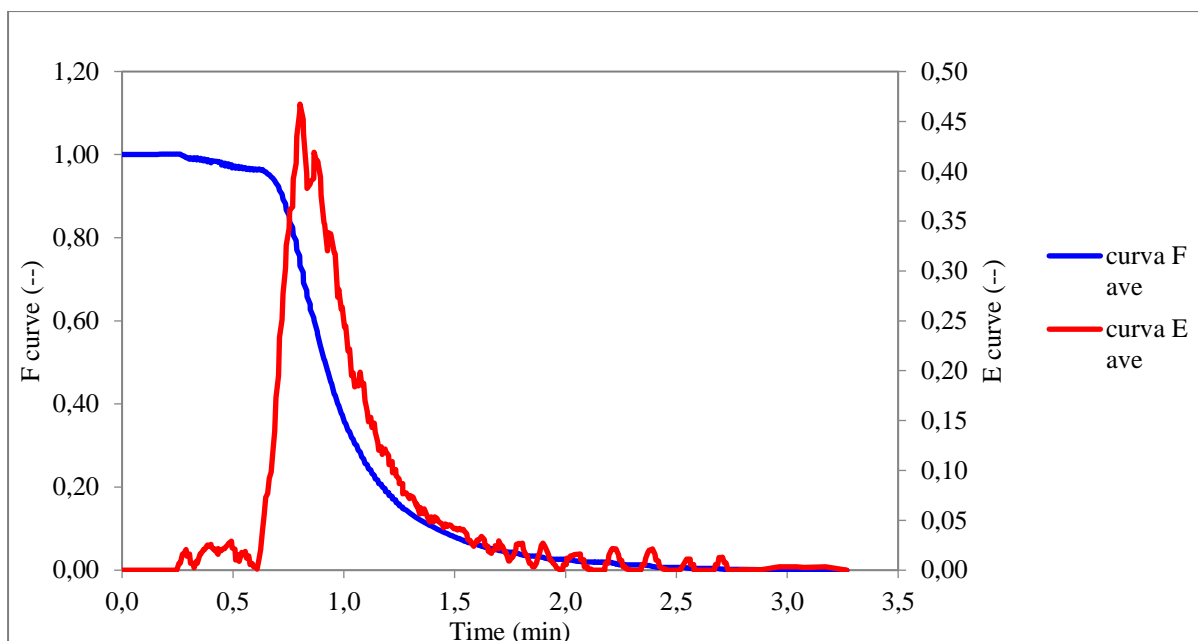


Figura 4.7 - Medie delle curve fluidodinamiche ottenute per la Cabasite

	Amberlyst 15wet	Cabasite
Velocità (m/h)	9,23	9,09
EBCT (min)	6,6	6,6
HRT (min)	4,71	5,34
Porosità della resina%	74,3±8	78,8±0,3
Fattore di asimmetria	1,4	1,3
HETP(mm)	29	25
h(HETP/dp)	40	35

Tabella 4.8 – Parametri ottenuti da test fluidodinamici

### 4.5.3 Curve di breakthrough

Così come per le isoterme, anche per le prove in semicontinuo condotte in colonne a letto fisso, sono state registrate le curve di breakthrough per entrambi materiali adsorbenti per avere una panoramica completa delle prestazioni della resina.

L'obiettivo principale dell'adsorbimento di N-NH<sub>4</sub> è quello di recuperare l'ammonio in primo luogo rendendo smaltibili gli effluenti che hanno una concentrazione non particolarmente



elevata di ammonio, come gli effluenti secondari degli impianti di depurazione delle acque, ma comunque superiore ai limiti imposti dalla legge, che è pongono come massimo un valore di  $0,5\text{mgNH}_4/\text{l}$  mentre i valori soglia per la qualità organolettica delle acque in termini di odore e sapore sono rispettivamente di  $1,5\text{ mg/L}$  e  $35\text{ mg/L}$ [30]. E' quindi estremamente importante registrare la parte iniziale della curva di rottura nel modo più accurato possibile, fino ad un punto di rottura di circa  $9\text{mg}_\text{N}/\text{L}$  valore deciso essendo il pari al 20 % della concentrazione iniziale che alimentiamo.

Le due curve di rottura registrate sono state ottenute utilizzando le acque reflue fornite dall'impianto di trattamento "IDAR" di Bologna come ingresso, a cui è stato aggiunto ammonio per raggiungere una concentrazione di circa  $45\text{ mg}_\text{N} / \text{L}$ , per simulare le condizioni tipiche degli effluenti secondari in assenza di abbattimento dell'azoto.

