Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

Recupero di fosfati da acque reflue municipali mediante adsorbimento e scambio ionico: sintesi del materiale adsorbente e sviluppo del processo

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessia Pierini

RELATORE

Prof. Davide Pinelli

CORRELATORI

Prof. Dario Frascari

Dott.ssa Carla Maggetti

Anno Accademico 2020-2021

Abstract

Il fosforo (P) è una risorsa essenziale e limitata. Tuttavia, l'agricoltura moderna dipende dal fosforo per i fertilizzanti. Le acque reflue municipali (MWW) sono una fonte promettente di P e potrebbero essere utilizzate per il suo recupero a sostituzione del fosforo ottenuto da minerali. Lo scambio ionico e l'adsorbimento rappresentano uno dei processi più promettenti per il recupero del fosfato da MWW. Gli obiettivi di questo progetto sono stati i seguenti:

1. Selezionare un materiale adatto e selettivo verso gli anioni del fosforo.
2. Verificare il comportamento di esso durante cicli di adsorbimento/desorbimento.

Il materiale selezionato, un Mg:Fe 3:1 Layered Double Hydroxide (LDH) calcinato, denominato Calcined Pyroaurite ha dato come risultato: un'alta efficienza di utilizzo (83%), elevata capacità totale (258 mgP $g_{dryresin}^{-1}$), elevata resa di adsorbimento a fine prova (86%) e buona selettività verso i fosfati. Inoltre, le prestazioni del processo sono risultate stabili durante i 5 cicli di adsorbimento/desorbimento.

Phosphorous (P) is an essential and a limited resource. However modern agriculture is dependent on phosphorous for fertilizers. Municipal Wastewater (MWW) is a promising source of P via reuse and could be used to replace P derived from phosphate rocks.

Ion exchange and adsorption represent one of the most promising processes for phosphate recovery from MWW. The goals of this project were as follow:

1. To select a suitable sorbent selective towards P anions.
2. To access the behaviour of the material during adsorption/desorption cycles.

The selected sorbent, an Mg:Fe 3:1 Layered Double Hydroxide (LDH) calcined named as Calcined Pyroaurite resulted in a high utilization efficiency at end test (83%), high total capacity (258 mg_P $g_{dryresin}^{-1}$), high adsorption yield at end of test (86%) and good selectivity towards phosphate. Moreover, the process performances maintained stable during the 5 adsorption/desorption cycles.

Sommario

1. Introduzione ***1***

1.1 Metodi di recupero 3

1.1.1 Metodi Biologici 5

1.1.1.1 Enchanced Biological Phopshorus Removal *5*

1.1.1.2 Rimozione e recupero tramite utilizzo di alghe *6*

1.1.2 Metodi Chimico fisici 7

1.1.2.1 Precipitazione *7*

1.1.2.2 Wet-Chemical *9*

1.1.2.3 Trattamenti termochimici *11*

1.2 Adsorbimento e scambio ionico 12

1.2.1 Adsorbimento 12

1.2.2 Scambio Ionico 14

1.2.3 Selezione dei materiali Adsorbenti 15

1.2.3.1 Capacità della Resina *15*

1.2.3.2 Selettività *16*

1.2.3.3 Proprietà fisiche *17*

1.2.4 Operazioni in Batch e in Continuo 18

1.3 Materiali per adsorbimento/scambio ionico 21

1.3.1 FerroSorp® plus: idrossidi di ferro 21

1.3.2 HAIX Layne^{RT} 22

1.3.3 LDH – Layered double hydroxides 23

2. Obbiettivo del progetto ***26***

3. Materiali e Metodi ***28***

3.1 Materiali 28
3.1.1 Materiali scambiatori utilizzati 28
3.1.1.1 Materiali prevenienti dal laboratorio CHIM-IND 28
3.1.1.2 Materiali provenienti dall'ISTEC – CNR 29
3.1.1.3 Materiali commerciali 30
3.1.2 Soluzioni trattate 30
3.1.3 Strumenti analitici 31
3.1.3.1 Spettrofotometro 32
3.1.3.2 Cromatografia a scambio ionico 32
3.1.3.3 XRD 35
3.1.3.4 BET 36
3.1.4 Colonna e componenti d'impianto 37
3.1.4.1 Impianto semi automatico 37
3.1.4.2 Impianto automatico 39
3.2 Metodi 43
3.2.1 Sintesi del materiale 43
3.2.1.1 Sintesi LDH attraverso Coprecipitazione 43
3.2.2 Caratterizzazione resina 46
3.2.2.1 Rapporto Dry/Wet 46
3.2.2.2 Capacità totale 46
3.2.2.3 Bulk density 47
3.2.4 Test in batch 49
3.2.4.1 Isoterme di Adsorbimento 49
3.2.5 Test in continuo 56
3.2.5.1 Impaccamento della colonna 56

3.2.5.2 Backwash *57*

3.2.5.3 Test fluidodinamico *58*

3.2.5.4 Test di adsorbimento *62*

3.2.5.5 Desorbimento *67*

4. Risultati ***69***

4.1 Scelta materiale 69

4.1.1 Isoterme a singolo punto 69

4.1.2 Test di desorbimento 72

4.2 Caratterizzazione materiale pre-test 73

4.2.1 XRD e BET 73

4.2.2 Test Preliminari 75

4.3 Test in continuo 78

4.3.1 Test fluidodinamici preliminari 78

4.3.2 Adsorbimento 80

4.3.4 Desorbimento 85

4.3.5 Test fluidodinamici post-breakthrough 93

4.4 Isoterme 97

4.5 Caratterizzazione materiale post-breakthrough 98

4.5.1 XRD BET 98

4.6 Confronto con HAIX Layne^{RT} 100

4.7 Piroaurite non calcinata 102

5. Conclusioni ***104***

Bibliografia ***107***

1. Introduzione

Il fosforo P è uno degli elementi costituenti dei fertilizzanti, insieme ad azoto e potassio. A seguito della “green revolution”, fenomeno grazie al quale è stato possibile una crescita della popolazione globale fino a 7 milioni, la domanda di fertilizzanti ha subito una crescita esponenziale [3].

Uno dei problemi dell’agricoltura moderna, però, è proprio la dipendenza da fertilizzanti e di conseguenza da P che al momento viene ottenuto da rocce ricche di fosfato, che costituiscono una risorsa non rinnovabile e che potrebbe esaurirsi nei prossimi 50-100 anni. Il picco della quantità di P presente a livello globale è previsto per il 2030, ma nel frattempo la qualità di minerale estratto sta diminuendo portando ad un’impennata nell’aumento dei costi [1].

Al momento l’estrazione di P è di circa 20 milioni di tonnellate all’anno e di essi solo il 16 % di essi viene effettivamente utilizzato come fertilizzante; una grande frazione viene persa come rifiuto animale e a seguito di fenomeni di erosione del suolo [3].

Il P “perso” solitamente entra all’interno degli affluenti acquosi portando ad eutrofizzazione di laghi, fiumi e sorgenti d’acqua. Più in generale, questo fenomeno è dovuto alla grande concentrazione di fosfati e nitrati che accelerano la crescita di alghe portando ad una significativa diminuzione della concentrazione di ossigeno nell’acqua e inficiando in questo modo sui processi fotosintetici.

La crescita delle alghe insieme alla diminuzione di ossigeno crea quindi delle zone anaerobiche all’interno del corpo d’acqua.

Una via intelligente di recupero è proprio quindi quella di combinare la purificazione di questi effluenti acquosi con il recupero di P trattando direttamente le acque municipali di scarico che presentano solitamente una concentrazione di fosforo totale che va da 5 a 20mg/L [4].

Il P può essere presente in fase acquosa sia in forma organica che in forma inorganica: di queste solitamente solamente 1-5 mg/L sono in forma organica mentre il resto è in forma inorganica. La maggior parte di fosforo inorganico è sotto la forma di Ortofosfato (OP) che può presentarsi in diverse forme a seconda del pH presente nel mezzo.

$$(1)\ H_3PO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad pKa = 2.12$$

$$(2)\ H_2PO_4^- + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad pKa = 7.21$$

$$(3)\ HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad pKa = 12.67$$

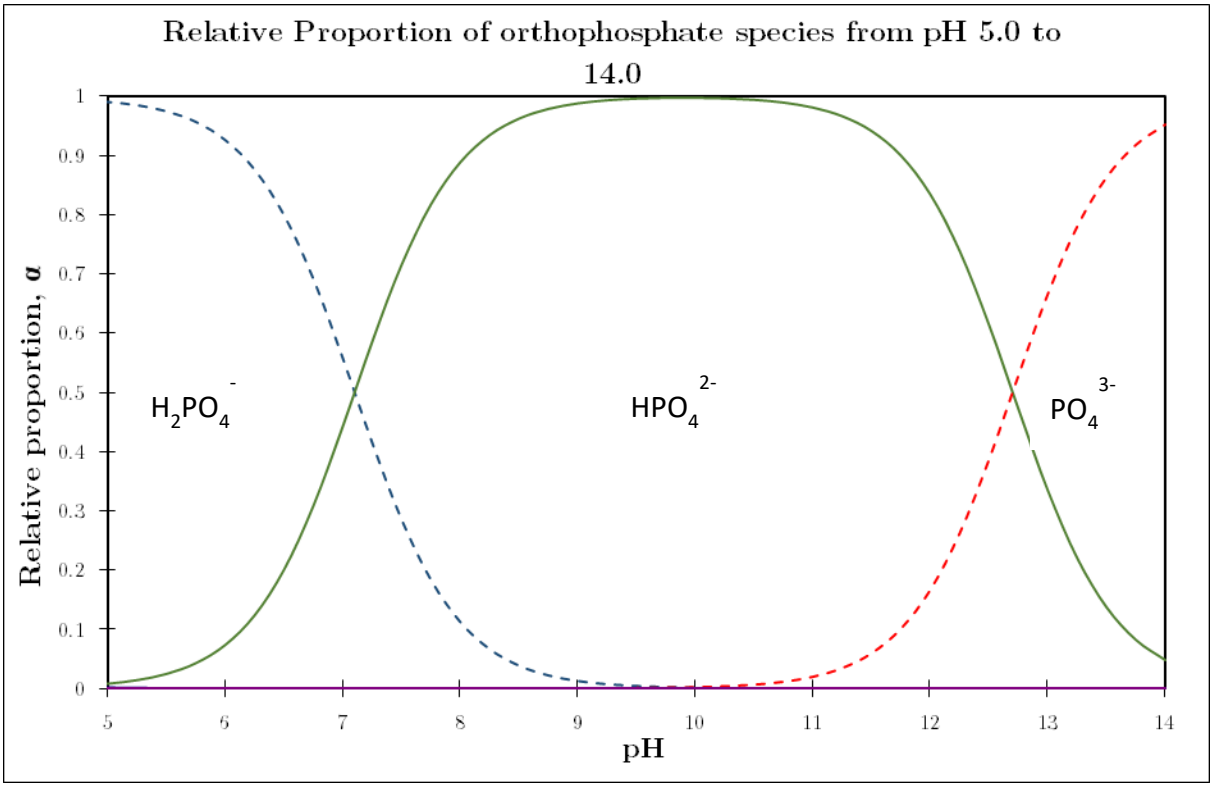

Figure 1: Andamento della specie di fosfato presente a seconda del pH del mezzo

A pH 5 come riportato Figura 1 la specie presente sarà $H_2PO_4^-$, a pH 6-8 la specie presente sarà HPO_4^{2}- e a pH maggiore di 12,5 sarà PO_4^{3-} .

L'obbiettivo del progetto FIT4REUSE è quello di sviluppare un processo tramite il quale si riesca a recuperare P e N da effluenti acquosi tramite processi di adsorbimento e scambio ionico in modo da ottenere sia una corrente depurata, ma anche una corrente desorbita e utilizzabile come fertilizzante. Quest'ultimo punto rappresenta una novità più sostenibile rispetto gli attuali metodi di ottenimento di P.

Essendo il P al momento concentrato in poche zone del mondo (Cina, USA, Marocco), un processo di questo tipo renderebbe lo accessibile a livello globale e non più controllato da pochi [1].

Nel progetto si è quindi proposto un modello di recupero di P mediante l'analisi si due effluenti acquosi uno proveniente dall'impianto di trattamento delle acque municipali di Falconara Marittima (AN, Marche) ed uno proveniente dall'impianto di trattamento delle acque municipali di Bologna HERA, utilizzando un LDH come materiale adsorbente ed eseguendo cicli continui di adsorbimento e desorbimento al fine di valutare la resa del processo.

1.1 Metodi di recupero

Il P può essere recuperato da varie fasi ottenute durante il trattamento delle acque, esso è infatti presente:

- nelle acque reflue di processo (EWW): fase acquosa che include il digestato surnatante, P digerito anaerobicamente nei fanghi e acque reflue;
- Fanghi di depurazione (SS);
- Ceneri di fanghi di depurazione (SSA).

Sono state quindi elaborate diverse metodologie per il recupero di P.

Per il recupero di P da acque reflue di processo vengono normalmente utilizzate tecniche di precipitazione, cristallizzazione o adsorbimento/scambio ionico. Per il recupero da fanghi di depurazione vengono normalmente utilizzati processi termochimici o termoelettrici, mentre per il recupero da ceneri di fanghi di depurazione sono solitamente sfruttate tecniche di precipitazione, Wet Oxidation.

Queste tecnologie possono essere più ampliamente classificate in metodi:

- Biologici
- Chimico-fisici

Nelle acque municipali la composizione può subire dei cambiamenti a seconda delle aree urbane trattate. Normalmente sarà presente concentrazione di P di circa 2mg P/L, dove più del 50% del P viene recuperato grazie a uno di questi metodi sopra citati.

Viene riportato in Figura 2 lo schema di un impianto di trattamento di acque municipali.

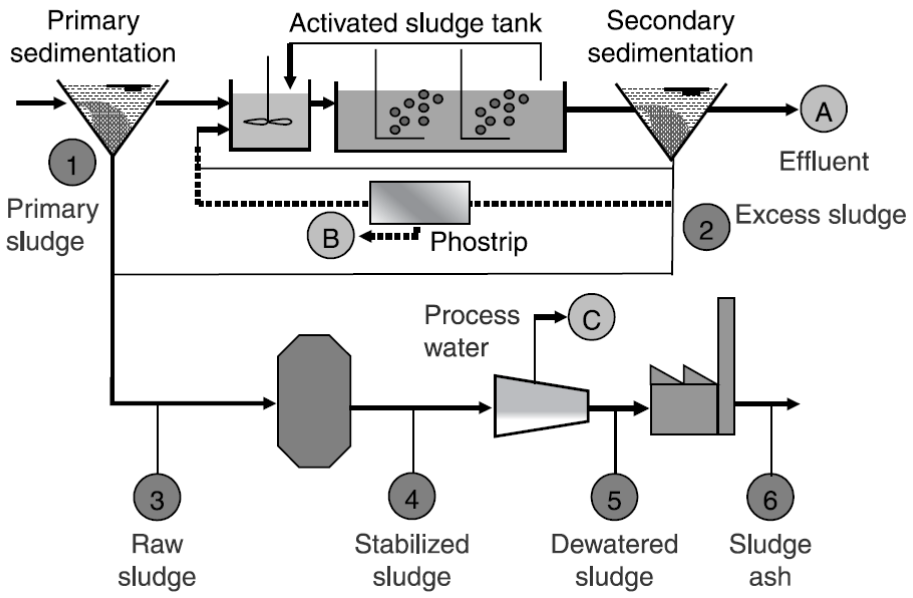

Figura 2: Esempio di impianto di trattamento di acque municipali

Vengono indicate con le lettere A-C i potenziali punti da cui posso recuperare P: il punto A indica l'effluente di acqua all'interno dell'impianto che contiene fosfato non correlato ad una sospensione solida, mentre con la lettera B viene indicata la parte surnatante ottenuta durante il processo di trattamento e con la lettera C il liquido dei fanghi ottenuto appunto dalla disidratazione del fango [5] [6].

Da una ricerca svolta dal gruppo di ricerca di Cornel et al [5], si afferma che circa il 60% del carico totale di P può essere recuperato dalla EPW (mentre il resto rimarrà limitato al materiale solido e organico presente nella MWW. I numeri da 1 a 6 indicati nella Figura 2 rappresentano le potenziali applicazioni del recupero P dai fanghi di depurazione:

punto 1 - Fanghi primari, che si ottengono dal sedimentatore primario,

punto 2 - Fanghi in eccesso separati dalla fase acquosa,

punto 3 - Fanghi grezzi,

punto 4 - Fanghi stabilizzati prima della disidratazione,

punto 5 - Fanghi disidratati

punto 6 - Ceneri di fanghi.

È noto che i rifiuti derivanti dall'impianto di trattamento dei fanghi MWW hanno un tasso di recupero più elevato a causa del riciclaggio dei fanghi in eccesso (punto 2) e del liquido dei fanghi (punto C) nella sezione di affluenza dell'impianto [5]. SS e SSA sono stati precedentemente

utilizzati come fertilizzante, poiché presentano un elevato contenuto di P. Tuttavia, la loro applicazione come fertilizzante è stata vietata da molti paesi europei a causa della presenza di materiali tossici, agenti patogeni e metalli pesanti come il mercurio [2]. SSA, derivando dall'incenerimento di SS, non contiene materiali organici. Questo processo viene portato avanti tipicamente in un reattore a letto fluido, a una temperatura di lavoro di circa 800 - 900 ºC con ossigeno sufficiente [6].

1.1.1 Metodi Biologici

Questi metodi coinvolgono dei processi biologici, in cui vengono sfruttati, ad esempio, alghe o microrganismi per il recupero o la rimozione di P.
I principali metodi ad oggi utilizzati sono:

1.1.1.1 Enchanced Biological Phopshorus Removal

Uno dei metodi Biologici per la rimozione di P più usato è il così detto Enchanced Biological Phosphorus Removal (EBPR).
Esso risulta molto favorevole rispetto ai metodi di rimozioni chimici per quanto riguarda il costo e la sostenibilità di processo [7] [8].
Il controllo di questo processo richiede, però, un certo grado di esperienza cosa che comporta un difficile utilizzo dell'EBPR in impianti di piccola scala ed in impianti decentralizzati [9].
La rimozione di P avviene principalmente grazie al suo accumulo da parte di microrganismi, che inglobano una quantità di P maggiore rispetto a quella richiesta dal loro normale metabolismo. L'EBPR si basa quindi sulla concentrazione di polifosfati da parte di microrganismi (PAO) che tendono a comportarsi come dei glicogeno-accumulatori (GAO).
I PAO lavorano seguendo cicli aerobici ed anaerobici attraverso un meccanismo di accumulazione di polifosfati (PAM):

- Nel ciclo anaerobico i PAO consumano acidi grassi volatili (VFA) usando ATP ottenuta tramite idrolisi di polifosfato o degradazione di glicogeno.
- Nel ciclo aerobico avviene la sintesi di glicogeno utilizzando l'energia accumulata.

  Viene riportata in Figura 3 uno schema dei cicli descritti:

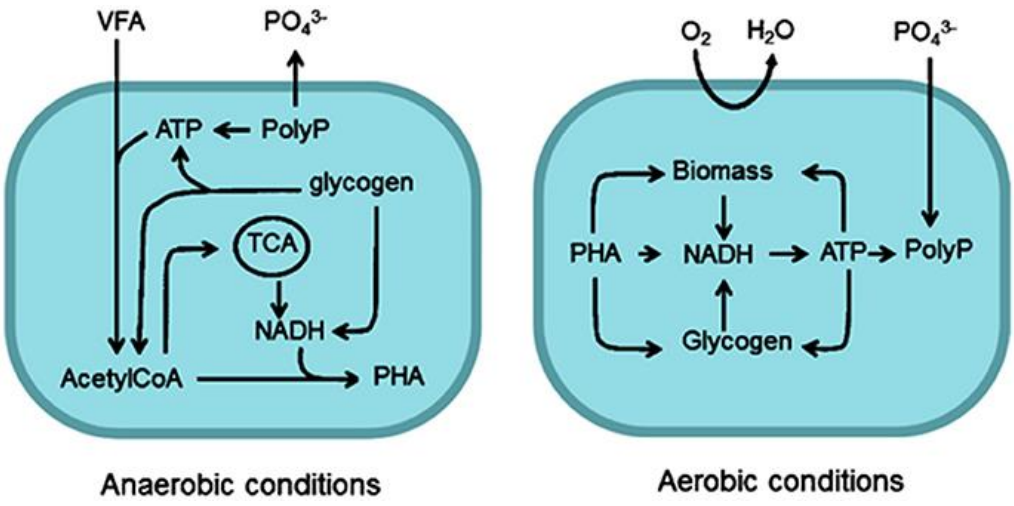

Figura 3: Vie metaboliche dei PAO in condizioni anaerobiche e aerobiche

Le performance delle tecnologie EBPR sono direttamente correlate alla quantità di PAO presenti. Inoltre, è possibile notare come i PAO si adatteranno al substrato per ottimizzare il processo quindi, la resa di processo dipenderà anche dalle condizioni di esercizio [8].

1.1.1.2 Rimozione e recupero tramite utilizzo di alghe

Il P è un elemento essenziale per la crescita delle alghe e per diverse loro attività metaboliche.
La rimozione di P dipende dalla sua richiesta da parte delle alghe come elemento necessario per la crescita cosa, a sua volta fortemente dipendente dalle condizioni ambientali del processo.
Powell, in un articolo del 2009 riporta nello specifico che il 15-30% della capacità delle alghe di recuperare P dipende dalle condizioni di temperatura, concentrazione di ortofosfato nell'acqua trattata e dall'intensità luminosa a cui le alghe sono sottoposte.
La radiazione luminosa ha infatti un ruolo chiave nell'accumulo di ortofosfato da parte delle alghe e si è visto che maggiore sarà l'intensità luminosa a cui le alghe sono sottoposte maggiore sarà la loro crescita.
Nelle dovute condizioni, le alghe assorbono fosforo sotto forma di ortofosfati e lo trasformano in granuli di polifosfati, i quali sono poi utilizzati come riserva di crescita in assenza di P.
Le alghe dipendono quindi principalmente da fosforo inorganico. In sua assenza tendono però a consumare fosforo organico convertendolo in ortofosfato tramite l'enzima fosfatasi [9].

Al momento, questo tipo di rimozione di P può essere attuata in sistemi flat-bed o in sistemi tubolari, in entrambi i casi le condizioni di lavoro sono quindi molto importanti in questo processo, che può essere gestito tramite la manipolazione di quest'ultime. Ciò però rende anche il processo poco affidabile e troppo suscettibile a possibili cambiamenti delle condizioni ambientali.
È rappresentato in Figura 4 come il P sotto forma di ortofosfato (Bioavailable) viene accumulato all'interno dell'alga sottoforma di polifosfato.

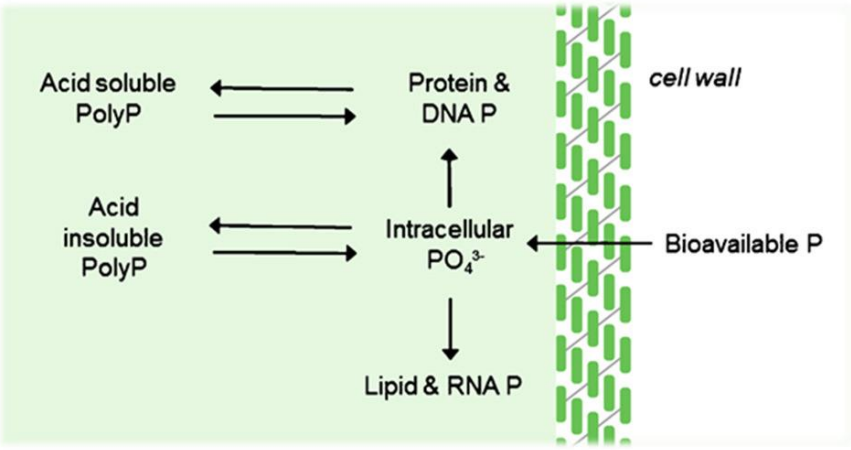

Figura 4: Meccanismo di accumulo di P da parte di alghe

1.1.2 Metodi Chimico fisici

A differenza dei metodi biologici, in questo tipo di processi vengono utilizzati reagenti chimici che consentono il recupero di P attraverso delle reazioni chimiche, come quelle di precipitazione.