Di seguito vengono prima mostrate e poi discusse le curve di breakthrough prima dell'Amberlyst e poi della Cabasite; i risultati ottenuti sono riportati nelle figure 4.7 e 4.8 in termini di concentrazione di  $\text{N-NH}_4$  adimensionale in uscita e il tempo. La concentrazione in uscita è normalizzata rispetto alla concentrazione dell'ammonio nell'alimentazione, mentre l'ascissa mostra il numero di EBV (empty bed volume) flussati. In breve, EBV si riferisce al volume totale occupato dal letto di resina all'interno della colonna (volume della colonna vuota). In un dato momento  $t$ , il numero di EBV flussati si ottiene dividendo il tempo per l'EBCT.

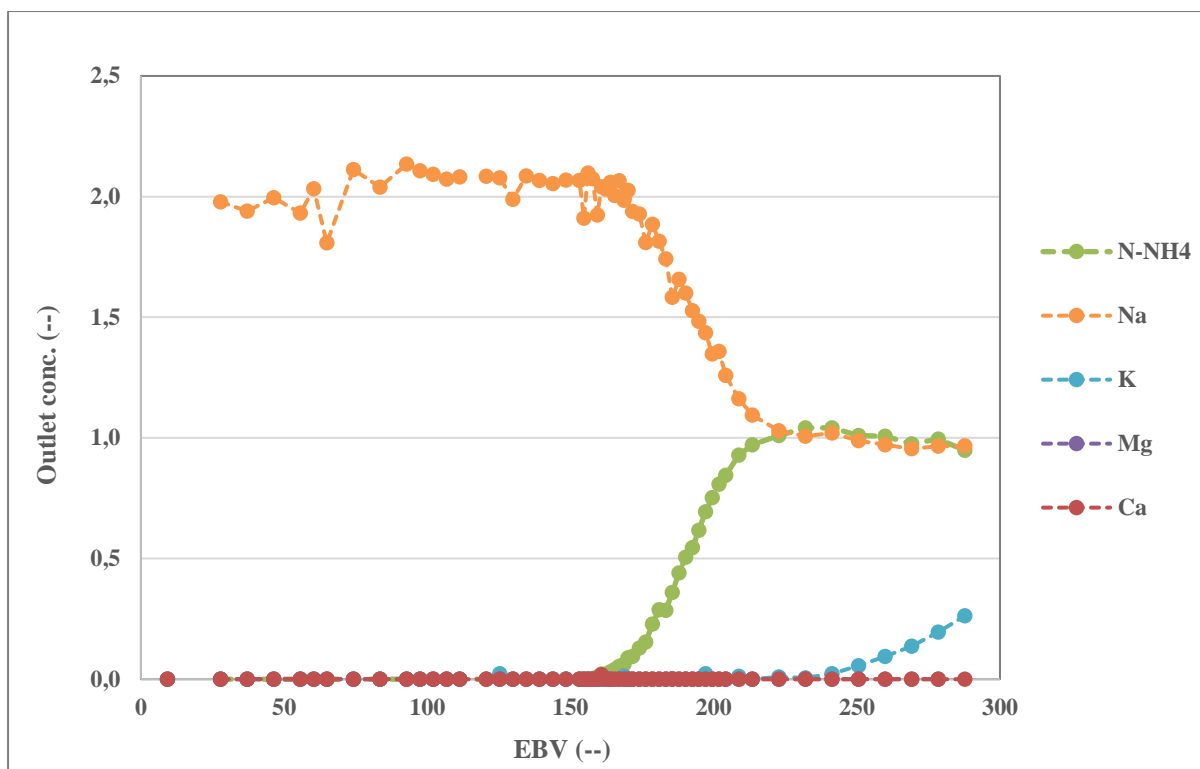


Figure 4.7 - Curva di BT per l'Amberlyst 15WET con  $C_0=45$  mg/l

Come possiamo vedere calcio e magnesio vengono adsorbiti nel letto per tutta la durata del test mostrando grande affinità all'Amberlyst 15WET essendo essa una resina a scambio ionico forte (SAC). Infatti non riusciamo a vedere un loro breakthrough all'interno della prova anche dopo quasi 300 BV e non è stato possibile arrivare a ciò a causa di limiti dovuti al tempo della prova. Per quanto riguarda l'ammonio invece, che è il nostro catione di riferimento, vediamo che dopo circa 160 BV abbiamo in uscita la stessa concentrazione in ingresso (completa fuoriuscita senza adsorbimento). In termini di selettività, quindi, l'Amberlyst in condizioni operative è più selettiva verso il calcio ed il magnesio, ma la quantità di magnesio presente nelle MWW non è significativa facendo presupporre che il calcio sia il principale concorrente per l'ammonio.

I risultati ottenuti sono riportati in termini di concentrazione di  $N-NH_4$  adimensionale in uscita e di tempo. La concentrazione in uscita è normalizzata rispetto alla concentrazione dell'ammonio nell'alimentazione, mentre l'ascissa mostra il numero di EBV (volumi a letto vuoto) lavati. In breve, EBV si riferisce al volume totale occupato dal letto di resina all'interno della colonna (volume della colonna vuota). In un dato momento  $t$ , il numero di EBV risciacquati si ottiene dividendo il tempo per l'EBCT.