1.1.2.1 Precipitazione

Questa tecnica consiste nella precipitazione chimica, principalmente usata per recuperare il fosfato dal flusso di acque reflue (WWS) o dall'effluente delle acque di processo (EPW). Questo processo comporta la scelta della sostanza chimica adatta a far precipitare il P, questo agente precipitante potrebbe anche essere inserito durante il normale trattamento biologico per la depurazione delle acque municipali (MWW) [10]. L'aggiunta del precipitatane dipende dal tipo di lavorazione, può essere aggiunta prima, dopo o durante il trattamento biologico. Alcune delle sostanze chimiche più comuni utilizzate in questo processo sono gli ioni calcio (Ca) o magnesio (Mg) che vanno a reagire

con l'ortofosfato per formare $Ca_5(OH)PO_4$ o idrossiapatite (HAP) e $Mg_5NH_4PO_4$ 6H2O o struvite (MAP) [2], [11], [6].

$$(4)\ Ca^{2+} + 3PO_4^{2-} + OH^- \rightarrow Ca_5(OH)PO_4 \downarrow$$

$$(5)\ \ Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^+ + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow$$

Gli ioni di ferro (Fe) e di alluminio (Al) non sono solitamente usati come precipitatori, proprio perché l'ortofosfato si lega agli ioni Fe e Al in modo più forte, portando ad un rilascio molto ridotto di fosfato se usato come fertilizzante [6].

Inoltre, il loro utilizzo può aumentare i costi di smaltimento dei rifiuti e la fertilità del suolo può essere minacciata. Il prodotto recuperato, la struvite o HAP, è normalmente colorato e bagnato cosa che richiede un'ulteriore lavorazione del materiale: essiccazione, disidratazione e pallettizzazione per renderlo un prodotto commercialmente più valido.

La precipitazione chimica di HAP e struvite si verifica solo a un pH particolare (pH>8) e quando le concentrazioni di OP e di ioni Mg/Ca superano le costanti di prodotto di solubilità dei precipitati [10].

Il pH delle MWW o WWS svolge un ruolo significativo nel processo di precipitazione chimica in quanto influenza la concentrazione di OP e NH_4^+ ioni e la solubilità dei precipitati. Il pH del WWS influenza la resa, la dimensione e la purezza del P recuperato. Per questo motivo, il pH per la precipitazione chimica necessita di una regolazione (solitamente >8.0) per la formazione di HAP e struvite.

Due sono i fattori determinano principalmente la capacità di precipitazione del prodotto: il pH e il dosaggio chimico.

A pH più elevato, cioè pH >10, gli ioni NH_4^+ si convertono in NH_3, ammoniaca allo stato gassoso, andando a diminuire la concentrazione di ioni $NH_4^{+,}$ influendo sulla formazione di struvite. Allo stesso in questo range di pH gli ioni Mg/Ca vengono convertiti nella forma di idrossido, portando a concentrazioni di ioni metallici variabili richieste per la precipitazione e l'ortofosfato potrebbe essere lasciato in fase acquosa [11], [12].

Oltre al pH il dosaggio chimico rappresenta un parametro essenziale: la formazione di struvite e HAP richiede rapporti molari teorici di Mg:N:P e Ca:P rispettivamente di 1:1:1 e 1.7:1. Vale la pena notare che gli ioni K^+ possono precipitare con Mg^{2+} e PO_4^{3-} per formare $MgKPO_4$, che è un solido insolubile e può quindi influenzare la formazione di struvite, anche se il P viene rimosso a una percentuale più alta [13].

Alcuni esempi di impianti che recuperano P mediante precipitazione sono:

- *NuReSys:* sviluppato da una società belga Akwadok, che utilizza serbatoi misti per il recupero OP mediante precipitazione di struvite.
- *Crystalactor*: sviluppato da un'azienda olandese, utilizza un reattore a letto fluido. Sia i fosfati che i carbonati vengono rimossi dalle acque reflue in un estrattore a cascata poiché il carbonato può competere con l'ortofosfato per gli ioni Ca^{2+} che possono influenzare la formazione di HAP. L'EPW viene pompato attraverso il reattore a pellet fluido dal basso verso l'alto, e granelli di sabbia vengono utilizzati come materiali di nucleazione per la formazione di cristalli HAP. Il pH ha una grande influenza sul processo: aggiungere idrossido di calcio per la regolazione del pH può aiutare la formazione di HAP.
- *AirPrex*: utilizza fanghi di depurazione digeriti per il recupero P. Per la digestione del fango viene sfruttato un reattore cilindrico con un sistema di aerazione, attraverso il quale scorre il fango digerito. Il cloruro di magnesio (MgCl2) è usato come fonte di ioni Mg^{2+} per la formazione di struvite nel reattore. L'aerazione nel reattore garantisce lo strippaggio dell'aria e aumenta il pH dei fanghi favorendo la formazione di struvite, garantisce poi una migliore crescita dei cristalli di struvite e favorisce la separazione dei cristalli.
- *PHOSPAQ*: la precipitazione di struvite avviene in un reattore a serbatoio continuo agitato aerato per il recupero di P da MWW. L'aerazione aiuta a miscelare gli affluenti e aumenta il pH. La fonte di magnesio in questo caso è (MgO), che è preferito in quanto può aumentare il pH ed è più economico di $MgCl_2$ [6].

1.1.2.2 Wet-Chemical

Questi trattamenti sono utilizzati per recuperare P da SS/SSA. L'ortofosfato legato all'SS/SSA viene rilasciato nella fase liquida mediante l'aggiunta di acido forte come HCl o H_2SO_4 o soluzioni alcaline forti come NaOH.

Questo processo è utile perché oltre alla rimozione di P riesco ad attuare anche la rimozione di metalli pesanti e altri composti tossici generalmente presenti nel surnatante [14]. Il P viene rilasciato dal trattamento chimico nella fase acquosa e successivamente tecniche quali la precipitazione chimica o l'adsorbimento sono utilizzate principalmente per recuperarlo.

Il trattamento chimico per via umida dipende fortemente dal pH e ha una grande influenza sul tasso di recupero di P [15], [14]. Nel caso del trattamento SSA, possono svolgere un ruolo importante anche fattori quali la temperatura di incenerimento.

La lisciviazione acida rilascia più dell'80% di P, legato in SS/SSA a pH inferiore a 2 [12]. Il P rilasciato per lisciviazione acida è determinato dal rapporto acido-SS/SSA. Secondo Cornel et al., e Ye et al., [2] per gli acidi f è di circa 0,3 - 0,68 kg/(kg di SS/SSA), a parte il rilascio di P, gli ossidi metallici come MgO e CaO reagiranno anche con acidi che riducono l'acido presente [16]. Nella maggior parte dei processi, H_2SO_4 viene utilizzato come un forte agente lisciviante grazie alla sua facile disponibilità e al basso costo.

Inoltre, nella lavorazione SS, quando il percolato ricco di P viene lavorato per produrre struvite attraverso la precipitazione chimica, H_2SO_4 può ridurre il disturbo nel processo reagendo con ioni Ca^{2+}. Mentre l'utilizzo di H_2SO_4 nel trattamento di SSA non è efficace come il trattamento di SS [17]. È stato riferito che l'uso di acido fosforico (H_3PO_4) aumenta l'arricchimento di OP e produce un prodotto più vicino a triplesuperphospahte [6]. La reazione che si verifica è data dalla seguente reazione (6):

$$(6)\ Ca_4Mg_5(PO_4)_6 + 12H_3PO_4 + 2H_2O \rightarrow 4Ca(H_2PO_4)_2 + 5Mg(H_2PO4)_2 + 12H_2O$$

La lisciviazione alcalina non è generalmente preferita rispetto alla lisciviazione acida per due motivi: la maggior parte dei metalli pesanti in SS/SSA non può dissolversi in soluzioni alcaline e, utilizzando soluzione alcalina, si può avere precipitazione di Mg^{2+} e Ca^{2+} nei rispettivi idrossidi. Questo può influenzare gravemente le fasi di formazione del prodotto come la precipitazione chimica. L'agente di lisciviazione alcalina più comune utilizzato è NaOH. Anche in questo caso, il tasso di recupero P è inferiore rispetto alla lisciviazione acida e il valore è di circa il 60-70% [5],[6].

Un esempio di impianto che lavora in questo modo è Seaborne, con una capacità di 1000 tonnellate di SS secche all'anno. Viene azionato per rimuovere simultaneamente P e N da SS insieme alla

rimozione di metalli pesanti. Il SS viene miscelato con acido forte H_2SO_4 ad un pH di 4 viene mantenuto serbatoio del digestore. A questo pH, la maggior parte dell'ortofosfato, della materia organica e dei metalli pesanti si spostano nel digestato surnatante [6]. L'idrossido di magnesio viene aggiunto al surnatante per raggiungere con ortofosfato e NH_3 le condizioni necessarie alla formazione di struvite. Infine, NaOH viene utilizzato per aumentare il pH. Il prodotto è poi separato tramite centrifugazione.

1.1.2.3 Trattamenti termochimici

Il trattamento termochimico è usato per recuperare il P da SS/SSA aggiungendo additivi quali NaCl, KCl, $MgCl_2$ e $CaCl_2$. Il materiale quindi miscelato con SS/ SSA ad una temperatura elevata (intorno a 800 - 1000 ºC). A questa temperatura, la maggior parte dei metalli si trasformano in cloruri di metalli pesanti, che vengono catturati attraverso il trattamento dei gas di combustione. Lo zinco è uno degli ioni metallici comuni presenti nella SSA, che viene rimosso mediante trattamento termochimico e la reazione data dalle equazioni:

$$(7)\ 2HCl + ZnO \rightarrow H_2O + ZnCl_2$$

$$(8)\ 2Cl_2 + 2ZnO \rightarrow O_2 + 2ZnCl_2$$

La maggior parte degli altri metalli presenti in SS/SSA viene rimossa mediante processo termochimico, ma metalli come As e Ni possono trattenere la fase dei fanghi [6]. I gas di scarico composti principalmente da cloruri vengono trattati tramite filtrazione e: $NaCO_3$ per adsorbire cloruro, $NaHCO_3$ per adsorbire SO_2.

Ottengo quindi il P sotto forma di granuli.

Il processo AshDec è una delle tecnologie che utilizzano il trattamento termochimico per il recupero di P da SSA da un forno rotante. Un forno rotante è un dispositivo continuo di pirolisi utilizzato per elevare i SS ad una temperatura elevata (800 - 1000 º C). Il rendimento di questo processo è di 4000 kg SSA/ora. L'SSA viene miscelato con $MgCl_2$ e $CaCl_2$, ulteriormente pellettizzato e i pellet vengono esposti a una temperatura di 850 - 1000 º C per un tempo minimo di ritenzione di 20 minuti nel reattore termico. A questa temperatura, i metalli come As, Zn e Pb vengono rimossi sotto forma di cloruri metallici. A questa temperatura, tutto il materiale organico

viene decomposto e il 98% di SSA viene ottenuto in forma di granuli P a cui N e P vengono ulteriormente aggiunti per produrre fertilizzanti multi-nutritivi commerciabili [6]. Anche se il fertilizzante prodotto soddisfa i criteri stabiliti dalle norme UE, il processo consuma energia in larga misura, aumentando il costo di esercizio e il costo del prodotto finale, che è di gran lunga superiore al fertilizzante P estratto. Questo rende il processo complesso e costoso.

1.2 Adsorbimento e scambio ionico

Questa tecnica è utilizzata per il recupero di fosforo da acque reflue municipali grazie ai suoi innumerevoli vantaggi rispetto ai metodi sopra citati, come l'alta efficienza di recupero, la possibilità di lavorare a basse concentrazioni, l'alta selettività e la possibilità di gestire elevati carichi [18].

Inoltre, un altro grande vantaggio del processo di adsorbimento e scambio ionico è la possibilità di rigenerazione del materiale adsorbente cosa che rende possibile trattare elevate portate con minime quantità di materiale adsorbente, questo comporta anche un minor dispendio energetico rispetto ai metodi biologici o chimico fisico e una minor produzione di rifiuti [19].

Questo processo sarebbe quindi preferibile rispetto l'utilizzo di metodi biologici o chimico-fisici che hanno costi operativi superiori, reattori con volumi molto più elevati e producono una quantità maggiore di rifiuti rispetto l'adsorbimento e lo scambio ionico [19].

1.2.1 Adsorbimento

L'adsorbimento può essere descritto come l'adesione di atomi, ioni o molecole da un fluido ad una superficie. La molecola che aderisce verrà chiamata adsorbato, mentre la superfice adsorbente.

Normalmente l'adsorbente si trova in un letto fisso nel quale viene fatto flussare un fluido consentendo alle particelle di adsorbato di aderire alla superficie adsorbente, fino alla saturazione della superficie adsorbente, ovvero del letto.

A questo punto la superficie adsorbente viene rigenerata o sostituita.

Possiamo identificare due tipi di adsorbimento: fisico (nel caso in cui fra adsorbato ed adsorbente si abbiano interazioni elettrostatiche o di Van der Waals) o chimico (nel caso in cui le interazioni avvengano tramite legame ionico o covalente).

Le prestazioni del processo dipenderanno dagli equilibri solido-liquido e dalla velocità di trasferimento di massa [20].

Come materiali adsorbenti, in modo da aumentare l'efficienza del processo, vengono selezionati materiali con una struttura porosa e con dei siti specifici per l'adsorbato. La struttura porosa può essere identificata tramite il rapporto tra superficie interna ed esterna.

L'adsorbimento di una molecola piuttosto che di un'altra dipende dalla polarità, forma e peso molecolare; questo consente di ottenere una selettività verso alcune molecole che rimarranno ancorate alla superficie in misura maggiore rispetto ad altre [20]. A seguito del processo di adsorbimento avviene il processo di rigenerazione, basato sul raccogliendo della fase adsorbita in una fase più concentrata.

Le molecole adsorbite devono quindi potersi distaccare dalla superficie adsorbente in modo che quest'ultima possa essere rigenerata. Per questo motivo le interazioni tra adsorbente e adsorbato non devono essere troppo forti, altrimenti la rigenerazione risulterebbe troppo difficile o inefficace.

Le condizioni di adsorbimento e desorbimento sono diverse: il primo è favorito a basse T e alte P, mentre il secondo è favorito nelle condizioni opposte, alta T e basse P come mostrato in Figura 5.

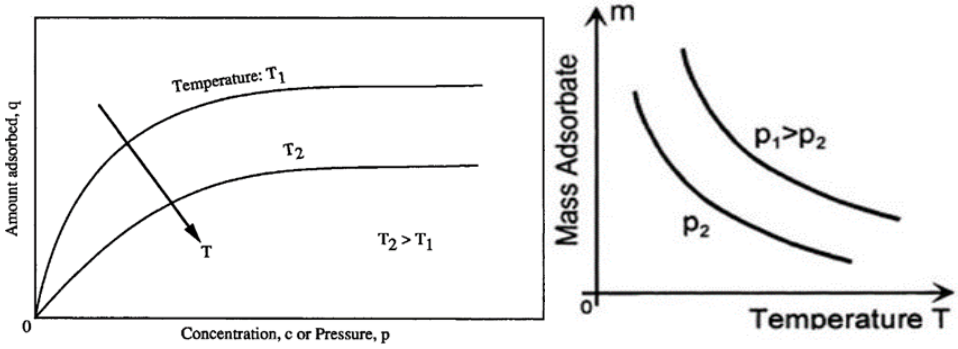

Figura 5: Andamento del fenomeno di adsorbimento a diverse T e P

È necessario che le condizioni operative siano, quindi, si favorevoli per l'adsorbimento, ma che non risultino troppo sfavorevoli per la successiva rigenerazione.

1.2.2 Scambio Ionico

Lo scambio ionico è un processo di assorbimento tra una fase liquida ed una solida, tramite un trasferimento di massa.

Considerando come B la specie in soluzione che va a sostituire una specie A in un solido, è possibile rappresentare lo scambio ionico tramite una reazione all'equilibrio del tipo:

$$(9)\ nR^{-}A^{+} + B^{n+} \rightleftarrows R_n^{-}B^{n+} + nA^{+}$$

Dove R indica il gruppo funzionale negativo a cui è legato A che verrà sostituito da B presente in soluzione fino al raggiungimento dell'equilibrio.

La costante di equilibrio viene espressa come:

$$(10)\ \frac{[A^{+}]_{Solution}^{n}[R_n^{-}B^{n+}]_{solid}}{[R^{-}A^{+}]_{solid}^{n}[B^{n+}]_{Solution}} = K_{A^{+}\rightarrow B^{n+}}$$

Dove $K_{A^{+}\rightarrow B^{n+}}$ è la costante di equilibrio e come coefficiente di selettività di B su A: maggiore sarà la costante di equilibrio maggiore sarà la selettività del materiale verso la specie che voglio adsorbire.

Sono quindi presenti due flussi di specie ioniche in soluzione: una che andrà ad adsorbirsi sul solido e una nella direzione opposta. La velocità dello scambio ionico verrà governata dalla cinetica del processo mentre la selettività consente di avere informazioni sulla preferenza di uno ione rispetto ad un altro.

Il processo di scambio ionico è reversibile, quindi la superficie adsorbente può essere rigenerata.

Il meccanismo tramite il quale avviene adsorbimento/scambio ionico è il trasferimento di massa ed è composto da quattro fasi:

- Trasporto convettivo nel fase bulk: le molecole di adsorbato sono trasportate dal fluido che si muove dentro il letto adsorbente.
- Diffusione dell'adsorbato dal bulk: diffusione dal cuore della fase fluida fino alla superficie esterna adsorbente.
- Diffusione all'interno dei pori: diffusione dell'adsorbato all'interno dei pori del substrato.
- Adsorbimento sul substrato: interazione tra adsorbato e siti attivi dell'adsorbente.

1.2.3 Selezione dei materiali Adsorbenti

La selezione del materiale è un punto chiave del processo di adsorbimento, poiché dal materiale selezionato dipenderanno le prestazioni del processo.

Nella valutazione di materiali si tengono in considerazione diversi indici; selettività, capacità della resina, stabilità termica e meccanica, capacità di rigenerazione ed infine il costo.

1.2.3.1 Capacità della Resina

La capacità di una resina può essere espressa in vari modi, uno dei quali è la capacità totale (espressa come $g_{soluto}/g_{adsorbente}$), ovvero la capacità della resina di adsorbire un determinato ione in assenza di competizione. Essa dipende dalla superficie totale dell'adsorbente: una maggiore area superficiale consentirà di avere un maggiore numero di siti attivi sul materiale adsorbente e quindi una maggiore capacità della resina.

La capacità totale può essere anche espressa come equivalenti per grammo di resina "dry" e dipende sia dalla temperatura che dalla concentrazione nel fluido.

Generalmente, la relazione di equilibrio tra concentrazione di soluto in fase solida e concentrazione di soluto in fase liquida viene determinata ad una temperatura costante tramite delle isoterme di adsorbimento.

È possibile distinguere diversi tipi di isoterme di adsorbimento, come rappresentato in Figura 6:

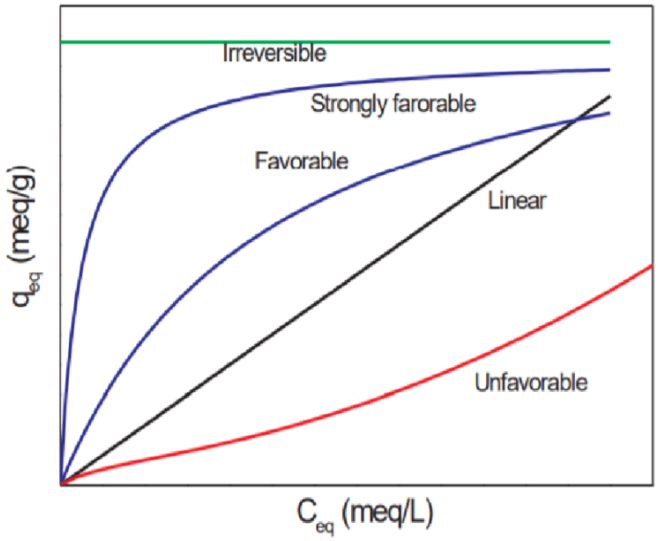

Figura 6: Andamento delle isoterme

Con q_{eq} viene identificata la quantità di adsorbato nella fase solida mentre con Ceq la concentrazione di adsorbato in fase fluida.

Le Isoterme sono chiamate:

- Lineare: dove la quantità di soluto adsorbato è proporzionale alla concentrazione nella fase fluida;
- Favorevole: dove la quantità di soluto adsorbito è elevata anche quando esso è presente in piccole concentrazioni in fase liquida, è quindi possibile raggiungere e mantenere piccole concentrazioni nel fluido in uscita;
- Sfavorevole: a basse concentrazioni sono adsorbite solo piccole quantità di soluto;
- Irreversibile: è un caso limite dell'isoterma favorevole, la quantità adsorbita è indipendente dalla quantità presente in fase fluida anche a bassissime concentrazioni nel fluido.

1.2.3.2 Selettività

La selettività di un materiale rappresenta l'affinità di un materiale rispetto ad una specie chimica piuttosto che un'altra.

La selettività fornisce quindi informazioni culla competitività delle diverse specie in soluzione e dipende da diversi fattori come:

- Carica
- Numero atomico
- Concentrazione
- Valenza dello ione in soluzione

Avvenendo l'adsorbimento attraverso interazioni elettrostatiche, la carica e il numero atomico sono particolarmente importanti: uno ione a carica maggiore subirà una forza maggiore, questo viene accentuato se la dimensione dello ione è minore, in quanto si avrà un aumento della densità di carica.

Per quanto riguarda la concentrazione, l'adsorbimento risulterà maggiore a concentrazioni elevate poiché aumenterà il trasferimento di massa dalla fase liquida a quella solida. Durante il processo la selettività sarà quindi maggiore all'inizio, quando la concentrazione di fosfato è maggiore [24].

1.2.3.3 Proprietà fisiche

Quando si valuta il comportamento di una resina/materiale assorbente è anche importante considerare le sue proprietà fisiche e meccaniche.

Per esempio, la dimensione delle particelle svolge un ruolo vitale nella cinetica di adsorbimento perché con l'aumentare del diametro delle particelle, il tasso di adsorbimento/scambio ionico diminuisce, poiché l'area superficiale disponibile diminuisce. Inoltre, se si considera una configurazione di impianto continuo, in cui il materiale forma un letto impaccato, questa caratteristica influenza l'idrodinamica all'interno della colonna: il materiale grossolano causerà una caduta di pressione inferiore nella colonna. Viceversa, se si utilizza materiale più fine. Come regola generale, il diametro della resina in funzionamento continuo viene mantenuto tra 1/8 e 1/10 del diametro della colonna, mantenendo la caduta di bassa pressione e la superficie superiore. È quindi necessario trovare un buon compromesso tra la velocità di adsorbimento (ma anche la minore quantità di materiale necessaria per imballare la colonna) e buone prestazioni idrodinamiche.

La stabilità del materiale nel tempo è un altro aspetto importante per una buona performance: un materiale più stabile nel tempo sarà migliore,

La resina può subire cicli di rigonfiamento e restringimento, variazioni di volume dovute alle diverse interazioni del materiale con la specie bersaglio (adsorbato/ioni) con conseguenti cambiamenti della pressione osmotica all'interno delle particelle, che, se eccessiva, può portare alla frattura del materiale nel tempo. Allo stesso modo, possono verificarsi sollecitazioni meccaniche a causa dell'elevata portata, della caduta di pressione e delle variazioni del contenuto di MWW. Anche la stabilità contro i prodotti chimici aggressivi e le alte temperature è un fattore importante nella scelta del materiale di assorbimento. Per questo motivo, oltre ai test sperimentali volti a individuare la selettività e la capacità di adsorbimento, è importante verificare che il materiale mantenga un buon comportamento di adsorbimento/scambio ionico anche dopo diversi cicli di adsorbimento e desorbimento.

1.2.4 Operazioni in Batch e in Continuo

Prima di lavorare in continuo il materiale deve essere testato, per determinare le sue caratteristiche come capacità e selettività.

Una volta selezionato il materiale, esso viene impaccato all'interno di un letto fisso dove avverranno le operazioni in continuo;

1. saturazione e adsorbimento
2. desorbimento ed eluizione

dalle operazioni in continuo si ottengono delle curve, chiamate curve di breakthrough mostrate anche in Figura 7.

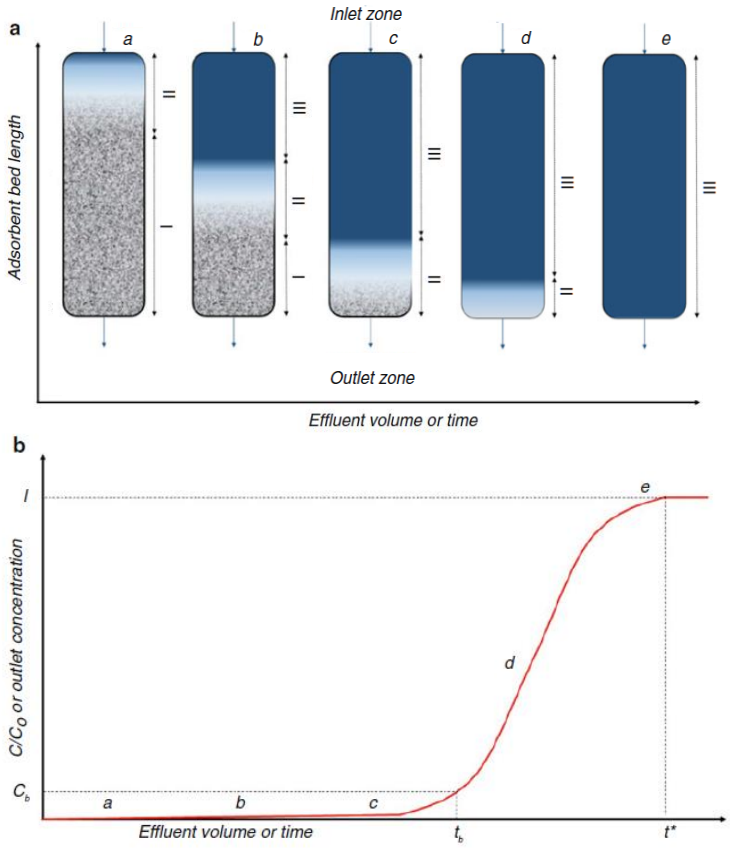

Figura 7: (a) Andamento del processo di adsorbimento lungo un letto (b) Curva di breakthrough

La zona I rappresenta la zona nella quale il materiale adsorbente è libero da adsorbato, II rappresenta la zona di trasferimento di massa (MTZ) e III come la zona in cui il materiale è saturo o esausto.

1) Start-up

   In questa fase il liquido inizia ad essere flussato dalla testa del letto fisso. Durante la prima fase, rappresentata dal punto a in Figura 7 (a), i siti attivi del materiale adsorbente sono completamente liberi da soluto/adsorbato; adsorbato ed adsorbente sono infatti appena entrati in contato e non vi è stato ancora scambio tra di loro.

   In questa face la concentrazione in uscita di adsorbato sarà pari a zero e il rapporto C/C0 sarà molto piccolo come si nota dalla Figura 7 (b) nella zona a della curva.

2) Saturazione

   L'adsorbato inizia ad interagire con il materiale adsorbente portando ad una graduale saturazione di quest'ultimo. Si evidenzia una zona di trasferimento di massa (MTZ) che sarà inizialmente in testa al letto: infatti, gli strati superficiali del letto saranno quelli che daranno un adsorbimento più efficiente; con la saturazione del letto poi, la MTZ tenderà a scendere lungo il letto come vediamo nei punti b,c e d in Figura 7 (a).

   La concentrazione in uscita di adsorbato (come si vede nei punti b,c,d della curva in Figura 7 b) tende a salire facendo aumentare il rapporto C/C0.

3) Fine adsorbimento

   Il materiale adsorbente è completamente saturato e l'adsorbimento non può quindi più avvenire, ciò viene rappresentato dal punto e di Figura 7 (a).

   A questo punto la concentrazione in uscita dell'adsorbato è uguale a quella in entrata e il rapporto C/C0 è uguale a 1.

   La curva di breakthrough ha una forma ad "S" e da essa è possibile ottenere informazioni sulla performance del processo: più ripida è più alta sarà la capacità della resina, che presenta quindi una maggiore quantità di siti attivi. In termini di costo una curva più ripida comporta una quantità minore di materiale adsorbente necessario e un costo inferiore.

   Come rappresentato in Figura 7 sono distinguibili diverse zone nella curva che corrispondono agli stadi di adsorbimento corrispondente. Indichiamo con il punto C il punto di breakpoint, generalmente esso corrisponde ad una concentrazione nell'outlet del 5-10% la concentrazione

dell'Inlet o come nel caso rappresentato una concentrazione scelta tramite altri parametri, ad esempio, dei limiti di legge.

Più il tempo necessario al raggiungimento di questo punto è elevato più la capacità totale del materiale adsorbente sarà elevata.

Un'altra informazione importante ottenibile dalla curva di breakthrough è deducibile dalla Figura 8.

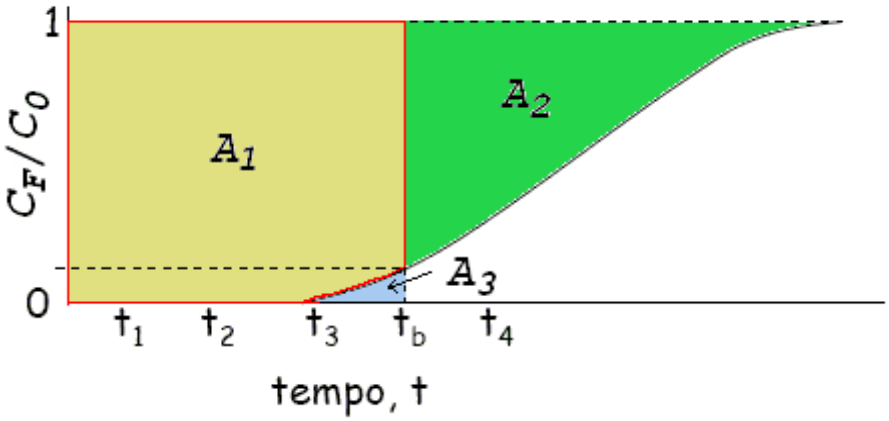

Figura 8: Curva di breakthrough con le varie aree caratteristiche

Dividendo il profilo di concentrazione in tre aree posso identificare come

- $\boldsymbol{A0 = A1 + A2}$ e rappresenta graficamente una grandezza proporzionale alla quantità alimentata al tempo t_b;
- **A1** rappresenta la frazione di A0 che non è stata adsorbita;
- $\boldsymbol{A2 = A0 - A1}$ rappresenta (circa) la frazione percentuale del soluto che si è trasferita dal fluido al solido;
- $\boldsymbol{Atot = A2 + A3}$ una grandezza proporzionale alla quantità adsorbibile sul solido (capacità) alla saturazione completa alla concentrazione del fluido entrante;

A2 corrisponderà quindi alla frazione di siti attivi di adsorbimento del letto utilizzati mentre A3 a quella non utilizzata.

Una volta completato l'adsorbimento ovvero, una volta raggiunta la saturazione del letto avviene la sua rigenerazione tramite desorbimento; questo avviene grazie all'utilizzo di una soluzione rigenerante che costituirà l'Inlet mentre l'outlet sarà ricco della mia specie target.

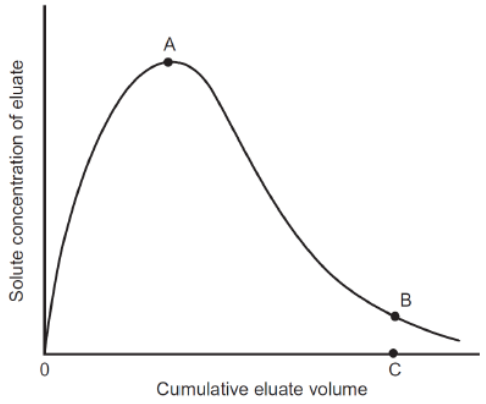

Figura 9: Andamento del processo di desorbimento

È riportata in Figura 9 l'andamento del processo di desorbimento.

È presente un iniziale crescita della concentrazione di adsorbato dovuta alla sua presenza in colonna a seguito dell'adsorbimento. Il processo viene fermato al raggiungimento del punto C in modo da garantire un adeguata rigenerazione del materiale adsorbente. L'area sottostante alla curva rappresenta la quantità di soluto recuperato durante l'adsorbimento: il processo è considerato performante se la quantità di adsorbato ottenuta durante desorbimento è circa uguale alla quantità adsorbita durante il processo di adsorbimento precedente [25].

1.3 Materiali per adsorbimento/scambio ionico

Diversi materiali si sono dimostrati di particolare interesse al fine di recuperare fosforo da acque municipali. Tra di essi possiamo identificare gli LDH (Double - Layered - Hydroxides) che sono stati oggetto maggiore di questa ricerca, degli idrossidi di ferro e degli scambiatori anionici ibridi come l'HAIX Layne ®.

Gli ultimi due materiali sono stati usati come materiale di confronto per l'LDH sintetizzato e testato in questo studio.

1.3.1 FerroSorp® plus: idrossidi di ferro

FerroSorp® plus è una resina di idrossido di ferro granulare commerciale (III) (un sottoprodotto del trattamento delle acque reflue) venduta da HeGO Biotec, Germania. La resina è utilizzata principalmente per la rimozione di Arsenico (III) e (V) dalle acque reflue, ma è stata segnalata

dalla società per l'affinità verso l'adsorbimento di fosfati. A causa della sua attività chimica, l'idrossido di ferro (III) è adatto per il legame degli ioni arseniato, fosfato o solfuro nelle acque reflue. Il legame ionico dei metalli pesanti è noto per facilitare una combinazione di adsorbimento e fissazione all'interno del reticolo cristallino dell'idrossido ferrico.

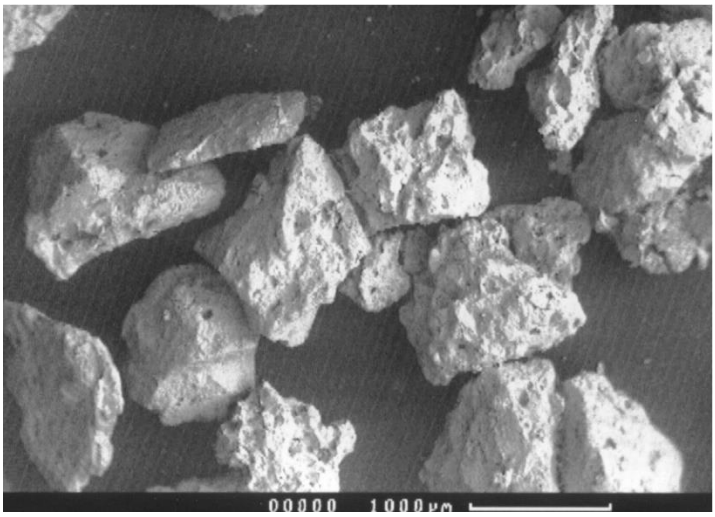

Figura 10: Scanning electron microscope picture di FerroSorp® plus granule [47]

Inoltre, esiste la possibilità di adsorbimento di costituenti organici delle acque reflue che è relativamente non specifica. Le seguenti equazioni semplificate spiegano le interazioni chimiche di fosfato, arseniato e idrogeno solforato con idrossido ferrico:

$$(11)\ \ Fosfato\ ferrico:\ \ \mathrm{Fe(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow FePO_4 + 3H_2O}$$

$$(12)\ \ Arseniato\ ferrico:\ \mathrm{Fe(OH)_3 + H_3AsO_4 \rightarrow FeAsO_4 + 3H_2O}$$

$$(13)\ \ Solfuro\ ferrico:\ \mathrm{2Fe(OH)_3 + 3H_2\,S \rightarrow 2Fe_2\,S_3 + 6H_2O}$$

1.3.2 HAIX Layne^{RT}

L'HAIX è uno scambiatore anionico ibrido, essenzialmente è uno scambiatore anionico polimerico dove nanoparticelle HFO sono state disperse [19].

La combinazione di nanoparticelle metalliche all'interno di un polimero consente di eliminare il problema di resistenza meccanica che l'ossido ferrico presenta.

Viene quindi combinata la durabilità e la resistenza meccanica di una resa polimerica anionica con l'alta affinità di adsorbimento del HFO (nanoparticelle ossido di ferro idrato) verso il fosfato. Viene riportata un Figura 11 una rappresentazione della struttura del materiale.

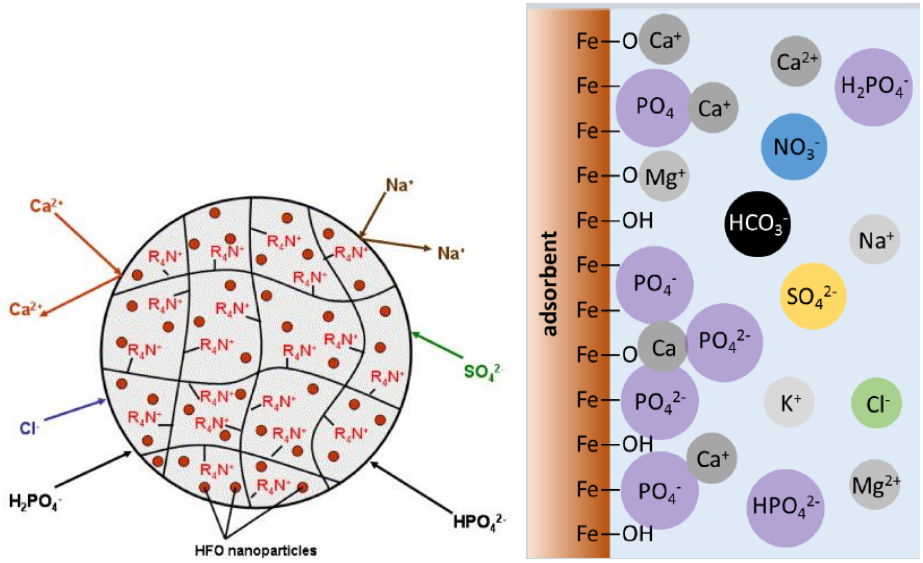

Figura 11:Esempio della struttura polimerica dell'HAIX Layne® RT con HFO adsorbito, e dell'adsorbimento dei vari ioni sul materiale

Il gruppo di ammonio quaternario caricato positivamente in HAIX Layne^{RT} non è influenzato dal pH e il gruppo di ammina terziaria contribuisce all'adsorbimento totale dell'anione quando protonato. Le prestazioni e la capacità di assorbimento di HAIX Layne^{RT} dipendono dalla temperatura e, in generale, la bassa temperatura garantisce buone condizioni di lavoro [26]. Il pH è un altro criterio vitale per la rimozione e il recupero del fosfato utilizzando la resina HAIX Layne^{RT}: il pH ottimale per le migliori prestazioni è intorno al pH 7, se il pH è leggermente acido o basico, è necessaria una regolazione del pH (che può aumentare i costi operativi). La selettività della resina HAIX Layne^{RT} riportata dal gruppo di ricerca di Sengupta et al., 1996 e Blaney et al., 2007 è la seguente [19] [26]:

$$(14)\ \ {SO_4}^{2-} > {PO_4}^{3-} > {NO_3}^{-} > Br^{-} > {NO_2}^{-} > Cl^{-}$$

1.3.3 LDH – Layered double hydroxides

Gli LDH si stanno dimostrando composti molto interessanti grazie alla loro facilità di sintesi, il basso costo, la non tossicità, la stabilità strutturale e la vasta gamma di applicazioni nelle quali sono impiegabili [38].

Gli LDH fanno parte di una classe di solidi ionici caratterizzati da una struttura a layer, dove la sequence dei layer è comunemente– $[aMa - X - aMa]_n$, dove 'a' rappresenta i layer di idrossidi – OH^-, e 'M' è un catione metallico (normalmente nello stato +2 o +3), E 'X' rappresenta il layer composto da anioni, normalmente carbonato. LDH hanno formula:

$$(15)\ \left[M^{2+}{}_{1-x}M_x{}^{3+}(OH)_2\right]^{x+}\left(A^{n-}_{x/n}\right).yH_2O$$

dove M II è un catione metallico divalente, M III è un catione metallico trivalente, An- è l'anione, E x = (M III/ M II) + M rappresenta la densità di carica dell'LDH che solitamente varia fra: 0.2 < x < 0.33 per un LDH [38].

In Figura 12 viene riportata la rappresentazione più comune di un LDH.

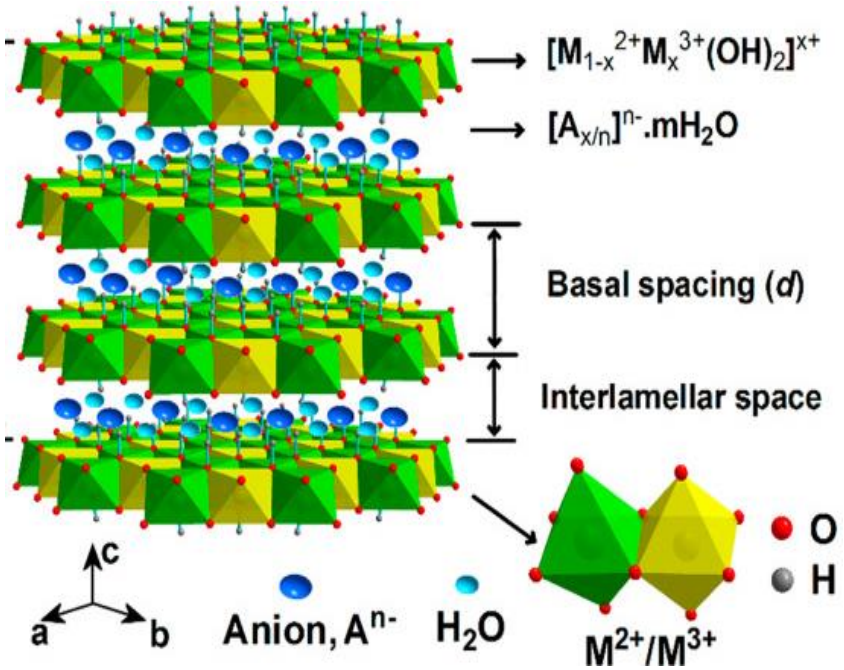

Figura 12: Rappresentazione schematica della composizione di un LDH [39]

ciascun layer è formato da reticoli con 6 gruppi OH^- esterni e uno ione metallico (+2/+3) interno che occupa il sito ottaedrico, tra i layer invece, sono raffigurate molecole d'acqua legate tramite legame a idrogeno, necessarie a stabilizzare la struttura cristallina dell'LDH.

Della famiglia degli LDH fanno anche parte le idrotalciti, tra cui la più come in natura $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H2O$.

Lo scambio anionico dipende dalla forza elettrostatica tra il layer carico del LDH e l'anione in scambio, è riportato in diversi articoli [40] [41] che l'affinità del LDH con vari anioni segue il seguente andamento:

$$(16)\ \ CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > OH^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$$

Questi materiali sono quindi utilizzabili per catturare fosfato da effluenti acquosi, inoltre tramite questo andamento è possibile pensare di usare di idrossido di sodio per effettuare un successivo desorbimento del materiale.

Un'altra notevole proprietà degli LDH è l'effetto memoria: la capacità, dopo calcinazione, di tornare alla struttura fondamentale attraverso una come mostrato in Figura 13.

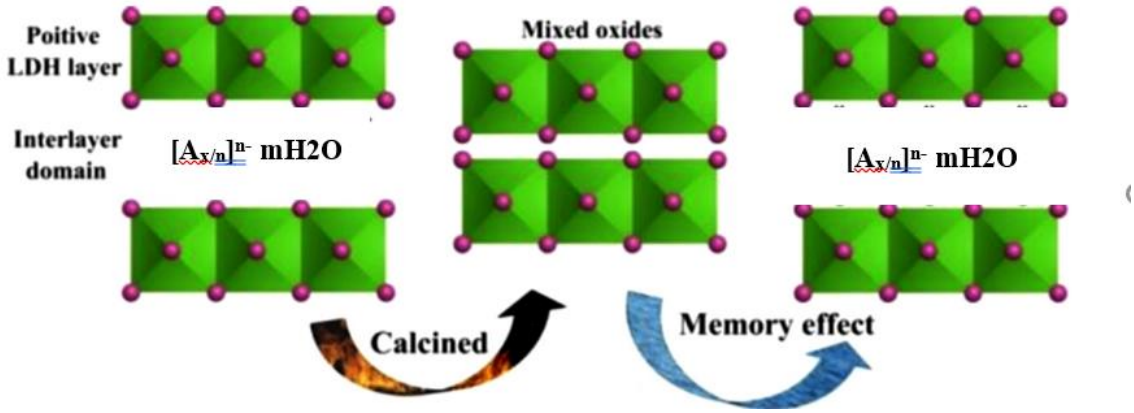

Figura 13:Rappresentazione dell'effetto memoria

In questo studio si sono effettuati test su un LDH Mg:Fe 3:1 sottoposta a calcinazione, quest'ultimo passaggio ha portato all'ottenimento di una struttura ad ossidi misti Mg/Fe/Ox.

2. Obbiettivo del progetto

Il fosforo ad oggi gioca un importante ruolo nella produzione di fertilizzanti. A seguito dell'aumento di richiesta, esso potrebbe a breve non essere più presente in quantità sufficienti per soddisfare la domanda.

Al momento la fonte principale di fosforo è minerale: una risorsa mineraria non rinnovabile. È stato previsto che le risorse minerarie di fosforo verranno esaurite nei prossimi 50 - 100 anni e nessun materiale è al momento in grado di sostituire il P all'interno dei fertilizzanti [1].

Il recupero di P da acque reflue municipale si rende quindi interessante per la grande quantità di P in esse contenuto e perché il P contenuto in esse dovrebbe essere comunque eliminato in quanto porta a fenomeni di eutrofizzazione. L'unione di questi due processi consente di avere perciò un dispendio energetico minore.

Il progetto europeo FIT4REUSE si colloca all'interno del progetto HORIZON 2020 e ha come scopo quello di "*fornire al settore agricolo mediterraneo modalità di approvvigionamento idrico sicure, localmente sostenibili e accettate, sfruttando le risorse idriche convenzionali, in particolare le acque reflue trattate." [2].*

Il progetto portato avanti dall'Università di Bologna, partner del progetto FIT4REUSE, ha come obiettivo finale quello di recuperare fosforo da acque reflue municipali tramite processi di adsorbimento e scambio ionico in modo da formare un prodotto depurato e una materia prima secondaria utilizzabile come fertilizzante.

Questo progetto di tesi si è quindi focalizzato sulla selezione di un materiale di adsorbimento e scambio ionico che potesse aumentare l'efficienza del processo. Ciò è stato fatto mediante uno screening iniziale di diversi materiali, reputati interessanti, tramite test batch; nello specifico sono state eseguite delle isoterme a singolo punto volte a determinare le capacità dei materiali in screening.

A seguito dei test isotermici il materiale Piroaurite Calcinata è stato selezionato e ulteriormente testato mediante test di adsorbimento e desorbimento condotti in un letto fisso in modalità continua. Durante questi test l'obbiettivo è stato anche quello di valutare le condizioni di lavoro come: altezza del letto, velocità del fluido e tipo di soluzione desorbente scelta.

Durante questi test è stata monitorata la condizione di impaccamento della resina attraverso dei test fluidodinamici condotti a seguito di ogni ciclo di adsorbimento e desorbimento.

Inoltre, è valutata la condizione strutturale della Piroaurite Calcinata attraverso analisi XRD e BET sia prima che dopo i test eseguiti, al seguito di queste valutazioni si è testata la Piroaurite non calcinata che non ha però dimostrato risultati soddisfacenti.

Infine, si sono confrontati i risultati ottenuti con le prestazioni di un materiale commerciale: HAIX Layne ^{RT}.