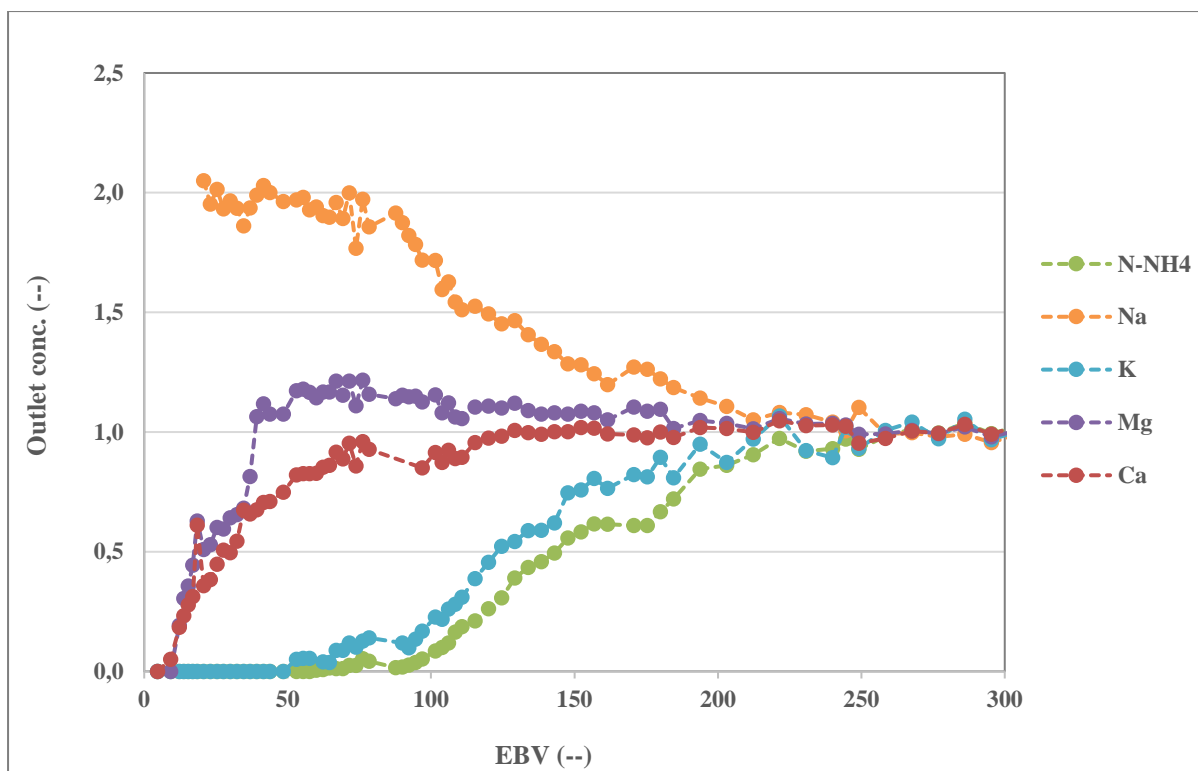


Figure 4.9 - Curva di BT per la Cabasite con  $C_0=45$  mg/l

In questo caso diversamente dall'Amberlyst 15WET vediamo come dopo circa 200 BV otteniamo una completa saturazione per tutti i cationi monitorati. Ciò quindi sembra verificare quanto ci aspettavamo e cioè che la nostra ipotesi sull'alta selettività della Zeolite naturale Cabasite era corretta. Infatti l'ammonio esce dalla colonna come ultimo catione e ciò significa che la zeolite è più selettiva verso l'ammonio.

Confrontando le due curve del BT riportate per confronto in figura 4.8, emerge che l'Amberlyst ha una forma della curva di breakthrough più favorevole nella rimozione dell'ammonio in quanto la pendenza è molto più alta della curva della Cabasite e quindi la parte di letto inutilizzato è minore. Nella colonna dell'Amberlyst, l'ammonio ha iniziato ad uscire dalla colonna dopo circa 150EBV di MWW, mentre per la Cabasite meno di 100. La colonna di Amberlyst raggiunge la saturazione per l'ammonio dopo il flussaggio di quasi 190 BV. Questo numero per la Cabasite è invece pari a circa 230 BV. Considerando un breakpoint del 20%, l'Amberlyst raggiunge questa concentrazione in uscita dopo 171EBV di MWW. Al contrario la Cabasite, a causa della sua minore capacità operativa, presenta un rilascio più rapido di  $\text{NH}_4$ , con il raggiungimento di tale soglia dopo appena 110EBV di liquido.

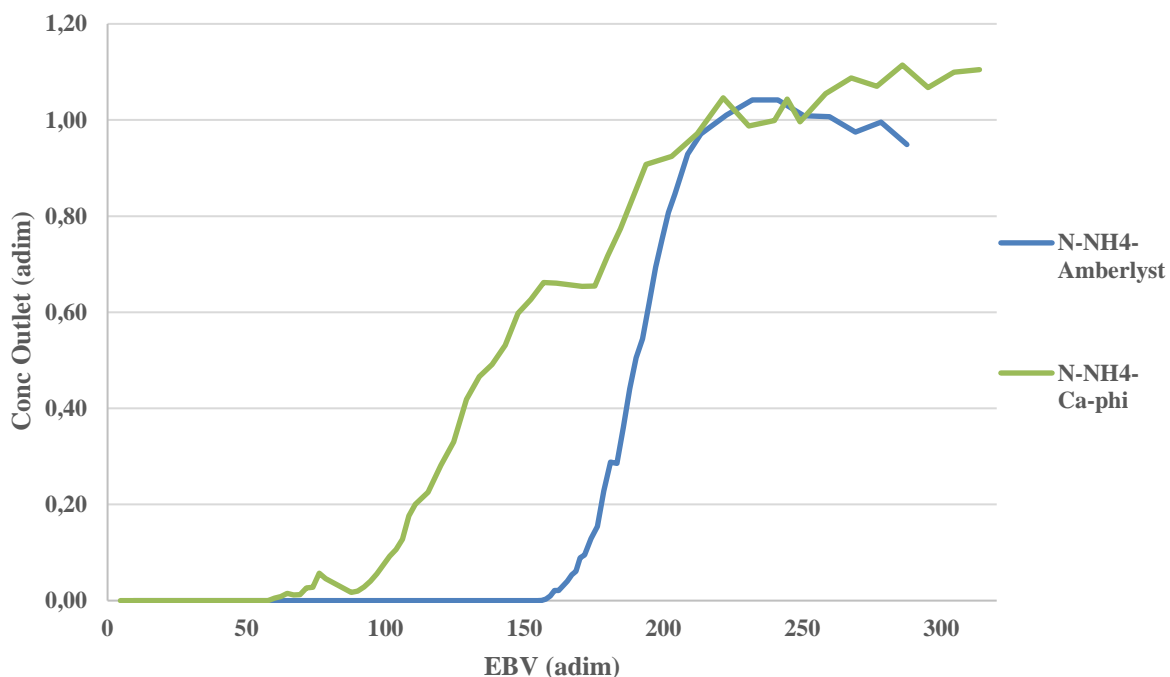


Figure 4.10 – Confronto curve di BT riferite al solo ammonio

La capacità operativa e la resa di ogni resina sono state calcolate con il metodo descritto nel capitolo sui materiali e metodi, tuttavia, in base ai dati ottenuti dal test è risultato evidente che la colonna Amberlyst ha una capacità pari a 0,95 che è un'elevata capacità operativa come era stato previsto. Al contrario la colonna Cabasite con capacità di 0,71 giustifica l'aumento precoce della concentrazione in uscita. Come spiegato però la Cabasite si dimostra essere un materiale migliore rispetto al parametro di selettività. Nel caso della zeolite Cabasite, al breakpoint, tutti gli ioni competitori sono già stati spiazzati dall'ammonio diversamente da quanto capita con l'Amberlyst 15WET dove gli altri cationi, e in special modo il Ca presente in concentrazioni maggiori nella acque reflue, sono ancor adsorbiti. E', quindi, plausibile che nel caso della Cabasite la maggior parte dei siti di scambio ionico, che pure sono in concentrazione minore rispetto alla Amberlyst 15WET (minore capacità), siano prevalentemente occupati da ioni ammonio. Queste differenze non permettono di capire direttamente dalle curve di breakthrough quale sia il materiale adsorbente che massimizzi la concentrazione di ammonio adsorbita.

#### 4.5.4 Desorbimento

Successivamente ai test di breakthrough su entrambe le colonne sono stati eseguiti desorbimenti tramite una procedura fatta di 2 step: come prima parte sono stati flussati in

colonna 3 BV di acqua deionizzata, per spiazzare l'acqua reflua presente in colonna alla fine della fase di adsorbimento, seguiti poi in secondo luogo dal flussaggio di 11 BV di una soluzione all'1% w/v di NaCl come suggerito dalla letteratura [8]; in entrambi i casi il flusso di liquido è stato pompato in colonna in controcorrente rispetto ai test di Breakthrough, con una parziale fluidizzazione del letto adsorbente( aumento di 5-6 cm nel caso della colonna di Amberlyst e 2-3 cm in quella della Cabasite) e con una miscelazione del liquido contenente i cationi desorbiti con la soluzione di acqua demineralizzata presente nella porzione della colonna libera da solido. L'esperimento è stato effettuato mediante un EBCT di circa 13,6 minuti per l'Amberlyst e 13,25 minuti per la Zeolite. Durante il desorbimento la colonna è stata mantenuta a 30°C, tramite un bagno termostato, in quanto il desorbimento è favorito a temperature elevate. In particolare, i grafici qui di seguito rappresentano la concentrazione di ammonio desorbito da ogni BV scaricato dalla colonna, e raccolto.