3. Materiali e Metodi

In questa sezione sono riportati la strumentazione analitica utilizzata durante lo studio, i metodi sperimentali e le procedure di analisi utilizzate oltre ai vari materiali utilizzati ed analizzati durante lo studio

3.1 Materiali

3.1.1 Materiali scambiatori utilizzati

I Materiali utilizzati durante questo progetto sono stati essenzialmente due, un LDH identificato come Piroaurite sottoposta a calcinazione e la stessa Piroaurite non sottoposta a calcinazione.
Si è scelto di esplorare il comportamento della Piroaurite (principale obbiettivo dello studio) a seguito di uno screening effettuato su 14 materiali tramite l'elaborazione di un'isoterma preliminare a singolo punto (riportata nel capitolo 4.1.1) necessaria per determinare quale materiale avesse maggiore capacità e quindi quale tra essi fosse il materiale più conveniente, più interessante da sottoporre a test.
I materiali testati sono riportati e suddivisi di seguito a seconda dell'istituto tramite il quale sono stati ottenuti:

3.1.1.1 Materiali prevenienti dal laboratorio CHIM-IND

Due dei materiali testati sono stati sintetizzati nei laboratori di Chimica industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna.
Essi sono:

- Piroaurite

  La Piroaurite fa parte della famiglia degli LDH (Layered double hydroxide). Il materiale è stato sintetizzato tramite co-precipitazione (come descritto nel capitolo 3.2.1.1)

  A seguito della calcinazione come descritto otterremo una struttura ad ossidi misti Mg/Fe/O Mg:Fe 3:1 che aumenterà la capacità del materiale.

  Questo materiale è stato testato anche non calcinato, eliminando il passaggio della calcinazione, noto come molto energivoro, la struttura non è ad ossidi misti come nel caso precedente ma vi sarà dell'acqua all'interno dei siti d'intercalazione come riportato in Figura 13 ed otterremo una struttura del tipo $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16}CO_3 \cdot 4(H_2O)$.

- Idrotalciti

  Un idrotalcite impregnata con Fe2O3 e calcinata a 450°C, l'idrotalcite utilizzata per l'impregnazione è la Pural 70 dalla Sasol e l'impregnazione è stata fatta mediante Incipient Wetness Impregnation (IWI).

3.1.1.2 Materiali provenienti dall'ISTEC – CNR

10 dei materiali testati sono stati ottenuti dall'Istituto di Scienza e Tecnologia di Materiali Ceramici (ISTEC) e Centro di Ricerca Nazionale (CNR):

- Idrotalciti

  Pural 50 e 70, dove il rapporto di magnesio e alluminio nella formula $(Mg_{2x}Al_2(OH)_{4x+4}CO_3 \cdot nH_2O$ è riportato in Tabella 1

  Entrambi i materiali sono stati sottoposti a calcinazione a 400°-500°C, si trovano quindi nella forma di ossidi misti.
- LDH infusi con Geopolimeri:

  Geopolimero + Pural 50

  Geopolimero + Pural 70

  Geopolimero + Pural 50 calcinata

  Geopolimero + Pural 70 calcinata

Viene di seguito riportata la Tabella 1 con le caratteristiche di Pural 50 e 70 ottenuta dal sito Sasol.

Tabella 1: Tabella riassuntiva composizioni Pural 60 Pural 70

Nome:		**PURAL MG 50**	**PURAL MG 70**
MgO : Al_2O_3	%	50 : 50	70 : 30
Carbon	%	0.5 - 3	0.5 - 3
SiO_2	ppm	350 max.	350 max.
Fe_2O_3	ppm	200 max.	200 max.
Na, Ca, Ti	ppm	50 max.	50 max.
Proprietà fisiche:			

Area superficiale	m^2/g	200	180
Volume dei pori	ml/g	0.2	0.2
Loose Bulk Density	g/l	450 - 650	350 - 550

3.1.1.3 Materiali commerciali

Gli ultimi due materiali testati sono commerciali:

- FerroSorp plus

  È una resina commerciale costituita da idrossido di ferro (III) E venduta da HeGo Biotec, Germania.
- HAIX Layne RT

  È una resina polimerica anionica nella quale sono adsorbite irreversibilmente delle nanoparticelle di ossido di ferro in modo da garantire stabilita meccanica all'ossido.

3.1.2 Soluzioni trattate

I test sono stati eseguiti mediante l'utilizzo di acque municipali, su due tipi di acque:

- Bologna MWW (Che denomineremo come HERA)

  L'acqua proveniente dall'impianto di trattamento di acque municipali HERA Bologna – IDAR
- Falconara MWW (Che denomineremo come UNIVPM)

  L'acqua viene fornita dall'Università Politecnica delle Marche (UNIVPM) e proviene dall'impianto di trattamento acque municipali di Falconara Marittima (AN). quest'acqua è caratterizzata da un elevata concentrazione di sodio dovuta ad un'infiltrazione di acqua di mare.

La possibilità di testare in materiale con diversi effluenti ci consente di testare i materiali in condizioni diverse; infatti, le due acque presenteranno diverse matrici cationiche ed anioniche.

Il materiale è stato testato maggiormente con l'acqua HERA rispetto all'UNIVPM che è stata utilizzata per verificare che le prestazioni del materiale appunto non variassero quando sottoposto ad una diversa matrice cationica ed anionica in ingresso.

Riporto nella Tabella 2 sottostante la concentrazione delle specie nelle due acque attenute tramite analisi Dionex – Integrion HPIC

Tabella 2: Tabella riassuntiva composizione acque UNIVPM, HERA

Tipo di ione	***UNIVPM***	***HERA***
	Concentrazione	
Cationi		
Sodio (Na^+)	180 *mgNa/L*	101 *mgNa/L*
Ammonio (NH_4^+)	36.9 *mgN/L*	3.9 *mgN/L*
Potassio (K^+)	15.8 *mgK/L*	13 *mgK/L*
Magnesio (Mg^{2+})	25.9 *mgMg/L*	14 *mgMg/L*
Calcio (Ca^{2+})	99.2 *mgCa/L*	83 *mgCa/L*
Anioni		
Cloruro (Cl^-)	311 mgCl/L	150 mgCl/L
Nitrato (NO_3^-)	2.5 mgN/L	6.7 mgN/L
Fosfato (PO_4^-)	2.3 mgP/L	1 mgP/L
Solfati (SO_4^-)	45 mgS/L	104 mgS/L
Fluoruro (F^-)	n.a.	0.11 mgF/L
pH	7.9	6.8

Come si vede dalla tabella la concentrazione di ioni fosfato all'interno delle due acque risulta inferiore alla concentrazione di 7mgP/L utilizzata nei test, questo perché le acque utilizzate sono già state sottoposte al processo di depurazione, vengono quindi aggiunti dei sali K_2HPO_4, KH_2PO_4 in modo da ottenere la concentrazione di 7mgP/L voluta che rappresenta la concentrazione di fosfato solitamente trovata all'interno delle acque municipali.

3.1.3 Strumenti analitici

Per effettuare misurazioni del pH delle soluzioni preparate nella sperimentazione, è stato utilizzato il misuratore multiparametro *pHenomenal® MU 6100 L* della VWR® International con elettrodo in vetro con sensore di temperatura incorporato. Con lo stesso strumento è stata misurata anche la conducibilità elettrica delle soluzioni: ad esso è stata collegata la sonda di conducibilità CO 11 costituita da due elettrodi in grafite e anch'essa provvista di un sensore di temperatura incorporato.

3.1.3.1 Spettrofotometro

Oltre ad analizzare i campioni tramite cromatografia ionica sono state eseguite analisi anche mediante test colorimetrici.

Sono stati utilizzati due tipi di kit a seconda del range di concentrazione predetto nel campione:

- LCK 349 0.05 – 1.5 mg/L PO_4-P
- LCK 350 2.0 – 20.0 mg/L PO_4-P

In entrambi i casi l'analisi colorimetrica è stata eseguita con uno spettrofotometro Hach DR2800.

3.1.3.2 Cromatografia a scambio ionico

Per analizzare le concentrazioni degli anioni presenti all'interno dei campioni ottenuti dai processi della sperimentazione è stato utilizzato il cromatografo ionico *DIONEX Integrion HPIC System* prodotto dalla Thermo Fisher Scientific, USA. La tecnica alla base di questa strumentazione è la cromatografia ionica in cui è presente una fase mobile ed una fase stazionaria: la fase mobile in questo caso è rappresentata dall'eluente, una soluzione 4.5 mM di sodio carbonato 0.8 mM si sodio bicarbonato, mentre la fase stazionaria è la resina polimerica Stirene-DVB reticolato 8% con funzionalità di ammonio impaccata all'interno della colonna cromatografica che, vista la necessità di legare anioni, è carica positivamente. L'obiettivo della tecnica è separare i diversi anioni presenti nella soluzione in base alla diversa capacità di interagire con la resina impaccata in colonna, determinando un tempo di ritenzione in colonna diverso per ciascun tipo di ione. La fase mobile, oltre ad essere costituita dall'eluente, è addizionata dai campioni recuperati dalle analisi sia in batch sia in continuo dei quali si vuole conoscere la concentrazione ionica.

Lo strumento è formato da diverse componenti:

- la pompa a pistone, che permette il flussaggio della fase mobile;
- la pre-colonna, utile per la rimozione di composti che potrebbero contaminare la colonna;
- la colonna *IonPac^{TM} AS23*, nella quale avviene la reazione di scambio ionico fra gli anioni presenti in soluzione e la resina impaccata;
- il soppressore *Dionex AERS 600 (4 mm)*, che ha il compito di migliorare il rilevamento il rilevamento selettivo degli ioni e, contemporaneamente, di abbassare la conducibilità del sistema così da abbattere il rumore di fondo e permettere un'analisi efficiente;

- la cella di conducibilità, che registra la conducibilità della soluzione in uscita dal soppressore e restituisce dei picchi che verranno integrati dal software *Chromaleon 7*.

I valori di conducibilità registrati dalla cella di conducibilità sono poi analizzati con il software *Chromaleon 7* che consente, tramite integrazione manuale o automatica dei picchi del cromatogramma, di ricavare i valori di concentrazione per ciascun ione.

La procedura per ottenere il cromatogramma e, quindi, le concentrazioni ioniche dei campioni si effettuano i seguenti passaggi:

1. *Flussaggio dell'eluente*. Tramite la pompa a pistone l'eluente viene flussato alla colonna cromatografica. Prima di ogni iniezione è necessario abbassare la conducibilità del sistema fino ad un valore inferiore a 1 µS/cm, in modo che la linea di base non intacchi l'analisi dei campioni. È importante che il valore di conducibilità sia stabile in modo tale che la linea di base sia efficiente e, per questo, si lascia flussare l'eluente per circa 30 minuti con un flusso costante di 1 mL/min, avendo l'accortezza di controllare che la pressione in colonna sia intorno ai 1000-1100 psi per evitare che l'alta pressione arrechi danni alla colonna, si riporta in Figura 14 uno schema del flusso dell'eluente nello strumento;

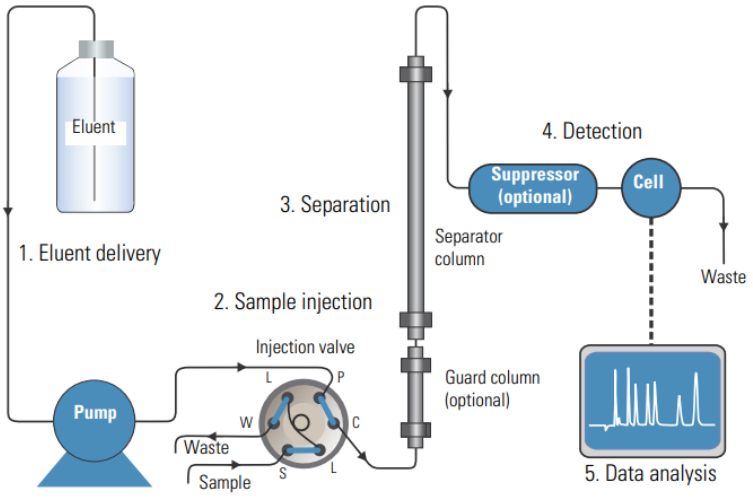

Figura 14: Schema delle componenti dello strumento DIONEX Integrion HPIC System (Thermo Fisher Scientific Inc., 2016)[49]

2. *Iniezione del campione.* Dai campioni ricavati dalla sperimentazione sono stati inseriti circa 3 mL in vial caricati in un autocampionatore, collegato al cromatografo, che preleva automaticamente il campione e lo inietta nel flusso della fase mobile. In questo modo, eluente e campione vengono miscelati e flussati insieme nella colonna. In particolare, il

processo di immissione del campione in colonna è diviso in due fasi: la "*load position*" e la "*inject position*". Nella load position, si preleva il campione proveniente dall'autocampionatore che entra nella porta S, immettendosi nella linea del loop (porta L); contemporaneamente, l'eluente entra nella porta P (*load position*); a questo punto c'è il passaggio alla inject position, dove la porta P e la porta L entrano in contatto facendo miscelare l'eluente e il campione. Successivamente, la miscela entrerà in colonna. Viene riportata in Figura 15 un'immagine delle due configurazioni in valvola;

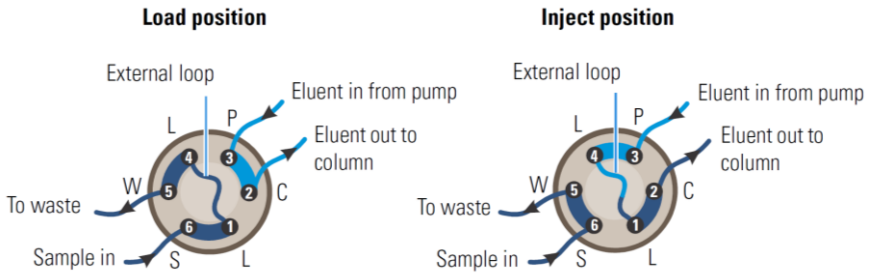

Figura 15: Valvola di iniezione con le linee comunicanti relative alle due posizioni di iniezioni (load position e inject position)[2]

3. *Separazione degli ioni*. Prima di entrare in colonna, la miscela entra nella pre-colonna (*guard column*), utile a trattenere i composti che potrebbero causare fouling all'interno della colonna analitica. Una volta nella colonna, gli ioni presenti in soluzione vengono trattenuti dalla fase stazionaria con tempi di ritenzione diversi in base alla loro distribuzione di carica e al loro peso molecolare. Una volta fuoriuscito dalla colonna, il flusso passa attraverso il soppressore che abbatte la conducibilità di fondo ed amplia il segnale di uscita degli ioni.

4. *Rilevamento del segnale*. Uscito dal soppressore, il flusso procede verso la cella di conducibilità, che misura per mezzo di due elettrodi la conduttività elettrica degli ioni. Il segnale, che porta alla formazione del cromatogramma, viene poi inviato al computer.

5. *Analisi dei dati*. Il software *Chromaleon* è in grado di assegnare ai picchi di segnale il rispettivo ione, in base al tempo di ritenzione. L'area del picco viene poi integrata in modo da ricavare la concentrazione dello ione. Il valore della concentrazione assegnato dal software è il risultato di una comparazione fra l'area del picco del campione e l'area del

picco ottenuto iniettando un campione standard, di cui è nota la concentrazione di tutti gli ioni (per questa sperimentazione è stato utilizzato uno standard di 5 mg/L).

Per un'analisi efficiente è necessario che la conducibilità dell'eluente, pari a circa 800 mS/cm, sia abbassata intorno ad un valore pari o inferiore a 1 μS/cm. Per questo è necessario che prima che la miscela eluente-campione raggiunga la cella di conducibilità passi per il soppressore *Dionex AERS 600 (4 mm)*, formato da tre zone delimitate da due membrane anioniche.

La cella di conducibilità misura la conducibilità della soluzione in uscita dal soppressore: essendo la conducibilità elettrica direttamente correlata alla concentrazione di ioni, una sua misura permette l'analisi degli anioni presenti nel campione. La cella è riscaldata e costituita da due elettrodi, sottoposti a una tensione alternata. La conducibilità viene dedotta indirettamente da misure di corrente elettrica, la quale aumenta al passaggio di ioni con la fase mobile e andrà a formare un picco nel cromatogramma. Ciascun picco verrà poi integrato dal software *Chromaleon 7*.

La cromatografia ionica con il DIONEX Integrion HPIC System richiede lunghi tempi per l'analisi: per ogni sequenza analizzata sono stati inseriti tre campioni di acqua deionizzata seguiti dai campioni intervallati da sequenze standard, necessarie per stimare la bontà delle concentrazioni restituite dal sistema. Considerando che il tempo necessario ad analizzare ciascun campione è di 25 minuti, nella gestione dei cicli di adsorbimento/desorbimento sono stati utilizzati dei kit colorimetrici per stimare la concentrazione di fosfato all'interno dei campioni recuperati.

3.1.3.3 XRD

Il metodo scelto per l'identificazione della struttura chimica del materiale è l'XRD.
Questo metodo si basa sulla diversa diffrazione di una radiazione X incidente da parte di un solido cristallino ovvero sulla legge di Bragg.

$$(17)\ n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot sin\theta$$

Dove d rappresenta la separazione tra piani cristallini, θ è l'angolo di incidenza della radiazione rispetto al piano cristallino, λ è la lunghezza d'onda della radiazione n è un numero intero.
Parte della radiazione che colpisce un solido verrà assorbita mentre una parte verrà riemessa e scatterata a seconda della distanza tra i piani cristallini del solido e a seconda quindi della

distribuzione elettronica presente. L'XRD permette dunque di registrare questo pattern di diffrazione di identificare la composizione chimica del materiale.
Gli spettri XRD degli LDH sintetizzati sono stati registrati con radiazione Ni-filtrata di Cu Kα (λ = 1,54178 Å) su un diffrattometro verticale Philips X'Pert dotato di un analizzatore di altezza dell'impulso e di un monocromatore secondario curvo di grafite-cristallo. Questi test sono stati condotti presso il dipartimento di chimica industriale "Toso Montanari", Università di Bologna.

3.1.3.4 BET

L'analisi BET permette di calcolare la superfice specifica del materiale che sarà ovviamente collegata al numero di siti attivi presenti (maggiore sarà l'area di scambio più il materiale risulterà efficiente).
L'analisi BET si basa quindi su dei cicli di adsorbimento e desorbimento di N_2, dove durante l'adsorbimento avremo un riempimento dei pori presenti, e voluti. Mentre durante il desorbimento un loro svuotamento che non avrà uguale andamento rispetto all'adsorbimento, questo fenomeno è dovuto ad un sottile monostrato che rimane ancorato ai siti e di cui la completa rimozione avviene solo a pressioni molto basse.
Nel nostro caso le analisi sono state effettuate all'interno dei laboratori dell'Università di Bologna, dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari".
Il campione è stato precedentemente degassato a 150°C con e successivamente esaminato con un Sorpty 1750 attraverso delle isoterme di adsorbimento-desorbimento con azoto N_2 alla temperatura di -196°C.
Il peso del campione prelevato per l'analisi è stato di 0,2 g.

3.1.4 Colonna e componenti d'impianto

3.1.4.1 Impianto semi automatico

In questa configurazione la colonna utilizzata per eseguire i test in continuo è una colonna delle dimensioni riportate in Tabella 3.

Table 3– Tabella riassuntiva Caratteristiche colonna

Caratteristiche fisiche della Colonna	
Diametro interno [cm]	1.3
Altezza massima di impaccamento [cm]	40
Diametro di testa e coda [cm]	1.8
Altezza di testa e coda [cm]	6
Volume Totale Colonna [mL]	53.1

La colonna è in PVC e costituita da una camera più interna della quale abbiamo il nostro letto di resina e attraverso la quale flusseremo la soluzione voluta e da una camicia esterna nella quale verrà fatta flussare acqua ad una determinata temperatura (22°c) in modo da eseguire il processo a temperatura costante. La Pressione in colonna viene misurata attraverso un manometro posto in testa come riportato in Figura 16 Dove viene riportata un'illustrazione completa dell'intero sistema

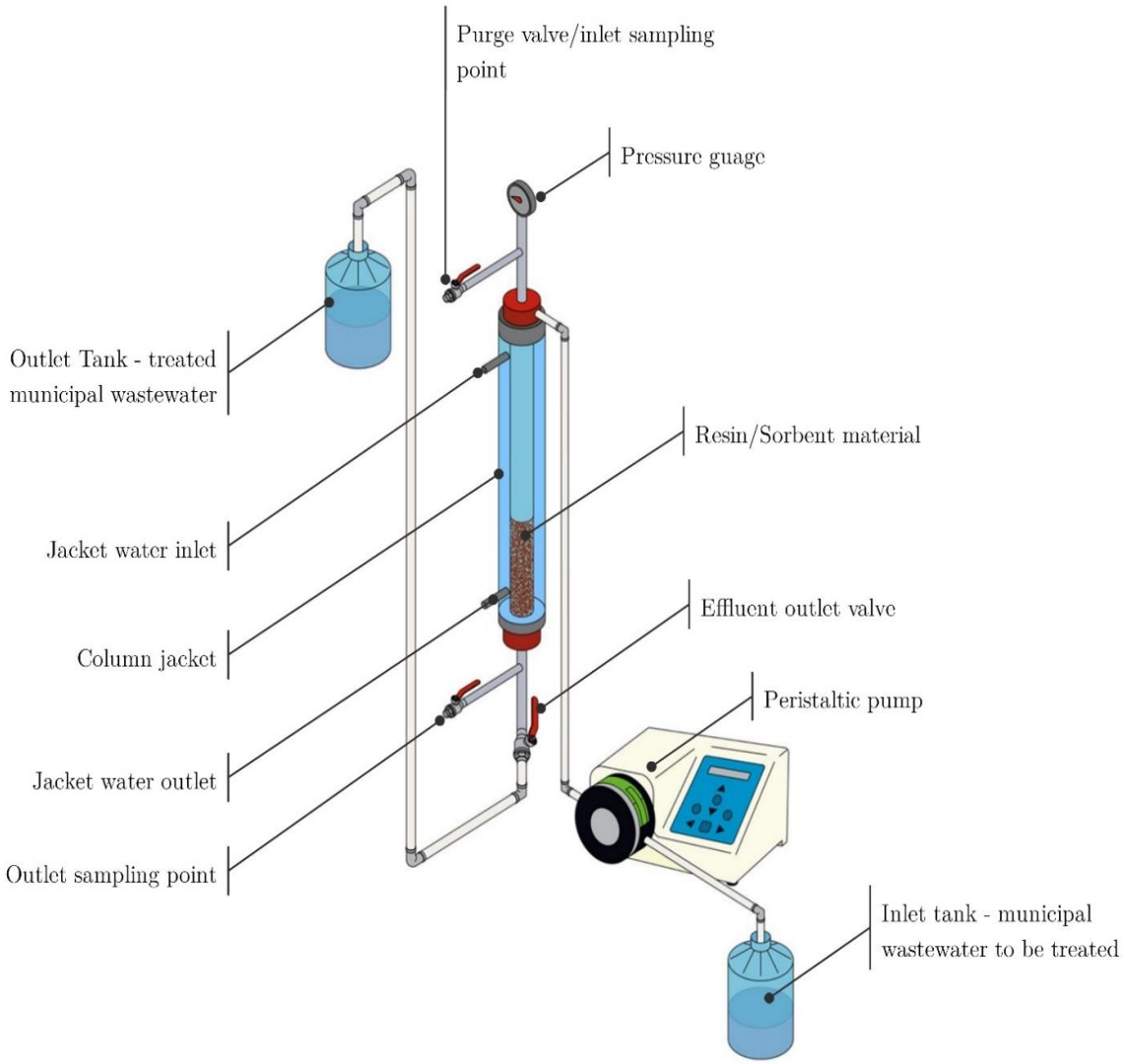

Figura 16: Rappresentazione dell'impianto semiautomatico

Il movimento degli effluenti in questo caso è ottenuto mediante l'utilizzo di una pompa peristaltica Watson Marlow 120S che viene azionata manualmente.

3.1.4.2 Impianto automatico

L'impianto pilota progettato dall'azienda R.E.S. Italia (fig.) consentirà di automatizzare i cicli di adsorbimento/desorbimento permettendo di eseguirli in maniera più precisa e più rapida; infatti, con esso è stato possibile impostare i valori precisi delle portate con le quali far flussare le soluzioni in colonna attraverso la pompa gestita da remoto tramite il software *SBC_MicroBrowser*, al contrario di come viene fatto con l'impianto manuale, dove è necessario modificare i valori della velocità rotazionale del rotore della pompa peristaltica per ottenere una portata che verrà mediata con tutte quelle registrate nel corso della prova e che dovrà essere quanto più vicina a quella scelta in base all'EBCT.

Una immagine dell'impianto è riportata in Figura 17.