Nelle figure 4.11 e 4.12 vengono riportati e commentati i grafici per il desorbimento prima dell'Amberlyst e poi della Cabasite:

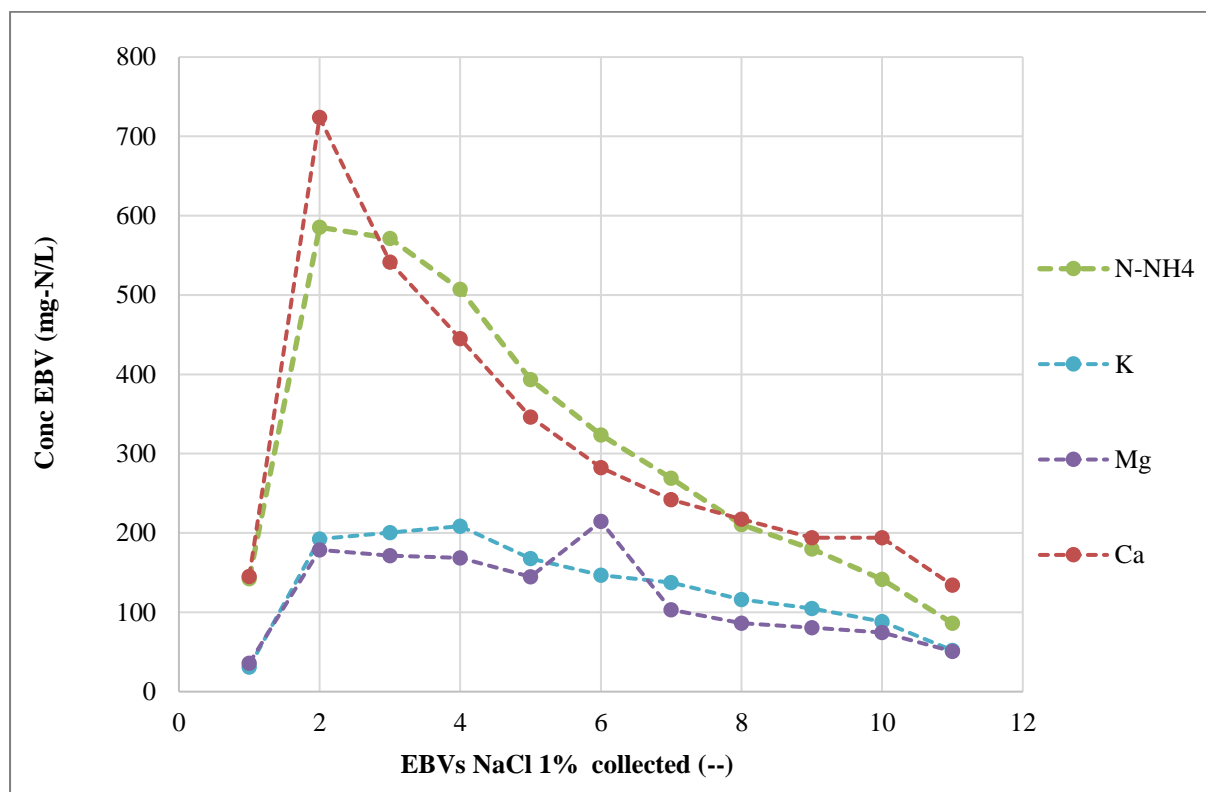


Figure 4.11 - Desorbimento della colonna con Amberlyst con una soluzione di 1% W/V NaCl

Nei primi 3 BV di acqua di lavaggio iniziale, qui non mostrati, vengono raccolti 4,22 mg di NH<sub>4</sub>-N, che è una quantità trascurabile, circa l'1%, rispetto alla massa totale di ammonio

desorbito pari a 463 mg NH<sub>4</sub>\_N. In tutto, flussando 11 BV di sodio cloruro 1% W/v possiamo dire che l'ammonio è quasi del tutto desorbito e la quantità di ammonio recuperato è di 463 mg NH<sub>4</sub>\_N. Il numero mostra una resa di desorbimento del 26% di ammonio, calcolata come viene mostrato al paragrafo 3.8.3 all'interno di materiali e metodi, alimentato alla colonna in tutta la fase di adsorbimento. La purezza dell'ammonio ottenuta alla fine del processo, calcolata anch'essa come viene mostrato al paragrafo 3.8.3 all'interno di materiali e metodi, è del 35% e la stessa quantità è stata registrata per il calcio, il che significa che il recupero dell'ammonio non sarà facile in questo caso per l'uso finale. Il costo per ulteriori purificazioni è di fatto il problema principale per la colonna impaccata con l'Amberlyst. Infatti l'elevata quantità di calcio desorbita potrebbe creare grossi problemi nell'isolamento dell'ammonio per futuri utilizza anche se dimostra l'ipotesi fatta durante il test di adsorbimento che la resina sia un buon adsorbente per il calcio.

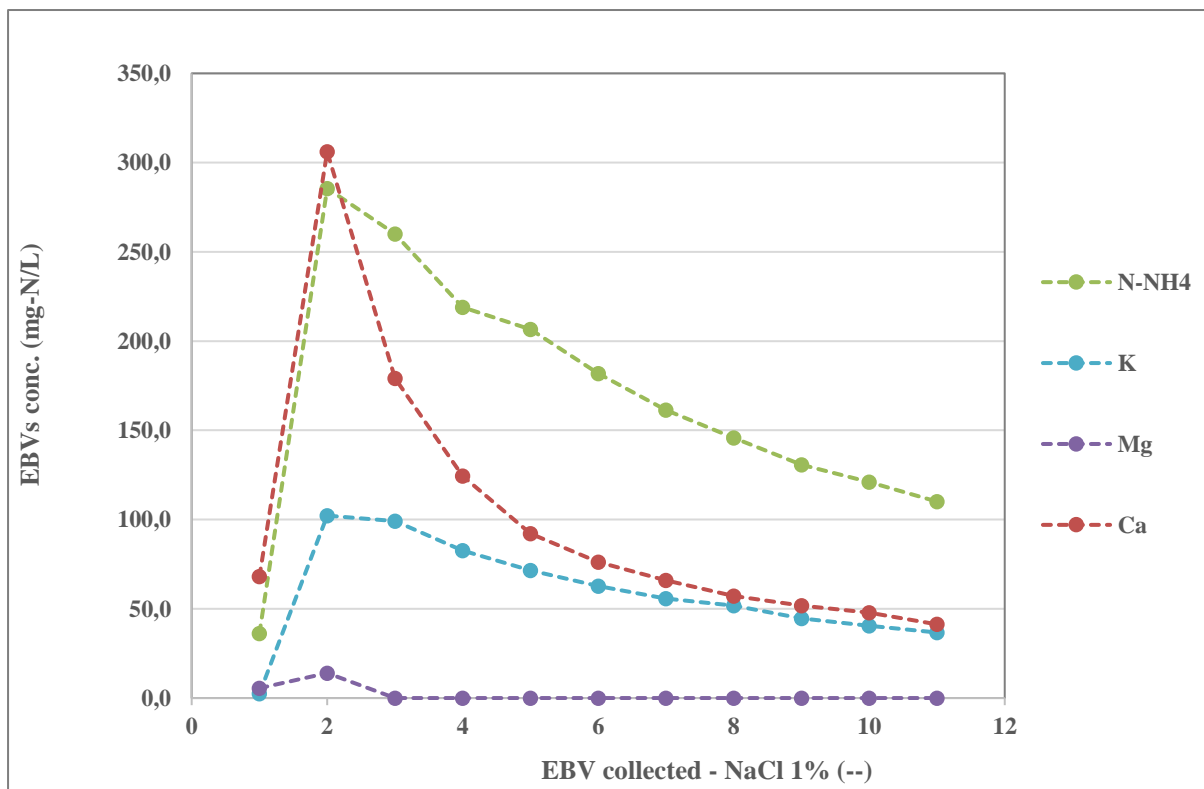


Figure 4.12 - Desorbimento della colonna con zeolite Cabasite con una soluzione di 1% W/V NaCl

Nel caso mostrato in figura 4.12, la quantità di ammonio desorbita dal flussaggio dell'acqua DI è ancora meno significativo dell'altro caso. Il 13% dell'ammonio alimentato alla colonna è stato recuperato e la resa di desorbimento misurata è del 30%, la purezza dell'ammonio recuperato in questo caso è relativamente alta, pari al 73%, il che verifica l'ipotesi di una maggiore

selettività della zeolite naturale, e questo è un vantaggio che attira l'attenzione su questo materiale in quanto non solo ha un costo di mercato minore ma anche le spese per la purificazione saranno minori. Come previsto dall'adsorbimento il magnesio desorbito è circa uguale a 0 e quindi sembra essere il catione meno affine alla Cabasite. Oltre a ciò, dal grafico è evidente che non c'è abbastanza rigenerante nella colonna e che l'ammonio non è completamente desorbito, il che spiega il basso recupero di ammonio. I dati completi sui risultati dei desorbimenti e i parametri ottenuti sono illustrati nella tabella 4.9 e 4.10

	VL des	N-NH4	Na	K	Mg	Ca
	<i>L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>
Amberlyst A15	1.50	307	2146	131	118	312
Cabasite	1.48	169	1398	59	2	101

Tabella 4.9 – Concentrazione dei desorbimenti di Amberlyst 15WET e Cabasite per ogni catione monitorato