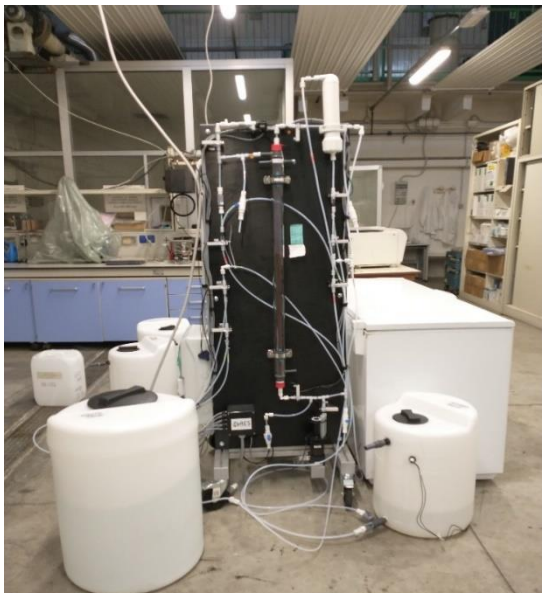

Figura 17: Colonna collegata all'impianto pilota automatizzato realizzato da R.E.S. Italia

Tale impianto consente anche una gestione distanza, in questo modo, è possibile non stoppare il processo ogni qualvolta l'orario lavorativo termina, ma di continuarlo fin quando si desidera.

L'impianto è caratterizzato da dodici elettrovalvole (EV), che vengono aperte/chiuse (P0 o P1) a seconda del processo da effettuare, collegate alle sei taniche di raccolta in polipropilene delle diverse soluzioni impiegate nei processi, come vediamo dal flowsheet d'impianto in Figura 18:

- T1: tanica che contiene la soluzione di acqua reflua municipale da trattare
- T2: tanica che contiene la soluzione di acqua municipale trattata
- T3: tanica che contiene la soluzione desorbente
- T4: tanica che contiene gli scarti del processo di desorbimento
- T5: tanica che contiene acqua DEMI per il lavaggio della colonna
- T6: tanica che contiene gli scarti dei processi di lavaggio

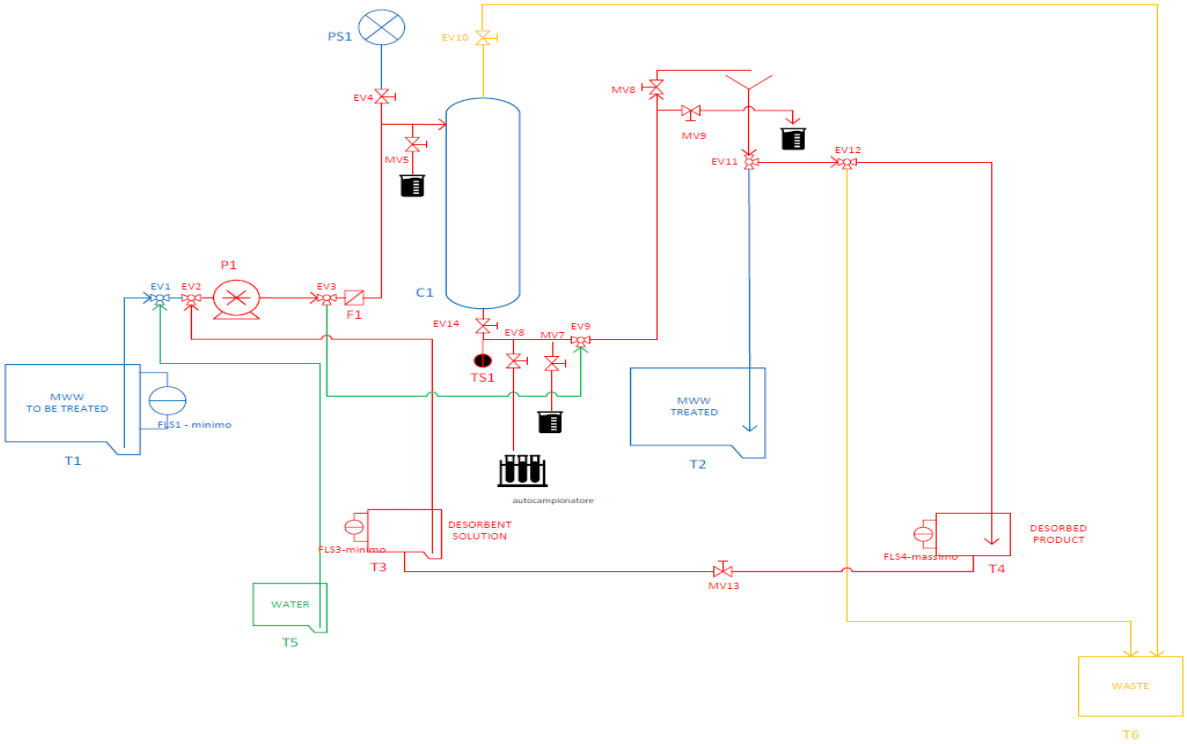

Figura 18: Schema impianto pilota visibile nella sezione "Impianto" del software SBC MicroBrowser

Nella figura dello schema dell'impianto sono visibili, oltre alle taniche e alle valvole, altri componenti fondamentali per la realizzazione del processo automatizzato: C1 fa riferimento alla colonna collegata all'impianto; le sigle FLS1 e FLS3 fanno riferimento ai livellostati relativi ai serbatoi T1 e T3, necessari per non far scendere la soluzione all'interno di essi sotto un livello soglia, mentre FLS4 è il livellostato di T4, utile per bloccare il processo di desorbimento qualora i livelli superino tale livello soglia; PS1 indica il sensore della pressione in colonna, mentre TS1 è riferito al sensore della temperatura; con M1 si indica, infine, l'autocampionatore collegato all'elettrovalvola EV8. L'icona raffigurante il triangolo bianco su sfondo verde rappresenta la pompa, che verrà indicata con la sigla P1.

All'interno del software *SBC_MicroBrowser* è presente un'interfaccia con tutte le possibili funzioni di cui si riporta un immagine in Figura 19: "Impianto" permette di visualizzare il processo in atto e tutte le linee in funzione; "Procedure" consente di attivare/disattivare tutti i processi in colonna; in "Grafici" è possibile visualizzare tutti i grafici relativi alle variabili di processo, specie temperatura e pressione; in "Manutenzione" sono presenti tutte le funzioni per la manutenzione ed il controllo di pompa, campionatore, sensori di temperatura e pressione ed elettrovalvole, compresi i relativi stati di allarme; in "Allarmi" è possibile visualizzare e gestire gli allarmi; infine, in "Sinottico" è possibile vedere i valori di riferimento per ciascuna procedura e lo stato generale dell'impianto.

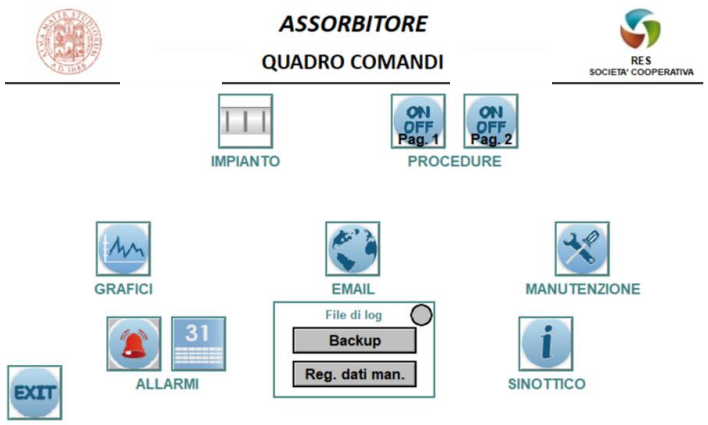

Figura 19: Quadro comandi dell'impianto pilota presente nell'applicazione SBC MicroBrowser utilizzato per la gestione dell'impianto

Attraverso il software si automatizzano tutti i processi necessari a eseguire un ciclo di adsorbimento/desorbimento, impostando durata del processo e portata della soluzione in ingresso nella colonna.

Attraverso la sezione "Procedure" è possibile eseguire i seguenti processi: Adsorbimento, Lavaggio con acqua, Desorbimento (spiazzamento), Desorbimento (flussaggio) e Lavaggio.

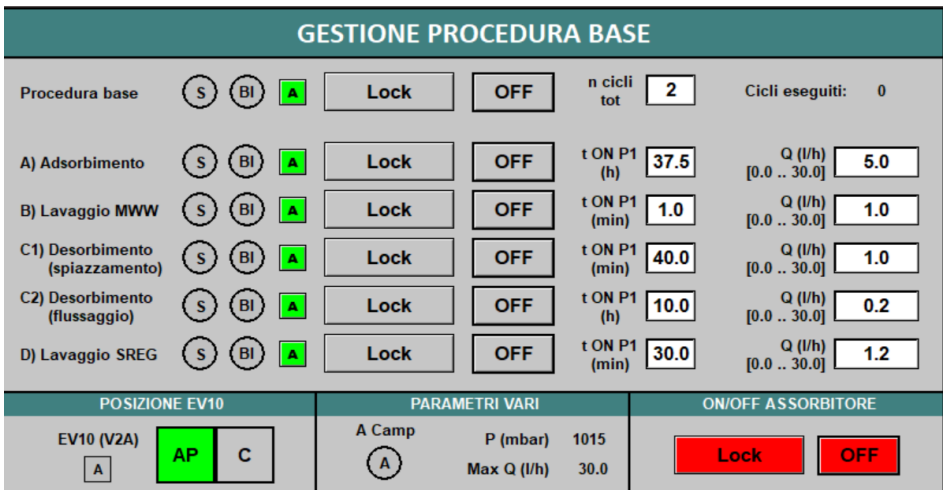

Figura 20: Interfaccia della sezione "Procedure" dell'applicazione SBC_MicroBrowser

Per completare l'insieme dei processi che compongono un ciclo di adsorbimento/desorbimento manca il test fluidodinamico che, tuttavia, è stato condotto connettendo l'uscita della colonna al misuratore multiparametro pHenomenal® MU 6100 L della VWR® International, collegato alla sonda di conducibilità *CO 11*.

In tutti questi processi è possibile settare sia la portata con la quale la pompa immette la soluzione in colonna e sia la sua durata; in alternativa, è possibile aprire o chiudere manualmente le valvole nella sezione "Manutenzione" per effettuare i processi di interesse.

L'utilizzo di questo tipo di impinto rappresenta il prossimo step nello scale-up di processo e rappresenta uno degli sviluppi futuri per questa ricerca.

Mi sono però occupata della ottimizzazione dei parametri di lavoro dell'impianto e della risoluzione di alcuni problemi che venivano riscontrati come una non congruenza tra la portata settata e la portata rilevata durante il processo.

3.2 Metodi

3.2.1 Sintesi del materiale

3.2.1.1 Sintesi LDH attraverso Coprecipitazione

Il metodo che è stato utilizzato per la sintesi del LDH utilizzato è quello della coprecipitazione. Il materiale scelto a seguito di test isotermici condotti su più materiali è una Piroaurite con un rapporto Mg:Fe 3:1.

La sintesi, riassunta schematicamente in Figura 21, è stata effettuata seguendo la seguente procedura:

- È stata preparata una soluzione contenente ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in rapporto 3:1 con una concentrazione 1 M.
- La soluzione contenente i metalli è stata sgocciolata attraverso un imbuto separatore all'interno di una soluzione contenente ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) con una concentrazione 1.2 M mantenuta sotto costante agitazione.
- La soluzione contenente il carbonato viene inoltre mantenuta ad una temperatura di 50°C e ad un pH compreso tra 10.45 e 10.55. Il pH viene mantenuto tale attraverso l'aggiunta di una soluzione 6M di NaOH.
- Il solido ottenuto poi per precipitazione ovvero $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16}CO_3 \cdot 4(H_2O)$ viene fatto riposare per 1h per poi essere filtrato mediante buchner e pompa a vuoto.
- Viene poi effettuato un lavaggio del solido mediante acqua distillata a 40°C in modo da portare all'evaporazione dei nitrati presenti all'interno della struttura.
- Il solido viene fatto seccare in stufa a 110°C per una notte, frantumato tramite mortaio e calcinato a 450°C per 5h tramite muffola.
- A questo punto l'ossido misto ottenuto viene pasticcato utilizzando una pressa Specac a 10 ton e successivamente pellettizato. Questo viene fatto in modo da dare al materiale una buona resistenza meccanica ed evitare lo spolverare del materiale una volta in colonna.
- Sono stati sintetizzati due tipi di ossido misto; in entrambi i casi la metodica utilizzata è la stessa, l'unica differenza tra i due materiali è il processo di calcinazione. Si è tentato di eliminare questo punto in modo da diminuire i consumi energetici per la sintesi del materiale.

Riporto nella Tabella 4 sottostante le quantità utilizzate per la sintesi dell'ossido misto $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16}CO_3 \cdot 4(H_2O)$ e uno schema di sintesi del materiale in Figura 21.

Tabella 4: tabella riassuntiva sintesi Piroaurite e Mg/Fe/O

Piroaurite e Mg/Fe/O sintesi					
Mg:Fe 3:1					
Soluzione contenente I metalli precursori					
	MW	Mol	Massa	Molarità	Volume H_2O
	g/mol	mol	g	M	mL
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.41	0.38	96.23	1	500.39
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$	403.99	0.13	50.54	1	500.39
Soluzione di Carbonato					
	MW	Mol	Massa	Molarità	Volume H_2O
	g/mol	mol	g	M	mL
$Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$	286.14	0.31	89.44	1.2	260.62
	MW		Molarità		
	g/mol		M		
NaOH	39.9		3		

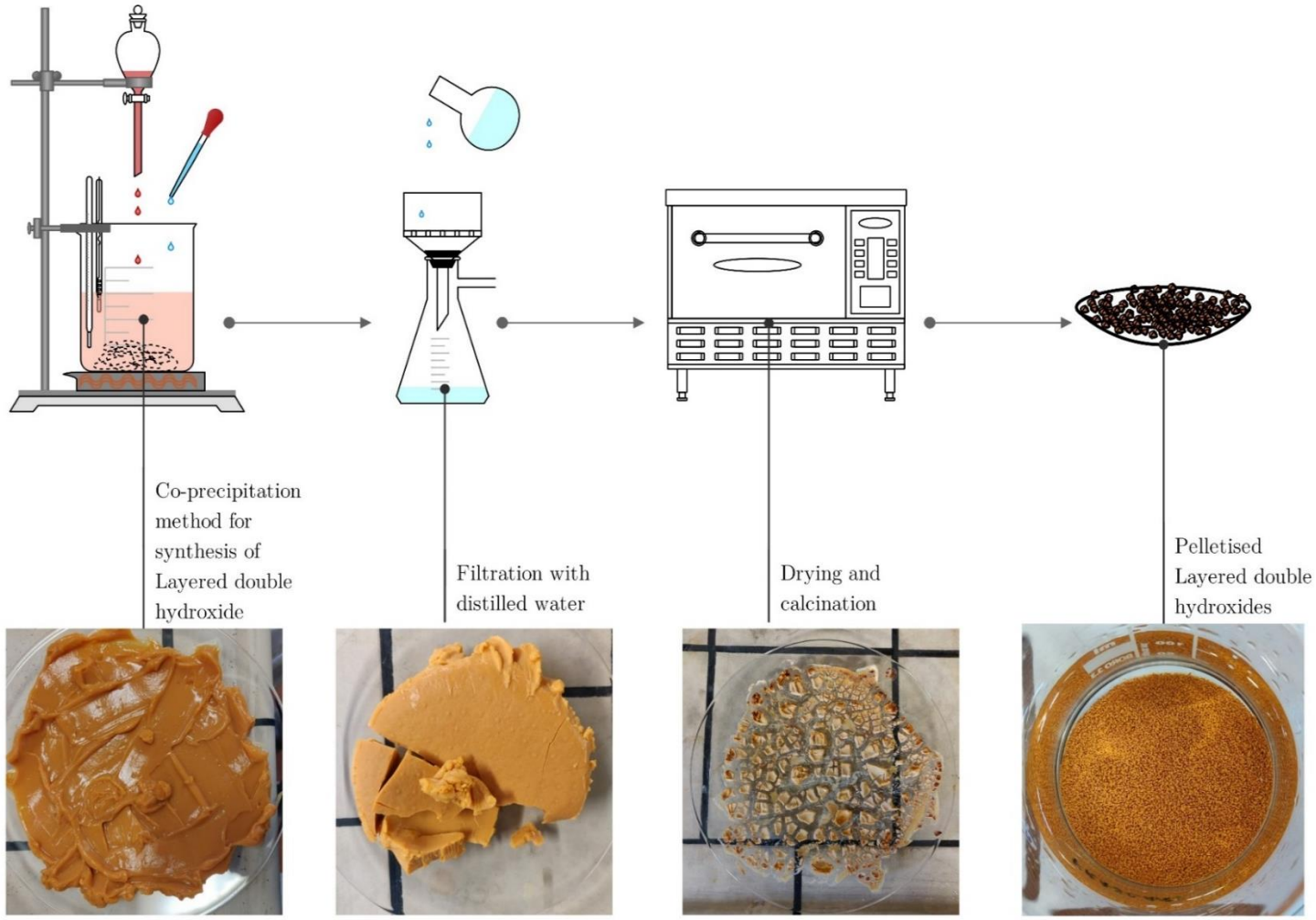

Figura 21: Schema riassuntivo di sintesi

3.2.2 Caratterizzazione resina

3.2.2.1 Rapporto Dry/Wet

In ogni esperimento è necessario conoscere il quantitativo in peso di resina utilizzato, così si sfrutta il rapporto *dry*/*wet* in cui si mette in relazione il peso della resina, cioè privo di acqua, e il peso della resina umido dopo che è stato messo in contatto con soluzione acquosa. Si misura ragionevolmente prima il peso della resina umida dopo averla filtrata tramite sistema *FilterSys*™ della Phenomenex (Torrance, CA, U.S.) collegato a una pompa a vuoto, utilizzando i filtri *Whatman*® grado 4, di porosità 25 μm: si inserisce la resina all'interno dell'imbuto collegato alla bottiglia in cui è applicato il vuoto e si lascia agire fin quando lo sgocciolamento d'acqua è terminato (di norma quando tra una goccia e l'altra passano più di dieci minuti). Una volta filtrato e pesato, il materiale è posto in forno a 105 °C per 24 ore e pesato nuovamente, ottenendo così il peso secco (*dry*) del materiale. A questo punto si calcola il rapporto *dry*/*wet*:

$$ratio\frac{dry}{wet}\left(\frac{g_{dry}}{g_{wet}}\right) = \frac{w_{dry}}{w_{wet}}$$

dove w_{wet} (g_{wet}) e w_{dry} (g_{dry}) sono rispettivamente il peso della resina in forma umida e il peso della resina essiccata.

Il contenuto d'acqua *w* è invece calcolato come segue:

$$(19)\ water\ retention\ (\%) = \frac{w_{wet} - w_{dry}}{w_{wet}} \cdot 100$$

3.2.2.2 Capacità totale

La capacità di adsorbimento viene espressa in meq/L di resina o in meq/g_resina, in modo da rappresentare il numero di siti di scambio ionico all'interno della resina ovvero la quantità teorica di ioni che la resina può legare. Per determinare la capacità totale vengono eseguiti i seguenti passaggi:

1. Viene utilizzata una colonna di laboratorio di laboratorio delle dimensioni di 40 cm in lunghezza e 1.3 cm di diametro interno. La colonna viene poi impaccata fino ad un 'altezza di circa 20 cm con la resina in analisi (seguendo la procedura generale di impaccamento) e

viene successivamente eseguito un backwashing della resina in modo da eliminare eventuali cammini preferenziali creati durante l'impaccamento della colonna.

2. Viene poi eseguito un condizionamento della colonna con NaOH 0.5 M. La portata scelta per immettere la soluzione in colonna è 4 BV/h dove BV sta ad indicare il volume del letto di resina impaccata (bed volume);
3. Lavaggio: Con la stessa portata vengono flussati 2-3 BV di acqua deionizzata, in modo da eliminare la soluzione di NaOH residua in colonna;
4. Ciclo di esaurimento: Mantenendo costante la portata a 4 BV/h si fa flussare una soluzione 1.0 N di PO_4^{2-} Che sostituirà all'interno della resina gli ioni OH- al momento presenti. Si analizzano le concentrazioni di OH- desorbito nei campioni collezionati dall'outlet ogni intervallo di tempo;
5. Lavaggio: Si effettua un secondo ciclo di risciacquo con acqua DI (punto 3);
6. Rigenerazione: In questo step viene fatto flussare una soluzione 0,5 N di NaOH in modo da spiazzare gli ioni PO_4^{2-} presenti in colonna con gli ioni OH^-. La concentrazione di ioni PO_4^{2-} presente nella soluzione di raccolta, divisa sempre in 3 o 4 frazioni, viene poi analizzata attraverso Cromatografia Ionica, questo step di rigenerazione è appunto presente in quanto non abbiamo la possibilità di analizzare in cromatografia ionica la concentrazione di OH^-.
7. La quantità di PO_4^{2-} desorbito viene poi calcolata usando la formula:

$$(20)\ \mathrm{PO_4^{2-}}\ \text{exchange capacity}\ \left({}^{\mathrm{meq}}/_{\mathrm{g_{dry}}}\right) = \frac{\mathrm{PO_4^{2-}}\,\text{desorbed}}{dry\ weight}$$

3.2.2.3 Bulk density

La Bulk density rappresenta la massa di solido in bulk che occupa un'unità di volume del letto, incluso il volume presente fra particelle. È stata determinata come segue:

- Una Colonna come quella riportata in sezione 3.1.4 viene pesata, compresa di: parte finale, filtro e riempita d'acqua ($w_{colonna}$ vuota)
- Viene creato uno slurry in DI, la resina viene poi filtrata e pesata nella sua forma wet ($w_{wet\ iniziale}$)

- Viene ricreato uno slurry e riempita la colonna fino all'altezza del letto selezionata (resina $_{\text{altezza letto}}$)
- La restante resina viene rifiltrata e pesata ($w_{\text{wet final}}$). La quantità di resina caricata in colonna è calcolata come:

$$(21)\ w_{\text{wet}_{\text{caricata}}} = w_{\text{wet iniziale}} - w_{\text{wet}_{\text{finale}}}$$

- Il volume occupato dalla resina in colonna è calcolato come:

$$(22)\ \text{Volume}_{\text{resina}} = \text{resina}_{\text{altezza letto}} \cdot \text{colonna}a_{\text{cross}_{\text{section}}}$$

- La densità di bulk è data dal rapporto tra massa di resina wet caricata in colonna e volume di resina

$$(23)\ \text{Bulk density} = \frac{w_{\text{wet caricata}}}{\text{Volume}_{\text{resina}}}$$

Un'altro importante parametro è la porosità della resina, indica la frazione di volume vuota all'interno del materiale. La porosità è data dal rapporto tra il volume d'acqua e di resina.

$$(24)\ \text{Porosità} = \frac{\text{volume}_{\text{acqua}}}{\text{volume}_{\text{resina}}}$$

- L'acqua in colonna scaricata dalla coda fino all'inizio del letto di resina. La colonna viene ripesata ottenendo $w_{\text{colonna\&resina}}$. $w_{\text{letto resina}}$ è la differenza tra il peso della colonna contenente resina e il peso della colonna vuota.

$$(25)\ w_{\text{letto di resina}} = w_{\text{colonna \& resina}} - w_{\text{empty column}}$$

- Il volume d'acqua è ottenuto sottraendo il peso della resina wet caricata in colonna dal peso della resina nel letto:

$$(26)\ \text{Volume}_{\text{acqua}} = w_{\text{resina nel letto}} - w_{\text{wet caricata}}$$

3.2.4 Test in batch

Il test in batch è utile per stimare due parametri fondamentali per il processo di scambio ionico: la capacità adsorbente e la selettività verso lo ione che si vuole recuperare (in questo caso, fosfato PO_4^{2-}). Per calcolarli è necessario che il tempo di contatto fra il materiale e la soluzione contenente lo ione da recuperare sia sufficiente per raggiungere l'equilibrio fra la concentrazione del soluto in fase liquida e la concentrazione del soluto in fase solida, adsorbita alla resina. Per questo è importante effettuare dei test cinetici volti a stabilire le condizioni operative ideali per la realizzazione delle isoterme di adsorbimento. Nel nostro caso i test cinetici non sono stati eseguiti in quanto si è considerato un tempo massimo di scambio di 24h a seguito di una ricerca bibliografica che indicava il tempo massimo compreso tra le 2 e le 4h [30].