Resina/Zeolite	Amberlyst 15WET	Cabasite
Resa di desorbimento %,	66%	30%
Purezza di desorbimento %	35%	74%
EBCT (h)	0,23	0,22
Bed volumes / h (BV/h, 1/h)	4,40	4,52

Tabella 4.10- Risultati del desorbimento per l'Amberlyst 15WET e la Cabasite

Confrontando quindi i numeri ed il grafico di desorbimento si può concludere che:

- La maggior resa di desorbimento nel caso dell'Amberlyst indica una maggiore capacità di adsorbimento, come è stato previsto durante i test in batch e dai datasheet dei due materiali adsorbenti.
- Il cambiamento della soluzione rigenerante con una soluzione di cloruro di sodio con una concentrazione più alta potrebbe aumentare l'efficienza del recupero.
- L'uso della colonna impaccata con la zeolite Cabasite ha portato ad una maggiore purezza dell'ammonio alla fine del desorbimento e questo facilita il processo di recupero dell'ammonio.

- Il maggiore rendimento di desorbimento dell'Amberlyst, più del doppio di resa, convalida che ha una maggiore capacità operativa o che questa resina può essere rigenerata senza grande sforzo.



## 5. CONCLUSIONI

Le conclusioni principali sul recupero dell'ammonio dalle acque reflue urbane attraverso l'adsorbimento che abbiamo ottenuto al termine di questo lavoro di tesi sono le seguenti:

- Le due resine selezionate dopo la fase di screening iniziale partendo da 5 resine hanno soddisfatto le aspettative di rimozione dell'ammonio ed entrambe hanno presentato una buona capacità di rimozione dell'ammonio dalle acque reflue reali.
- L'Amberlyst con la sua elevata capacità di rimozione e buona resa di desorbimento è una resina promettente per le indagini future. Per futuri test si dovrebbe prendere in considerazione la presenza di elevate quantità di Ca co-adsorbite con l'ammonio e presenti nella soluzione desorbita.
- La zeolite naturale Cabasite risulta molto interessante per uno sviluppo del processo in quanto ha un costo basso e pur avendo una minore capacità rispetto all'Amberlyst A15, ha una notevole selettività verso l'ammonio.
- La purezza dell'ammonio recuperato alla fine del desorbimento è significativamente più alta per la colonna di zeolite Cabasite, quindi il costo di separazione e recupero dell'ammonio è probabilmente minore.

In breve lo studio ha raggiunto con successo l'aspettativa, ma per continuare sono necessarie ulteriori fasi di ricerca. In particolare è necessario completare il lavoro di simulazione del processo al fine di permettere una valutazione economica per sviluppare un processo in grado di poter essere sottoposto a scale-up. La zeolite Cabasite e l'Amberlyst A15 hanno i loro vantaggi e svantaggi, ma secondo i dati ottenuti attraverso gli esperimenti, e tenendo conto della maggiore purezza dell'ammonio dopo il processo di rigenerazione e della selettività, sembra che la zeolite Cabasite sia una scelta migliore per gli studi futuri. La resa di desorbimento di questo adsorbente può essere migliorata.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Luukkonen, M. Sarkkinen, K. Kemppainen, J. Rämö, and U. Lassi, “Metakaolin geopolymer characterization and application for ammonium removal from model solutions and landfill leachate,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 266–276, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2015.10.027.
- [2] R. Juan, S. Hernández, J. M. Andrés, and C. Ruiz, “Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a Sewage Treatment Plant by zeolitic materials from fly ash,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 781–786, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.025.
- [3] H. Zhang, A. Li, W. Zhang, and C. Shuang, “Combination of Na-modified zeolite and anion exchange resin for advanced treatment of a high ammonia-nitrogen content municipal effluent,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, pp. 128–135, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.10.006.
- [4] Q. Chen, K. Zhou, Y. Chen, A. Wang, and F. Liu, “Removal of ammonia from aqueous solutions by ligand exchange onto a Cu(ii)-loaded chelating resin: kinetics, equilibrium and thermodynamics,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 21, pp. 12812–12823, 2017, doi: 10.1039/c6ra28287c.
- [5] M. R. Adam *et al.*, “Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 213, no. December 2018, pp. 114–132, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.12.030.
- [6] H. Huang, L. Yang, Q. Xue, J. Liu, L. Hou, and L. Ding, “Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration,” *J. Environ. Manage.*, vol. 160, pp. 333–341, 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.06.039.
- [7] P. Seruga, M. Krzywonos, J. Pyzanowska, A. Urbanowska, H. Pawlak-Kruczek, and Ł. Niedźwiecki, “Removal of ammonia from the municipal waste treatment effluents using natural minerals,” *Molecules*, vol. 24, no. 20, 2019, doi: 10.3390/molecules24203633.
- [8] H. Zheng *et al.*, “Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 2–3, pp. 577–584, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.115.
- [9] A. Malovanyy, H. Sakalova, Y. Yatchyshyn, E. Plaza, and M. Malovanyy, “Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process,” *Desalination*, vol. 329, pp. 93–102, 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.09.009.
- [10] T. Yilmaz, S. Apaydin, and A. Berktaş, “Coagulation-Flocculation and Air Stripping as a Pretreatment of Young Landfill Leachate~!2010-02-12~!2010-03-24~!2010-05-11~!,” *Open Environ. Eng. J.*, vol. 3, no. 1, pp. 42–48, 2010, doi: 10.2174/1874829501003010042.
- [11] L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, and E. Petrucci, “Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis,” *Waste Manag.*, vol. 22, no. 8, pp. 951–955, 2002, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00079-X.
- [12] N. Imchuen, Y. Lubphoo, J. M. Chyan, S. Padungthon, and C. H. Liao, “Using cation exchange resin for ammonium removal as part of sequential process for nitrate reduction by nanoiron,” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 26, no. 4, pp. 156–160, 2016, doi: 10.1016/j.serj.2016.01.002.
- [13] M. Vocciante *et al.*, “Adsorption of ammonium on clinoptilolite in presence of competing cations: Investigation on groundwater remediation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 198, pp. 480–487, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.025.
- [14] J. Huang, N. R. Kankanamge, C. Chow, D. T. Welsh, T. Li, and P. R. Teasdale, “Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review,” *J. Environ.*