3.2.4.1 Isoterme di Adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento sono delle curve che si ottengono mettendo in relazione la concentrazione di un certo soluto (in questo caso $PO_4^{2-)}$ in soluzione e la concentrazione del soluto adsorbito dalla resina. Per la realizzazione dell'isoterma sono state preparate soluzioni con concentrazioni crescenti di PO_4^{2-} e in ciascuna bottiglia è stata inserita la stessa concentrazione di resina, mettendola in contatto con la soluzione per un tempo, stimato attraverso i test cinetici, sufficiente a raggiungere l'equilibrio.

L'obiettivo finale delle isoterme di adsorbimento è quello di stimare la capacità adsorbente del materiale, la quale è dipendente dalla concentrazione di soluto in fase liquida e dalla temperatura; quest'ultima deve infatti rimanere costante lungo la durata dell'esperimento e dev'essere la stessa per tutte le soluzioni analizzate, da questo il nome "isoterme di adsorbimento". Per ottenere l'isoterma di adsorbimento bisogna seguire i seguenti passaggi:

1. Effettuare un pretrattamento della resina nel caso esso sia necessario;
2. preparazione delle soluzioni da mettere in contatto con la resina: è stata utilizzata l'acqua municipale addizionata con i sali K_2HPO_4 KH_2PO_4 così da ottenere le varie concentrazioni di fosfato in soluzione. Per minimizzare l'errore nella pesata del sale, è stata preparata una soluzione di partenza ad elevata concentrazione fosfato che è stata poi diluita per raggiungere le concentrazioni prefissate all'interno di ciascuna bottiglia;

3. filtraggio della resina tramite il sistema *FilterSys*™, connesso a una pompa a vuoto: i filtri utilizzati sono i *Whatman*® di grado 4 con porosità 25 μm e il sistema viene tenuto in funzione per 10 minuti a partire dalla fine dello sgocciolamento;
4. al termine della filtrazione la resina è in forma *wet* e viene pesata;
5. all'interno di ogni bottiglia da 125 mL vengono inseriti 50 mL di soluzione e 1 g_{dry}/L di resina. Per ciascuna concentrazione di soluto in fase liquida vengono realizzate tre bottiglie, in modo da ridurre l'errore statistico nella misura della concentrazione degli ioni;
6. una volta che tutte le soluzioni sono state preparate, esse si mettono all'interno di un agitatore a scuotimento orbitale termostatato (160 rpm, 22°C) per il tempo, determinato con i test cinetici, necessario a far raggiungere l'equilibrio tra la concentrazione di soluto in fase liquida e la concentrazione di soluto adsorbito dalla resina, non essendo stati effettuati test cinetici come già spiegato si è considerata una tempistica di 24h;
7. terminata l'agitazione si collezionano 15 mL di campione da ciascuna bottiglia che sono analizzati dal cromatografo ionico *Dionex Integrion HPIC System*, così da determinare la concentrazione di fosfato. Ogni punto dell'isoterma è rappresentato da una media delle concentrazioni ottenute dalle tre soluzioni aventi la stessa concentrazione. Viene misurato anche il pH della soluzione finale per verificare il cambiamento di pH e quindi l'avvenuto scambio.

L'intervallo di concentrazioni considerato per la realizzazione dell'isoterma, la concentrazione di resina, la temperatura e la velocità di rotazione dell'agitatore considerati per l'esperimento sono riportati in tabella 5:

Tabella 5: Condizioni sperimentali per la realizzazione delle isoterme di adsorbimento.

Intervallo di concentrazioni (mgP/L)	***Intervallo di concentrazioni all'equilibrio (mgP/L)***	***Concentrazione Resina (gdry/L)***	***Temperatura (°C)***	***Velocità di rotazione agitatore (rpm)***
1	0.5	1.00	22	160
6	3			
11	5.5			
16	6			

21	10.5			
26	13			
31	15.5			
36	18			
41	22			

Come soluzione di partenza è stata utilizzata l'acqua denominata come HERA ed una soluzione acquosa sintetica realizzata a partire da acqua deionizzata (DI) in cui è stata sciolta una quantità precisa di K_2HPO_4 (Tab 6), per raggiungere la concentrazione di fosfato desiderata; quest'ultima soluzione è stata ideata per verificare se la presenza di ioni naturalmente presenti nell'acqua di partenza possano interferire risultando in un effetto matrice.

Tabella 6: Valori per la preparazione della soluzione stock.

Stock Solution		
V	0.5	L
Concentrazione finale P	1.5	g P-PO4/L
Concentrazione finale di PO4	4.59	g PO4/L
K2HPO4 pesato	3.59	g K2HPO4
KH2PO4 pesato	0.49	g KH2PO4
exp mol K2HPO4	0.0206	mol
exp mol KH2PO4	0.0035	mol
exp conc P nella soluzione finale	1493.8	mg P-PO4/L

Una volta ottenuta la soluzione di partenza essa è stata addizionata a dell'acqua municipale HERA in modo da ottenere la concentrazione voluta per ciascun punto dell'isoterma come riportato in Tabella 7

Tabella 7: Tabella riassuntiva per la creazione delle soluzioni utilizzate nei test isotermici.

Punto	***Concentrazione all'equilibrio***	***Concentrazione iniziale***	***V Tot***	***V Stock solution***	***V MWW***
-	mgP/L	mgP/L	mL	mL	mL
1	0.5	1	250	0.03	249.97
2	3	6	250	0.87	249.13
3	5.5	11	250	1.71	248.29
4	8	16	250	2.54	247.46
5	10.5	21	250	3.38	246.62
6	13	26	250	4.22	245.78
7	15.5	31	250	5.05	244.95
8	13	36	250	5.89	244.11
9	20.5	41	250	6.73	243.27

È stata inoltre eseguita per la scelta del materiale l'analisi di test isotermici a singolo punto, nello specifico le concentrazioni utilizzate per la soluzione utilizzata nelle isoterme a singolo punto sono riportate nella seguente Tabella 8 con acqua UNIVPM.

Tabella 8: Tabella riassuntiva per la realizzazione delle isoterme per la valutazione dei materiali

	Stock solution 100 mgP/L		**Stock solution 7mgP/L**	
V	1	L	1	L
Concentrazione finale P	100	mg P-PO4/L	7	mg P-PO4/L
Concentrazione finale di PO4	307	mg PO4/L	21	mg PO4/L
K2HPO4 pesato	0.4936	g K2HPO4	0,0415	g K2HPO4
KH2PO4 pesato	0.0486	g KH2PO4	0,0041	g KH2PO4
exp mol K2HPO4	0.00283	mol	0,00023	mol
exp mol KH2PO4	0.00036	mol	$1.9*10^{-5}$	mol
exp conc P nella soluzione finale	120.99	mg P-PO4/L	8,4	mg P-PO4/L

I materiali sono poi stati messi in contatto con i mari materiali testati per 24h sotto agitazione 160 rpm e a 22'C mettendo in contatto 0,2 g di ciascun materiale con 50 ml di soluzione. Per ogni materiale sono state eseguite le prove in triplicato sia a 100mgP/L che a 7mgP/L.

Per l'analisi delle curve delle isoterme sono stati utilizzati due modelli con i quali interpolare i dati sperimentali: il modello Langmuir e il modello Freundlich.

- *Modello Langmuir*

Uno dei primi modelli ideati per la descrizione dell'adsorbimento di molecole su una superfice fu proposto nel 1918 dal chimico e fisico statunitense Irving Langmuir. Alla base del suo modello ci sono le seguenti ipotesi:

1. i siti attivi della resina in grado di adsorbire sono in numero limitato e possiedono tutti la stessa energia, quindi esiste la stessa probabilità che una molecola di soluto leghi un sito piuttosto che un altro;
2. il legame tra sito attivo della resina e il soluto è reversibile, ma forte a tal punto che una molecola non possa essere spiazzata da un'altra;
3. una volta che un sito ha adsorbito una molecola di soluto non è in grado di legarne altre;
4. le molecole che si adsorbiranno sulla resina non hanno alcun tipo di interazione fra loro.

Il modello in forma non lineare è espresso dall'equazione:

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

dove

- $C_{S,eq,i}$ ($g_i/g_{dryresin}$) e $C_{L,eq,i}$ (g_i/L) sono rispettivamente la quantità di soluto *i* adsorbito per unità di massa di resina adsorbente e la concentrazione del soluto *i* in soluzione all'equilibrio;
- $C_{S,i}^{\infty}$ ($g_i/g_{dryresin}$) è la massima quantità di soluto adsorbito per unità di massa adsorbente e corrisponde ad un completo adsorbimento monostrato della superficie (tutti i siti attivi risultano saturati);

- $K_{eq,i}$ (L/g_i) è la costante di equilibrio relativa all'affinità tra siti attivi e il componente *i*.

A basse concentrazioni di soluto in fase liquida, il modello mostra un andamento lineare, ma man mano che la concentrazione aumenta la quantità di componente adsorbito sul materiale tende ad un valore asintotico. Generalmente, quando il materiale ha buone capacità adsorbenti il valore di $C_{S,i}^{\infty}$ è elevato e il tratto iniziale della curva è ripido, quindi anche $K_{eq,i}$ è elevata.

Il modello è tuttavia una semplificazione del fenomeno di adsorbimento visto che quasi la totalità delle superfici non sono omogenee e presentano eterogeneità energetiche tra i propri siti attivi [58]. Per la descrizione dell'adsorbimento su superfici eterogenee risulta più efficiente il modello proposto da Freundlich.

- *Modello Freundlich*

Il modello descrive l'equilibrio di adsorbimento per materiali di superficie eterogenea con una distribuzione non uniforme dei siti attivi [59]. Si tratta di un modello empirico utilizzato come curva interpolante dei dati sperimentali, visto che non si basa su alcun principio fisico.

È descritto dalla seguente relazione:

$$(28)\ C_{S,eq,i}=k_{F,i}\cdot C_{L,eq,i}^{1/ni}$$

dove $C_{S,eq,i}$ ($g_i/g_{dryresin}$) e $C_{L,eq,i}$ (g_i/L) sono le stesse concentrazioni descritte nel modello di Langmuir, mentre $k_{F,i}$ ($mg^{1-1/n}\,L^{1/n}\,g_{dryresin}^{-1}$) è la capacità di adsorbimento del modello Freundlich e $1/n_i$ (−) è indicata come intensità di adsorbimento del modello Freundlich. A seconda del valore di n_i varia l'andamento della curva: se $n_i > 1$ la concavità della curva sarà verso l'alto, per n = 1 sarà una retta con pendenza $k_{F,i}$, mentre per $n_i < 1$ la concavità sarà verso il basso, come nel caso dell'isoterma di Langmuir.

- *Modello di scambio ionico*

Questo modello descrive correttamente il comportamento del materiale quando non c'è competizione ionica, per cui è applicabile alle isoterme preparate con acqua sintetica. Si compone di quattro equazioni: due relative al bilancio di materia degli ioni, una relativa al bilancio di materia nei siti attivi della resina ed una è relativa alla costante di equilibrio fra gli ioni.

$$(29)\begin{cases} V_L \cdot C_{L,A0} + W_S \cdot C_{S,A0} = V_L \cdot C_{L,A} + W_S \cdot C_{S,A} \\ V_L \cdot C_{L,B0} + W_S \cdot C_{S,B0} = V_L \cdot C_{L,B} + W_S \cdot C_{S,B} \end{cases} \text{Bilancio di materia ioni}$$

$$\begin{cases} C_{S,A} = q - C_{S,B} \\ K_{eq} = \frac{C_{S,B}}{C_{L,B}} \cdot \frac{C_{L,A}}{C_{S,A}} \end{cases} \text{Bilancio siti attivi}$$

dove $C_{L,A}$ e $C_{L,B}$ (meq/L) sono le concentrazioni nella fase liquida rispettivamente dello ione A e dello ione B, tra i quali avviene lo scambio, mentre $C_{S,A}$ e $C_{S,B}$ (meq/$g_{dryresin}$) sono le concentrazioni degli stessi ioni ma adsorbiti alla resina; il pedice 0 sta a indicare la situazione iniziale altrimenti, se assente, si fa riferimento all'equilibrio. V_L (L) è il volume di liquido e W_S ($g_{dryresin}$) la massa di resina in forma *dry*, entrambi utilizzati per la prova in batch. Il parametro q (meq/$g_{dryresin}$) è la capacità adsorbente del materiale e K_{eq} è la costante di equilibrio di scambio ionico tra gli ioni A e B. Per realizzare una simulazione dell'equilibrio, si sviluppa un'equazione del secondo ordine per il calcolo di $C_{S,B}$ (considerando B come lo ione di interesse) a partire da un range di concentrazioni $C_{L,B0}$. Si considerano note Q e K_{eq} e si assume che all'inizio del test lo ione A sia assente in soluzione ($C_{L,A0} = 0$) e che non ci siano ioni B adsorbiti alla resina ($C_{S,B0} = 0$). A partire da concentrazioni sperimentali di $C_{L,B}$, l'equazione utilizzata per il calcolo di $C_{S,B}$ è la seguente:

$$(30)\ C_{S,B} = \frac{K_{eq} \cdot C_{L,B} \cdot Q}{C_{L,B0} - C_{L,B} + K_{eq} \cdot C_{L,B}}$$

Una volta descritti e applicati questi modelli alla condizione sperimentale, la scelta del modello che meglio descrive i dati della sperimentazione è stata dettata dal calcolo del coefficiente statistico R^2, calcolato sia nella sua versione tradizionale, sia nella forma in cui si tiene conto del numero dei parametri del modello.

$$(31)\ R^2 = 1 - \frac{\sum\left(q_{e,exp} - q_{e,calc}\right)^2}{\sum\left(q_{e,exp} - q_{e,mean}\right)^2}$$

$$(32)\ R^{2*} = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(C_{S,eq,i} - C_{S,eq,calc,i}\right)^2}{N-P-1}\right) \Bigg/ \left(\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(C_{S,eq,i} - C_{S,eq,m}\right)^2}{N-1}\right)$$

3.2.5 Test in continuo

Una volta effettuati i test in batch necessari per valutare le prestazioni del materiale passiamo ad un'analisi in continuo su piccola scala in colonna, impaccata ovviamente con il materiale precedentemente testato in batch. I test effettuati in continuo sono diversi:

- Test fluidodinamici
- Test di adsorbimento
- Test di desorbimento

Ed in ordine i processi effettuati per effettuare un'analisi in continuo completa sono:

3.2.5.1 Impaccamento della colonna

L'impaccamento della colonna è un passaggio necessario per formare un letto adsorbente in grado di legare quanto più fosfato possibile e per consentire alla soluzione in colonna di evitare percorsi preferenziali lungo il suo cammino verso l'uscita della colonna.

Prima di inserire la resina in colonna bisogna fare in modo che l'uscita della colonna non faccia fuoriuscire il materiale né consenta l'ingresso di aria in colonna, per cui si procede con il rivestimento della parte terminale con un nastro in politetrafluoroetilene (PTFE), commercialmente noto come Teflon. Per evitare la fuoriuscita di resina durante il processo si inseriscono un filtro metallico aderente al tappo inferiore e, una volta che quest'ultimo è chiuso, si procede con l'inserimento di sabbia di quarzo all'interno della colonna: viene inserita la massa di sabbia di quarzo necessaria per fungere da filtro per ciò che uscirà dalla colonna. La quantità di questi due elementi deve ricoprire tutta la parte terminale in PVC della colonna.

A questo punto con l'ausilio di una pipetta Pasteur si aggiunge acqua deionizzata raggiungendo un'altezza di 3/4 cm al di sopra del filtro; è importante che questa operazione venga effettuata rilasciando l'acqua DI dalla pipetta molto lentamente, così da non danneggiare l'interfaccia del filtro, e favorendo la fuoriuscita di bolle d'aria che si sono potute creare durante l'inserimento del filtro. Dopo aver ricoperto il filtro, si aggiunge altra acqua DI fino ad arrivare a metà colonna per poi aggiungere la resina: è importante che la resina venga inserita in forma *wet*, quindi sospesa in

soluzione con acqua DI. Infatti, dopo aver caratterizzato la resina con test in batch, essa viene idratata e filtrata con sistema *FilterSys*^{TM} per essere poi pesata in forma *wet*. La resina viene quindi messa in soluzione con acqua DI e aggiunta in colonna. Se la resina fosse messa in forma essiccata la pressione di rigonfiamento delle particelle di resina che si verrebbe a formare quando l'acqua entrerebbe in contatto con la resina potrebbe anche causare la rottura della colonna. La resina ad ogni modo va aggiunta progressivamente, talvolta drenando l'acqua in eccesso aprendo l'outlet della colonna, facendo però attenzione a non far scendere il livello dell'acqua al di sotto di quello della resina, la quale dev'essere sempre bagnata. La resina viene aggiunta fino a quando non si raggiunge l'altezza del letto desiderata. Sotto indicazione dell'azienda *DOW Chemical*, la colonna non è stata riempita per più del 60% per evitare la fuoriuscita della resina durante le operazioni di backwash in cui il letto può avere un'espansione anche del 50% considerando che il flusso va dal basso verso l'alto. La colonna utilizzata durante la sperimentazione è alta 40 cm; quindi, è stato deciso di raggiungere un'altezza di circa 20 cm per il letto della resina.

Una volta che tutta la resina è stata inserita in colonna sono stati collegati i tubi di ingresso e di uscita ad essa rispettivamente all'Inlet e all'outlet della colonna, facendo attenzione che non ci sia passaggio d'acqua ed aria all'inizio e alla fine dei tubi; per evitare ciò la connessione dei tubi è stata fissata con Teflon, in modo da garantire un perfetto isolamento dall'esterno.

La colonna, tramite i tubi in PVC, è collegata ad una pompa peristaltica che ha garantito l'ingresso in colonna con una portata ben precisa dettata dal numero di *rpm* settata sulla pompa stessa, cercando di mantenerla quanto più costante possibile.

3.2.5.2 Backwash

Il backwash è un processo effettuato per rimuovere bolle d'aria che potrebbero formarsi durante l'impaccamento della colonna, oltre che per consentire una corretta distribuzione delle particelle della resina: le particelle della resina con diametro maggiore andranno ad occupare il fondo della colonna, mentre quelle più fini occuperanno via via la porzione più superficiale del letto.

Il test viene condotto dopo il test di desorbimento, facendo flussare acqua deionizzata in contro corrente inizialmente a basse portate per poi aumentare gradualmente la portata ad intervalli di tempo ben precisi fino a quando tutte le particelle hanno raggiunto un grado di mobilità e il letto, di conseguenza, si espanso significativamente almeno di ¾ rispetto l'altezza del letto iniziale.

Quando si è raggiunta tale condizione il test si può considerare terminato e si interrompe il flusso chiudendo la pompa e lasciando che il letto si ricompatti naturalmente sotto l'azione della forza di gravità. Terminata la sedimentazione, viene fatta flussare acqua deionizzata questa volta in equi corrente in modo da compattare il letto rendendo quindi la sua altezza stabile durante il test. Annotiamo quindi l'altezza ottenuta a seguito di questo passaggio.

3.2.5.3 Test fluidodinamico

Il test fluidodinamico è utile per saggiare la bontà dell'impaccamento della colonna ed è performato facendo fluire una soluzione con una certa conducibilità dall'alto verso il basso, a tal proposito si stimano la porosità del letto della resina, la velocità interstiziale del fluido e il tempo di permanenza idraulico (HRT, *hydraulic retention time*). Questo test si effettua prima di un test di breakthrough (BT), ma è importante anche effettuarlo tra due BT per registrare variazioni nell'integrità del letto. I parametri sono stimati a partire dall'analisi della curva di distribuzione del HRT proposta da Levenspiel [58]. La soluzione che si fa fluire in colonna deve necessariamente non essere in grado di legare i siti attivi della resina, in modo da non intaccare né i valori dei parametri di interesse né i futuri processi di adsorbimento.

Il test fluidodinamico è composto da due processi, l'UP test e il DOWN test: nel primo si fa fluire una soluzione (*tracing solution*) ad alta conducibilità all'interno della colonna nel nostro caso NaOH 2% w/v, nella quale è presente una soluzione a bassa conducibilità (nella nostra sperimentazione la soluzione a bassa conducibilità è sempre stata acqua demineralizzata), mentre nel DOWN test si fa l'opposto, quindi si fa fluire una soluzione a bassa conducibilità all'interno della colonna dove è presente una soluzione ad alta conducibilità. La misura della conducibilità elettrica viene fatta attraverso la sonda di conducibilità *VWR CO11* (Pennsylvania, USA) collegata con l'outlet della colonna. La sonda è collegata attraverso una connessione USB ad un computer e grazie ad un'estensione di Microsoft Excel è possibile creare un foglio di calcolo in cui è registrata la conducibilità (ogni 5 secondi) e la temperatura durante l'intero processo. Il test si può ritenere concluso quando il valore di conducibilità registrato sarà pari al valore di conducibilità della soluzione ad alta conducibilità (UP test) e al valore di conducibilità della soluzione a bassa conducibilità (DOWN test): per questo è fondamentale registrare la conducibilità della soluzione tracciante e della soluzione in colonna prima dell'inizio del test, così da capire quando si può considerare il test concluso.

Per valutare lo stato del letto viene condotto un test fluidodinamico alla fine di ogni ciclo di adsorbimento/desorbimento. Dopo aver effettuato il backwash, descritto nel paragrafo 3.2.5.2, si svuota la colonna aprendo la valvola d'uscita finché l'acqua non raggiunge 1-2 cm dalla superfice della resina e si riempie con la soluzione tracciante ad alta conducibilità per effettuare il test UP: una volta che la colonna è stata completamente riempita con soluzione tracciante si accende la pompa e, contemporaneamente, si apre l'outlet della colonna. La sonda, come detto, registra i valori di conducibilità ricevendo all'interno della camera in cui è alloggiato l'elettrodo la soluzione in uscita della colonna. L'analisi della conducibilità nel tempo permette di ricavare la curva C, che si ottiene monitorando nel tempo i valori di conducibilità: nel caso di un UP Test, come riportato in Figura 22, si assiste ad un incremento della conducibilità fino al valore di conducibilità della *tracing solution* di partenza, a cui la curva tenderà asintoticamente; al contrario nel DOWN test si assiste ad un decremento della conducibilità fino al valore di CD della *tracing solution*.

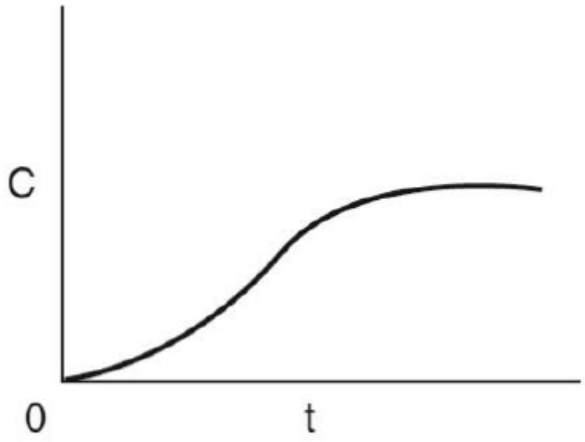

Figura 22: Curva C riferita ad un UP test, ottenuta seguendo la variazione della conducibilità nel tempo

Dai dati di conducibilità ottenuti dal test fluidodinamico si ricava la curva E e la curva F:

- *Curva F*

La curva F si ottiene seguendo nel tempo il rapporto fra la conducibilità elettrica al tempo *t* e la conducibilità iniziale.

Nel caso di un DOWN test si assiste ad un aumento sigmoidale della conducibilità che asintoticamente tenderà ad 1; al contrario nell'UP test si assiste ad una riduzione della conducibilità sempre con andamento sigmoidale.

$$(33)\ F(t) = \frac{C(t)_{out}}{C_0}$$

- *Curva E*

La curva E, chiamata anche "curva di distribuzione del tempo di residenza", mette in relazione il rapporto della media a tre punti della derivata puntuale relativa ai valori della conducibilità nel tempo con la somma di tutte le medie a tre punti delle derivate puntuali ottenute durante l'analisi. Ciascun valore ottenuto si inserisce in un grafico rispetto al tempo, che restituirà la curva di cui è riportato l'andamento in Figura 23.

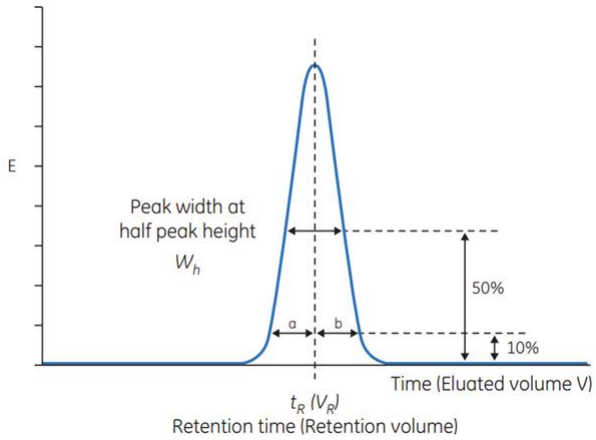

Figura 23: Curva E con relativi parametri ad essa associati

Dalla curva E si possono estrapolare dei parametri importanti per la descrizione delle caratteristiche fluidodinamiche della colonna; il più importante di essi è il tempo di ritenzione idraulica, HRT, indicato anche con la lettera greca tau (τ) ricavato dalla seguente relazione:

$$(34)\ HRT = \tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t)dt$$

Il secondo parametro importante è la porosità del materiale in colonna, indicato con ε, ricavato a partire dal rapporto in percentuale tra il volume totale presente in colonna e il volume occupato dal letto impaccato (BV):

$$(35)\ \ \varepsilon = \frac{V_{liquido}}{BV} \cdot 100 = \frac{Q \cdot HRT}{BV} \cdot 100\ (\%)$$

Il volume totale di liquido presente in colonna è ricavabile moltiplicando il valore del tempo idraulico di ritenzione per la portata con la quale la soluzione entra in colonna.

Di grande importanza è anche la velocità con la quale la soluzione attraversa la colonna, definita come velocità interstiziale. Essa si ottiene dalla relazione:

$$(36)\ v_{interstiziale} = \frac{v_{superficiale}}{\varepsilon} = \frac{Q}{A_{letto}\cdot \varepsilon} \quad (m/h)$$

dove A_{letto} (cm^2) è la superficie trasversale del letto di resina. Oltre ai parametri già citati, ne esistono degli altri relativi alla curva E che completano la descrizione delle condizioni fluidodinamiche in colonna. Tra questi è importante citare l'HETP, *height equivalent to a theoretical plate*, parametro proposto nel 1941 da Martin e Synge [59]: secondo la loro teoria dei piatti teorici, la colonna è suddivisibile in un numero finito di piatti, la cui altezza (HETP) e il cui numero (N) sono utili per descrivere l'efficienza della colonna.

$$(37)\ N = 5.54\left(\frac{t_R}{W_h}\right)^2$$

$$(38)\ HETP = \frac{h_{bed}}{N}$$

dove t_R (min) corrisponde all'HRT calcolato precedentemente, W_h è la larghezza del picco in corrispondenza della sua metà (figura 3.6) e h_{bed} (mm) è l'altezza del letto occupato dalla resina. Più è alto il numero dei piatti teorici più il picco è risoluto.

L'analisi del picco relativo alla curva E permette di ricavare parametri che permettono di valutare la bontà dell'analisi fluidodinamica. Tra questi c'è l'altezza ridotta del piatto teorica (*h*), una misura del potere di risoluzione della colonna descritta della seguente relazione:

$$(39)\ h = \frac{HETP}{d_p}$$

dove d_p è la dimensione media delle particelle di resina presenti in colonna.

Infine, il fattore di simmetria del picco A_s è possibile ricavarlo da due valori *a* e *b*, ottenibili a partire dal 10% dell'altezza del picco, come si vede nella figura 23.

$$(40) A_s = {}^{b}/_{a}$$

In un processo ideale la curva dovrebbe presentare un picco simile ad una curva gaussiana, con un fattore di simmetria pari a 1; per avere una colonna efficiente $h \leq 3$ e il fattore di simmetria dev'essere compreso tra $0.8 < A_s < 1.8$. In particolare, un picco asimmetrico, con $A_s > 1.8$, rivela come il soluto non fuoriesca correttamente dalla colonna, magari a causa di un non corretto impaccamento o della presenza di bolle d'aria. Per quanto riguarda invece l'altezza ridotta del piatto teorico h, durante la sperimentazione si sono raggiunti valori maggiori di 3 a causa delle alte velocità interstiziali raggiunte. Infatti, man mano che aumenta la velocità interstiziale si ha una perdita di risoluzione del picco, con un conseguente aumento dell'altezza ridotta del piatto teorico e una riduzione del fattore di asimmetria come riportato in figura 24.

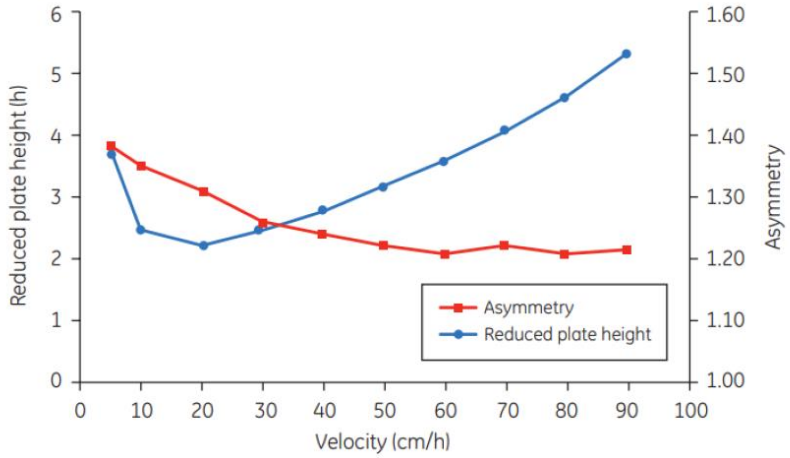

Figura 24: Variazione dei parametri h e As in funzione della velocità superficiale della soluzione nel letto impaccato

Come già riportato in precedenza, il test fluidodinamico si effettua solitamente dopo il desorbimento, ma talvolta anche all'inizio dei test di breakthrough una volta effettuato il backwash. Sulla colonna vergine si esegue un test completo, UP e DOWN, per la caratterizzazione del letto.

3.2.5.4 Test di adsorbimento

La colonna utilizzata in queste procedure è una colonna alta 40 cm e con un diametro di 1.3 cm, la quale viene descritta nel paragrafo relativo alla strumentazione.

La procedura utilizzata per eseguire i test di adsorbimento è la seguente:

- L'inlet della colonna, costituito da una soluzione di PO_4^{2-} 7mgP/L, concentrazione che è stata appositamente scelta in quando rappresenta la normale concentrazione che possiamo trovare all'interno di un normale effluente municipale, viene introdotto dall'alto della colonna ad un particolare EBCT (empty bed contact time) che, nel nostro caso, è stato selezionato a 5 min e che viene calcolato grazie alla conoscenza del volume del letto precedentemente stimata.

$$(41)\ \ \mathrm{EBCT} = \frac{\text{Bed Volume (mL)}}{\text{Flowrate of aqueous media } (\frac{\mathrm{mL}}{\mathrm{min}})}$$

- Alcuni Campioni di inlet vengono collezionati ogni 2-4 h in modo da poter monitorare la costanza della concentrazione entrante, oltre all'inlet vengono poi raccolti campioni all'uscita della colonna, che nominiamo come outlet, ogni 30 minuti. Che verranno poi analizzati attraverso *Dionex Integrion HPIC.*

  Non avendo sempre la possibilità di avere lo strumento in modalità anioni il test viene monitorato attraverso delle misure di spettrofotometria con kit Hache-Lange ogni 3h; in questo modo posso fermare il test alla concentrazione di fosfato designata.
- La prova viene infatti fermata al raggiungimento del breakpoint

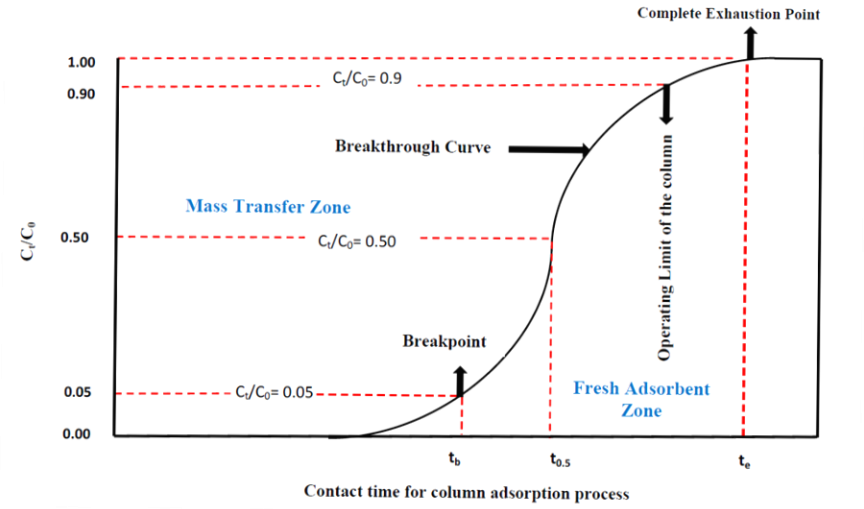

Figura 25: curva di concentrazione contro tempo di un test di adsorbimento completo

L'obiettivo del processo è quello di favorire il maggior adsorbimento possibile, tenendo in considerazione anche che da un certo punto in poi (identificato come punto di rottura, o "*breakpoint*") più si va avanti con il processo più la separazione degli ioni diventa sempre più scadente, rendendo sconveniente il recupero. Seguendo nel tempo il rapporto fra la concentrazione di soluto all'inizio del test C_0 e la sua concentrazione al tempo *t* (C_t), si ottiene la curva di breakthrough (figura 25) caratterizzata da un andamento sigmoidale e tendente asintoticamente al valore di concentrazione iniziale C_0 quando i siti attivi della colonna sono completamente saturati. Tuttavia, per le ragioni già espresse, l'adsorbimento non viene condotto fin quando c'è la saturazione completa dei siti della colonna, ma si interrompe nel punto di *breakpoint*, in cui si raggiunge una prestabilita concentrazione di soluto nell'effluente.
Come punto di breakpoint è stata considerata circa la metà della concentrazione di fosfato dell'Inlet ovvero 3 mg/L questo in modo da rispettare i limiti di legge (D.lgs. 152/2006).
All'inizio del processo la concentrazione di fosfato in uscita dalla colonna è nulla perché la resina adsorbe lo ione nei suoi siti attivi, a differenza degli altri ioni presenti nella soluzione che, idealmente, non dovrebbero interagire con i siti attivi della colonna. Ad un certo punto la concentrazione di fosfato nell'effluente aumenterà a causa della graduale saturazione dei siti attivi, entrando nella cosiddetta MTZ, *mass transfer zone,* fino a quando la concentrazione nell'effluente non sarà quella predeterminata in base ai limiti di legge, o la concentrazione iniziale dell'effluente nel caso in cui si vuole effettuare un test fino a completa saturazione del letto, ponendo fine al test.
L'obiettivo è quello di generare una curva con un andamento quanto più simile alla curva che descrive il modello del flusso a pistone (reattore *PFR*) in cui il soluto è adsorbito e satura i siti attivi della resina istantaneamente, dando forma ad una curva "a gradino" in cui in ogni sezione si assume che ci siano le condizioni di stato stazionario.
La curva di breakthrough è fortemente dipendente dalle condizioni operative scelte, come per esempio la concentrazione iniziale in ingresso in colonna, l'altezza del letto della resina e la portata con la quale la soluzione entra ed esce dalla colonna [61]. L'adsorbimento risulta inoltre favorito a basse temperature ed è fortemente influenzato da sbalzi termici quindi oltre al monitoraggio della concentrazione degli effluenti di Inlet e outlet e della portata sono state mantenute costanti anche i valori di temperatura e pressione.

Grazie alle curve di breakthrough riesco a determinare anche altri tre parametri fondamentali per la caratterizzazione del materiale testato:

La resa di adsorbimento Y_{ads} :

equivale al rapporto in percentuale fra la massa di soluto adsorbita dalla resina e la massa di soluto alimentata e consente di stimare la quantità di fosfato che si può potenzialmente recuperare.

$$(42)\ Y_{ads} = \frac{m_{P\ adsorbito}}{m_{P\ alimentato}} = \frac{m_{P\ alimentato} - m_{P\ fuoriuscito}}{m_{P\ alimentato}} \quad (\%)$$

dove $m_{P\ adsorbito}$ (mg_P) è la quantità di fosforo adsorbita dalla resina fino al tempo di breakpoint ed è pari alla differenza tra la quantità di fosfato alimentata con la soluzione in ingresso, $m_{P\ alimentato}$ (mg_P), e quella registrata nei campioni in uscita dalla colonna, $m_{P\ fuoriuscito}$ (mg_P). Le due masse si ottengono dalle seguenti relazioni:

$$(43)\ m_{P\ alimentato} = C_{L0} Q t_b \quad (mg_P)$$

$$(44)\ m_{P\ fuoriuscito} = Q \int_{t_0}^{t_b} C_L dt \quad (mg_P)$$

in cui Q (L/h) è la portata di alimentazione, C_{L0} (mg_P/L) è la concentrazione di fosfato.

presente nella soluzione in ingresso, C_L (mg_P/L) è invece la concentrazione di P che si registra nei campioni analizzati, t_0 e t_b sono rispettivamente l'istante di inizio prova e il tempo di breakpoint, in corrispondenza del quale la prova viene interrotta.

L'efficienza di utilizzo della resina $\boldsymbol{\eta_{resina}}$:

è una misura relativa alla quantità di massa della resina che ha adsorbito il soluto durante il processo. Per calcolarla è necessario che venga condotto un test che porti a saturazione i siti attivi della resina, ottenendo una curva di breakthrough completa. Tuttavia, visto che nessun test è stato condotto fino a saturazione, si può assumere come capacità massima la capacità massima teorica indicata dal modello di Thomas (descritto in seguito).

$$(45)\ \eta_{resina} = \frac{m_{P\ ads,b}}{m_{P\ ads,\infty}} \ (\%)$$

dove $m_{P\ ads,b}$ (mg_P) è la quantità di fosfato adsorbita dal letto fino al tempo di breakpoint, mentre $m_{P\ ads,\infty}$ (mg_P) è la quantità di fosfato adsorbita relativa alla capacità teorica. Come nel caso precedente, la massa adsorbita può essere calcolata per differenza.

La capacità operativa della resina C_s:

è definita come la quantità di fosforo adsorbita a saturazione per grammo di resina:

$$(46)\ C_s = \frac{m_{P\ adsorbito}}{m_{resina}}\ (mgP/g_{dry\ resin})$$

Essa può anche essere espressa in meq/$g_{dryresin}$ ed è paragonabile con la capacità di adsorbimento all'equilibrio determinata dai test in batch. In questo modo è possibile confrontare il comportamento dello stesso materiale nelle isoterme di adsorbimento e nelle prove in continuo e verificare che le sue prestazioni siano paragonabili. Come già riportato, per i test che non sono stati condotti a saturazione ma interrotti a breakpoint, come $m_{p\ adsorbito}$ si prende considera la capacità teorica a saturazione della colonna q_{sat} del modello Thomas moltiplicata per la massa di resina presente in colonna.

Il <u>*modello di Thomas*</u> è utile per descrivere il comportamento di un ideale di un flusso a pistone in un letto impaccato. È basato sulle stesse condizioni dell'isoterma di Langmuir e segue la cinetica delle reazioni reversibili del secondo ordine ed è utile per la descrizione dei processi di adsorbimento/desorbimento dove non è presente dispersione assiale. I dati sperimentali sono stati interpolati con il modello di Thomas, descritto dalla seguente relazione:

$$(47)\ \ C_{t,P} = \frac{C_{0,P}}{1 + e^{[q_{sat}\cdot m\cdot \frac{x}{L} - C_{0,P}\cdot Q\cdot t + C_{0,P}\cdot BV\cdot \varepsilon\cdot \frac{x}{L}\cdot \frac{K_{Th}}{Q}]}}$$

dove $C_{t,P}$ (mg_p/L) è la concentrazione di fosfato in uscita dalla colonna al tempo *t* ed è il parametro di interesse, $C_{0,P}$ (mg_P/L) è la concentrazione di fosfato nella soluzione flussata in colonna. Inoltre, m (g_{dry}) è la massa di resina asciutta che si trova nella colonna, BV (L) è il volume del letto di resina, ε (-) è la porosità effettiva della resina impaccata, Q (L/h) è la portata di alimentazione in ingresso alla colonna, L (m) è l'altezza complessiva del letto e x (m) l'altezza del letto in corrispondenza della quale si sta calcolando la concentrazione di fosfato: nel nostro caso x e L coincidono, perché si prende come riferimento l'uscita della colonna, quindi si fa riferimento al caso in cui la soluzione ha percorso tutto il letto di resina. I due parametri su cui si basa l'interpolazione dei dati sperimentali con il modello di Thomas sono q_{sat} (mg_P/g_{dry}), ossia la capacità teorica a saturazione della colonna e K_{Th} ($Lh^{-1}mg^{-1}$), la costante cinetica del modello di

Thomas. Il valore di questi parametri è possibile stimarlo linearizzando la curva che si ottiene, introducendo il logaritmo del rapporto fra le concentrazioni:

$$(48)\ \ln\left[\left(\frac{C_{t,P}}{C_t}\right)-1\right]=\left(\frac{K_{Th}q_{sat}m}{Q}\right)-\left(\frac{K_{Th}q_{sat}BV}{Q}\right)$$

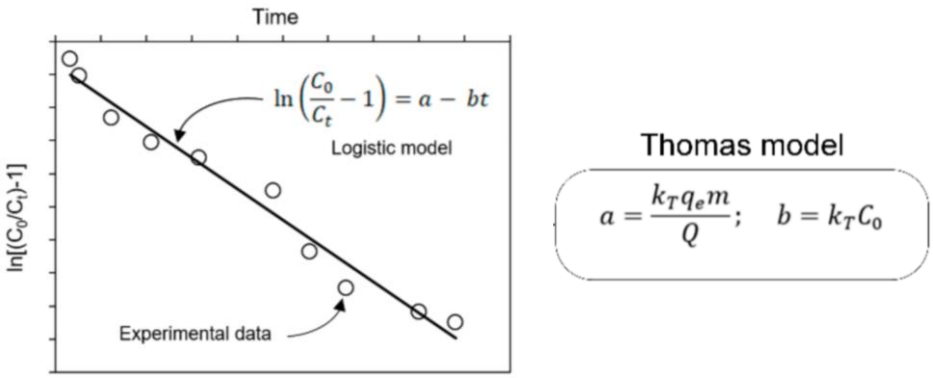

Figura 26: Linearizzazione del modello di Thomas per ricavare i parametri q_{sat} e K_{Th}

dove *a* rappresenta la pendenza della retta e *b* invece l'intercetta con l'asse delle x.

3.2.5.5 Desorbimento

Una volta avvenuto l'adsorbimento la resina va rigenerata, eliminando gli ioni adsorbiti in modo da poter eseguire il successivo ciclo di adsorbimento.

Il desorbimento viene solitamente eseguito in due step:

i. La colonna viene lavata con due BV (Bed Volume) di acqua deionizzata con la stessa portata utilizzata in adsorbimento. La colonna viene poi svuotata fino al raggiungimento dell'acqua di 2-3 cm sopra il letto di resina.

ii. A questo punto viene fatta flussare la soluzione rigenerante con un EBCT di 10 minuti, ogni BV ottenuto viene poi analizzato attraverso *DIONEX Integrion HPIC*. Questo step viene eseguito fino ad un ottenimento (nell'outlet) di una concentrazione di 1mgP/L.

Come soluzione di desorbimento utilizziamo NaOH 2% 0.5 M

Otteniamo quindi i seguenti parametri:

Resa di Desorbimento:

$$(49)\ Y_{des} = \frac{m_{P\ desorbito}}{m_{P\ adsorbito}} \cdot 100\ (\%)$$

Dove $m_{Pdes}(mg)$è la massa di fosfato desorbito e viene ricavato dalla somma della massa di fosfato contenuta in ogni BV durante il test.

Purezza della soluzione desorbita (prodotto):

$$(50)\ P_{des} = \frac{m_{P\ desorbito}}{\sum_i m_{i\ desorbito}} \cdot 100\ \ (\%)$$

In questo caso la massa di fosfato desorbita viene rapportata alla massa complessiva di anioni desorbiti. Risulta utile per capire quanto la soluzione in uscita dalla colonna è costituita in percentuale da fosfato

Fattore di Concentrazione:

$$(51)\ fattore\ di\ concentrazione = \frac{C_{L,i\ media}}{C_{L,i\ alimentato}}$$

Rapporto attraverso di esso la concentrazione media del prodotto desorbito alla concentrazione iniziale dello ione in colonna. Più è altro questo fattore più lo ione sarà affine alla resina adsorbente.

4. Risultati

Sono riportati in questa sezione i risultati dei test effettuati durante lo studio necessari per la scelta del materiale e dei successivi test di verifica sul materiale selezionato.

4.1 Scelta materiale

La scelta del materiale è stata effettuata mediante delle isoterme a singolo punto; sono stati analizzati 14 diversi materiali, descritti nella sezione materiali e metodi capitolo 3.2.4.1. Tutti i materiali sono stati testati con Falconara MWW (Municipal Waste Water) che è stata portata ad una concentrazione di 7 mgP/L, le caratteristiche della soluzione acquosa sono elencate in Tabella 7.

4.1.1 Isoterme a singolo punto

Inizialmente lo screening è stato eseguito su dieci materiali provenienti dall'ISTEC-CNR,

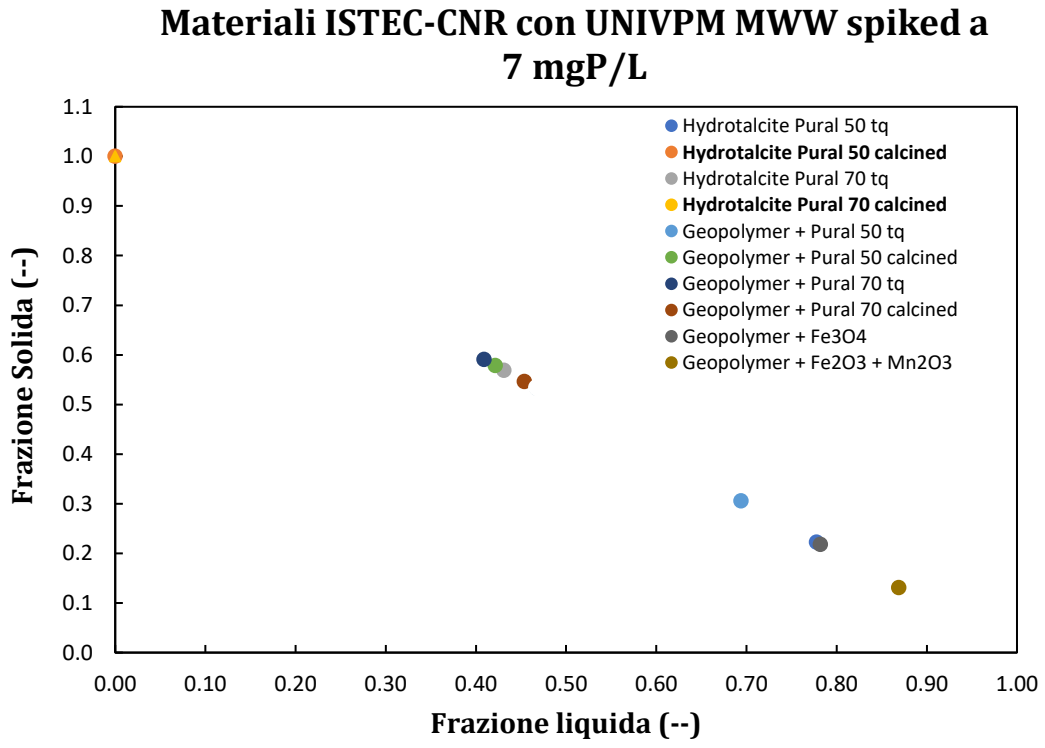

Figura 27:Isoterma a singolo punto su idrotalcite Pural 50/70 calcinate e non, Geopolimero + Pural 50/70 calcinato e non, Geopolimero + Fe2O4 calcinato e non, Geopolimero + Fe204 + Mn2O3 con acqua UNIVPM MWW 7mgP/L

Vengono riportate sull'asse delle ordinate la frazione all'equilibrio in fase solida mentre, sull'asse delle ascisse, la frazione all'equilibrio in fale liquida, dove la concentrazione in fase solida all'equilibrio corrisponde alla capacità adsorbente del materiale.