- Sci. (China)*, vol. 63, pp. 174–197, 2018, doi: 10.1016/j.jes.2017.09.009.
- [15] S. Wang and Y. Peng, “Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 11–24, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
- [16] B. hua ZHANG, D. yi WU, C. WANG, S. bing HE, Z. jia ZHANG, and H. nan KONG, “Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment,” *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 540–545, 2007, doi: 10.1016/S1001-0742(07)60090-4.
- [17] W. Zhang *et al.*, “Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant,” *Chemosphere*, vol. 178, pp. 565–572, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.091.
- [18] Y. Zheng, Y. Xie, and A. Wang, “Rapid and wide pH-independent ammonium-nitrogen removal using a composite hydrogel with three-dimensional networks,” *Chem. Eng. J.*, vol. 179, pp. 90–98, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.10.064.
- [19] Q. B. Zhao *et al.*, “Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration,” *Chem. Eng. J.*, vol. 279, pp. 31–37, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.04.113.
- [20] Y. Zheng and A. Wang, “Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 671–677, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.053.
- [21] D. P. Smith and N. T. Smith, “Anaerobic-ion exchange (AN-IX) process for local-scale nitrogen recovery from wastewater,” *Bioresour. Technol.*, vol. 196, pp. 324–331, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.080.
- [22] L. Lin *et al.*, “Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 103, pp. 15–20, 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2012.10.005.
- [23] T. H. Martins, T. S. O. Souza, and E. Foresti, “Ammonium removal from landfill leachate by Clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 63–68, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2016.11.024.
- [24] M. J. Manto, P. Xie, M. A. Keller, W. E. Liano, T. Pu, and C. Wang, “Recovery of ammonium from aqueous solutions using ZSM-5,” *Chemosphere*, vol. 198, pp. 501–509, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.126.
- [25] O. Levenspiel, “Chapter 11 Basics of Non-Ideal Flow,” *Wiley*, 1999.
- [26] J. Choi, J. Chung, W. Lee, and J. O. Kim, “Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 198–203, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2015.11.008.
- [27] B. D. Martin *et al.*, “Quantifying the performance of a hybrid anion exchanger/adsorbent for phosphorus removal using mass spectrometry coupled with batch kinetic trials,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 39, no. 18, pp. 2304–2314, 2018, doi: 10.1080/09593330.2017.1354076.
- [28] J. Klafter, S. C. Lim, R. Metzler, S. C. Lim, and L. P. Teo, “Column efficiency testing,” *Fract. Dyn.*, pp. 483–506, 2012, doi: 10.1142/9789814340595\_0020.
- [29] D. Pinelli *et al.*, “Batch and Continuous Flow Adsorption of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater: A Comparison between Nonionic and Ion Exchange Resins,” *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/9349627.
- [30] “Ammonio: Acque potabili - Parametri,” *Minist. della Salut.*, pp. 1–3, 2016.

- [31] C. N. Vignoli, J. M. C. F. Bahé, and M. R. C. Marques, "Evaluation of ion exchange resins for removal and recuperation of ammonium–nitrogen generated by the evaporation of landfill leachate," *Polym. Bull.*, vol. 72, no. 12, pp. 3119–3134, 2015, doi: 10.1007/s00289-015-1456-7.
- [32] E. Kuokkanen, E. Repo, J. K. Warchoł, and M. Sillanpää, "Ammonium adsorption from synthetic and real mining wastewaters by eight-clay based adsorbents," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 18, pp. 8289–8301, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1025848.