Come si evince dal grafico in Figura 27, i materiali che presentano maggiore capacità totale sono le due Idrotalciti: Idrotalcite Pural 70 e Pural 50 calcinate. Dai test su entrambe si ottengono risultati molto simili, quindi solo l'Idrotalcite Pural 70 è stata selezionata per effettuare successivi test riportati in Figura 28.

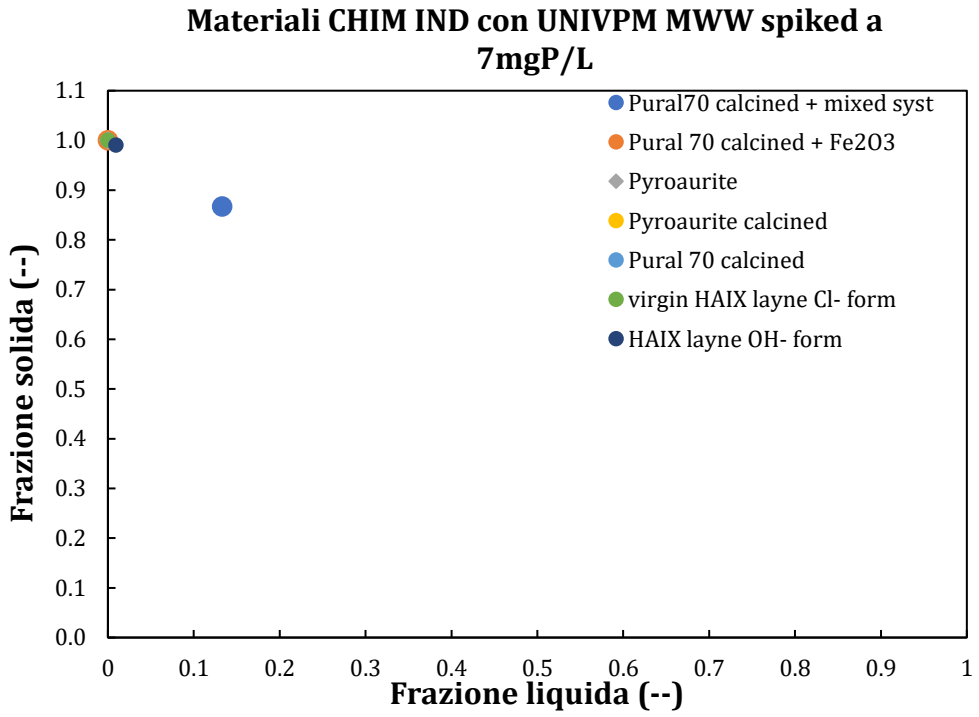

Figura 28: Isoterma a singolo punto dei materiali Pural 70 calcinato + ossido misto, Pural 70 calcinato+ Fe2O3, Piroaurite calcinata e non, Pural 70 calcinato, Haix Layne in forma Cl- e OH-. Testati con acqua UNIVPM MWW 7mgP/L

L'idrotalcite Pural 70 è stata modificata ottenendo un Idrotalcite Pural 70 + mixed oxide e un Idrotalcite Pural 70 + Fe2O3, in entrambi i casi è stata eseguita un'impregnazione tramite Incipient Wetness Impregnation dal dipartimento "Toso Montanari" della facoltà di Chimica Industriale dell'Università di Bologna.

Oltre ai materiali elencati è stato anche testato un materiale commerciale HAIX Layne^{RT} sia in forma Cl^- che in forma OH^- a seguito di pretrattamento in modo da poterlo utilizzare come riferimento commerciale.

Tutti i materiali sono stati testati con acqua Falconara MWW portata a 7 mgP/L, ma il comportamento dei materiali risulta molto simile tra di loro ed è stato quindi ritenuto opportuno eseguire un'isoterma a singolo punto con una concentrazione maggiore di P, 90mgP/L. Le caratteristiche di questa soluzione sono riportate nella Tabella 8.

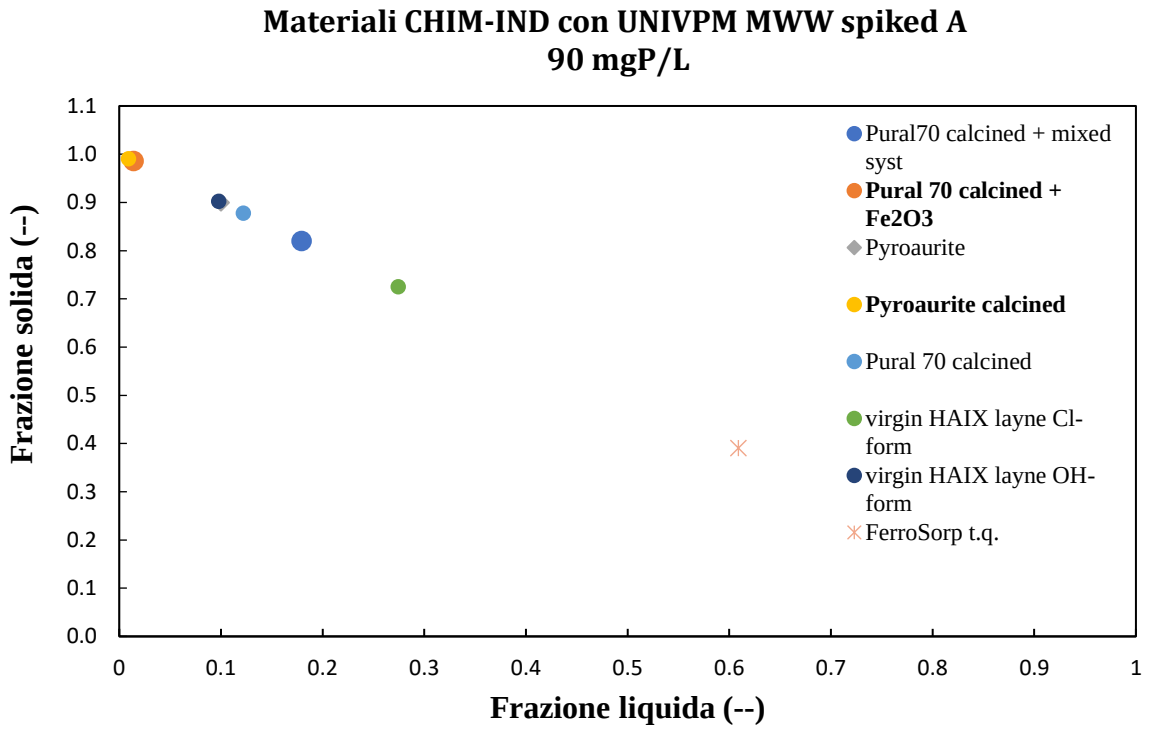

Figura 29: Isoterma ad un punto dei materiali Pural 70 Calcinato ossido misto, Pural 70 + Fe2O3, Piroaurite, calcinata e non, Pural 70 Calcinata, Haix Layne OH- Cl- e FerroSorp . Test eseguiti con acqua Falconara MWW 90mgP/L.

In quest'ultima isoterma è reso più evidente come i due materiali più performanti siano la Piroaurite Calcinata e l'Idrotalcite Pural 70 Calcinata + Fe_2O_3.

Per poter valutare meglio il comportamento di questi materiali entrambi sono stati impaccati in colonna di laboratorio e lavati con acqua distillata. Dopo 48h però il materiale Pural 70 Calcinata+ Fe2O3 ha mostrato segni di instabilità meccanica, disgregandosi e polverizzandosi.

A causa di questa bassa stabilità meccanica è stato infine selezionato come materiale la Piroaurite Calcinata.

4.1.2 Test di desorbimento

A seguito della scelta del materiale sono stati eseguiti dei test di desorbimento con diverse soluzioni, al fine di individuare la soluzione più performante.

Sono state testate NaOH 1M, Na_2CO_3 1M, NaOH + Na_2CO_3 1M

I test sono stati eseguiti mettendo in contatto 2 g di resina con 100ml di soluzione di desorbimento e lasciando in agitazione a 160 rpm 22°C per 24 h, i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 9:

Tabella 9: Concentrazione in fase liquida a seguito di test di desorbimento su Piroaurite Calcinata con NaOH,1M, NaOH + Na2CO3 1M, Na2CO3 1M

	CS_0	dev.std	CL	dev.std		CL	CL
Sorption fraction	mgP/g	mgP/g	mgP/L	mg/L	%	min	max
Piroaurite C. & NaOH	16.0	0.2	40	4	10%	35	44
Piroaurite C. & (NaOH + Na_2CO_3)	15.7	0.1	47	2	3%	46	49
Piroaurite C. & Na_2CO_3	16.2	0.1	59	12	21%	47	72

Dalla tabella è possibile vedere come la CS0 iniziale (concentrazione iniziale nel solido) è circa la stessa in tutti e tre i campioni di Piroaurite Calcinata esaminati. Anche la concentrazione nel liquido CL ottenute sono simili, ma presentano deviazione statistica molto diversa, in ogni caso si può affermare che l'efficienza di desorbimento per le soluzioni analizzate segue l'andamento:

$$(52)\ CO_3^{2-} > OH^- + CO_3^{2-} > OH^-$$

Questa conclusione è concorde con l'andamento riportato in letteratura:

$$(53)\ \mathrm{CO_3^{2-}} > \mathrm{HPO_4^{2-}} > OH^- > \mathrm{SO_4^{2-}} > \mathrm{Cl^-} > \mathrm{NO_3^-}$$

È stata scelta NaOH come soluzione desorbente in quanto lo ione carbonato presenta maggiore affinità con il materiale rispetto lo ione fosfato e renderebbe quindi difficile il suo successivo adsorbimento come anche spiegato nel capitolo 1.2.1.

4.2 Caratterizzazione materiale pre-test

Questa sezione è stata divisa in due parti, una di caratterizzazione tramite XRD e BET (Brunauer – Emmet – Teller), con lo scopo di verificare che la sintesi del materiale fosse andata a buon fine e che il materiale presentasse l'adeguata porosità a seguito del processo di pellettizzazione e una seconda parte, dove si sono determinati la capacità totale e il peso dry/wet del materiale. .selezionato.

4.2.1 XRD e BET

Le due analisi di caratterizzazione eseguite sono un'analisi XRD ed un'analisi BET.

Viene riportato in Figura 30 lo spettro XRD ottenuto dalla sintesi della Piroaurite e alla sua successiva calcinazione a 450°C per 5h, ovvero fino alla formazione di un ossido misto Mg/Fe/O, Mg/Fe 3:1.

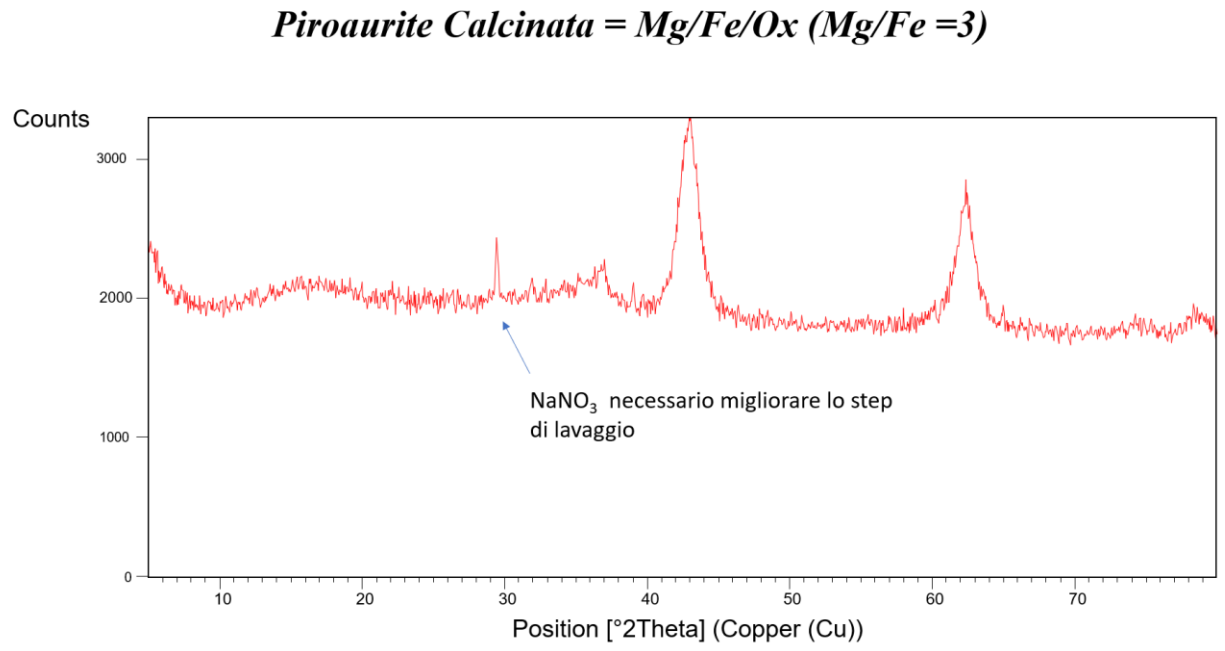

Figura 30: spettro Piroaurite calcinate ovvero ossido misto

Il picco indicato come $NaNO_3$ è dovuto alla presenza di nitrati derivanti dai due sali precursori metallici utilizzati nelle sintesi: ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. La loro presenza testimonia che le operazioni di lavaggio con acqua a 40°C, necessarie appunto per la rimozione dei nitrati all'interno della struttura, non sono state portate a termine correttamente.

Lo spettro risulta accettabile e simile allo spettro XRD riscontrabile in letteratura per un ossido misto di questo tipo, di cui un esempio è riportato in Figura 31:

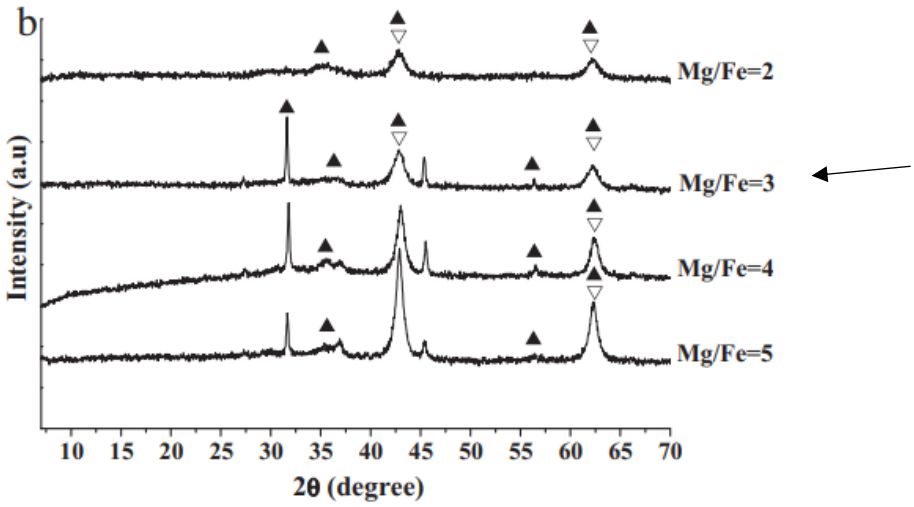

Figura 31: Pattern XRD di Piroaurite calcinata a 773K per vari rapporti Mg/Fe [63]

È stata verificata la struttura della Piroaurite anche prima della sua calcinazione, riportata in Figura 32.

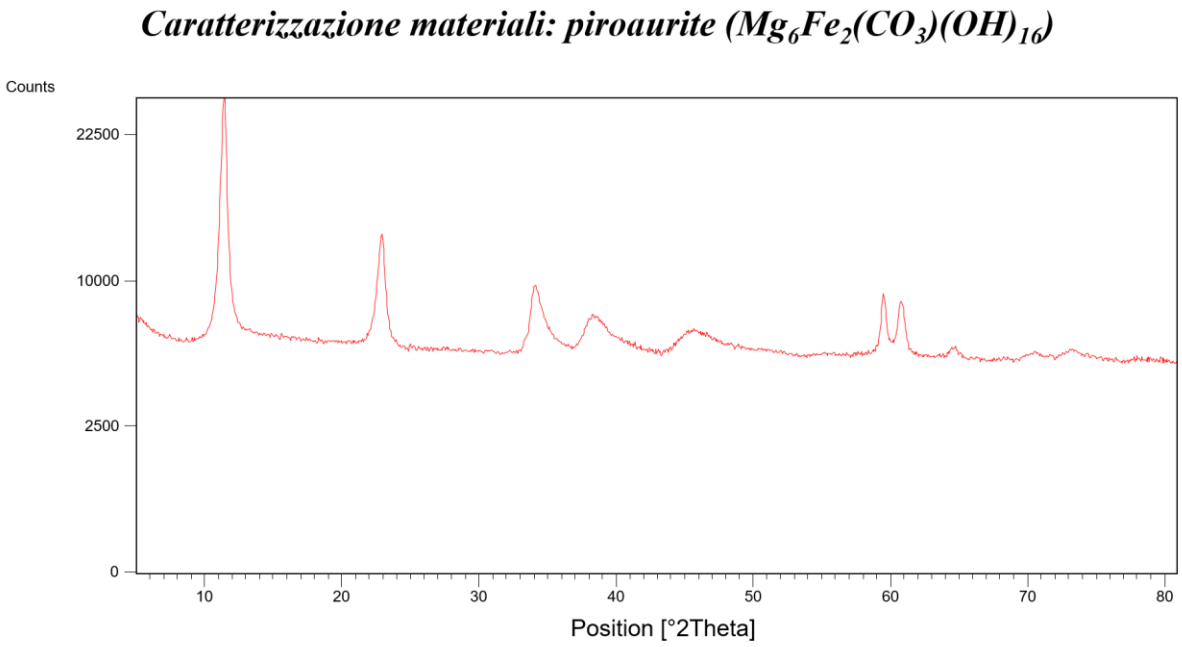

Figura 32: Spettro XRD di Piroaurite non calcinata

Anche in questo caso lo spettro risulta coerente con gli spettri confrontati in letteratura di cui si riporta un esempio in Figura 33, dove il rapporto confrontato è il rapporto Mg/Fe 3:1 come quello utilizzato in sintesi.

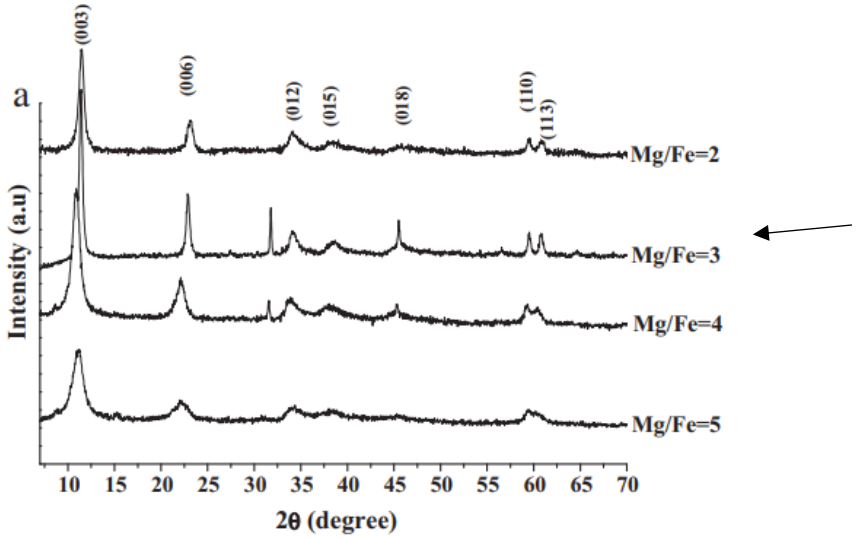

Figura 33: Pattern XRD di Piroaurite non calcinata per vari rapporti Mg/Fe [63]

È stata inoltre eseguita l'analisi BET di cui i risultati sono riportati in Tabella 10:

Tabella 10: Dati ottenuti da analisi BET per Piroaurite calcinata e non (ossido misto)

SAMPLE	SSA (M^2/G)
Piroaurite non calcinata	44
Mg/Fe/O	63

L'analisi BET mostra un aumento nell'area superficiale specifica dopo la calcinazione della Piroaurite, che è indice di una maggiore quantità di siti attivi nel materiale adsorbente e quindi di un maggiore efficienza del materiale.

4.2.2 Test Preliminari

Sono state valutati, il rapporto Dry/Wet, il water retention e la Bulk density della Piroaurite calcinata pre e post desorbimento e della Piroaurite non calcinata.

Tabella 11: Rapporto dry/wet, water retention e bulk density per Piroaurite non calcinata e Piroaurite calcinata pre e post test.

Materiale	**-**	***Piroaurite non calcinata***	***Piroaurite calcinate pre test***	***Piroaurite calcinate post test***
Rapporto Dry/Wet	g_{dry} / g_{wet}	0.72	0.68	0.60
Water retention	%	28	31.7	39.9
Bulk density	g_{dry}/mL	0.638	0.620	0.544

Come mostrato in Tabella 11, la Piroaurite non calcinata presenta un rapporto dry/wet e una densità di bulk maggiore rispetto alla Piroaurite non calcinata, pre e post test, mentre la water retention risulta essere minore per la Piroaurite non calcinata.
Si può inoltre notare una diminuzione del rapporto dry/wet per la Piroaurite calcinata post test. Lo stesso andamento è notato anche per quanto riguarda la bulk density ma non per il water retention che invece aumenta a seguito del test.

CAPACITA' TOTALE IN P

È stata poi analizzata la Capacità Totale della Piroaurite verso il P

Tabella 12: Capacità totale della Piroaurive verso il P

BV di esaurimento	**8**	
Meq flussati di PO_4	171.9	m_{eq}
PO_4 meq exhaustion effluent	35.5	m_{eq}
TC adsorbimento	**9.64**	$m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$
BV desorbimento	9	
PO_4 desorbiti	98	m_{eq}
TC desorbimento	**6.93**	$m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$
Media	**8.29**	$m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$

In Tabella 12 sono riportati i valori di capacità media ottenuti sia durante il ciclo di adsorbimento che di desorbimento, la Capacità Totale media tra i due risulta essere di 8,29 $m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$

Essendo il cloro solitamente presente all'interno di MWW in quantità molto elevate, esso rappresenta il principale competitore per il fosforo. È stata quindi calcolata la capacità totale della Piroaurite Calcinata anche per il cloro, riportata in Tabella 13.

CAPACITA' TOTALE IN Cl

Tabella 13: Capacità totale della Piroaurite verso il Cl

BV exhaustion	8	
Cl meq flowed	283	m_{eq}
Cl meq exhaustion effluent	164	m_{eq}
TC adsorption	**8.47**	$m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$
BV desorption	9	
Cl desorbed	135	m_{eq}
TC desorption	**9.54**	$m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$
Average	**9.01**	$m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$

La capacità totale della Piroaurite calcinata verso il cloro è simile a quella verso il fosforo e ciò potrebbe creare dei problemi.

La Piroaurite ha una selettività maggiore verso il fosforo, come anche riportato in Eq. 53, però un'alta concentrazione di Cl potrebbe portare a fenomeni significativi di competizione tra i due anioni. Tuttavia, questo non avviene nel caso esaminato dove la concentrazione di Cl nell'acqua come riportato in Tabella 2 (HERA MWW) è bassa.

Si rendono quindi necessari ulteriori test per lo studio del comportamento della Piroaurite calcinata in presenza di elevate quantità di Cloro in competizione con il fosforo.

4.3 Test in continuo

4.3.1 Test fluidodinamici preliminari

A seguito dell'impaccamento della colonna e backwash della colonna è stato eseguito un test fluidodinamico in modo da accertarsi che non vi fossero cammini preferenziali e che l'impaccamento della colonna fosse adeguato.

L'acqua (11,5mS/cm) presente in colonna a seguito del contro lavaggio è stata quindi spiazzata con una soluzione di NaOH 0,5 M (100,8mS/cm). Le condizioni operative utilizzate sono riportate in Tabella 14.

Tabella 14: Condizioni operative test fluidodinamico pre breakthrough

Altezza letto	19	cm
d particelle	0.355-0.71	mm
EBCT	5.3	min
Conducibilità H20	11.5	µS/cm
Conducibilità NaOH	100.8	mS/cm

A seguito del test si sono ottenute la curva F e E riportate in Figura 34.

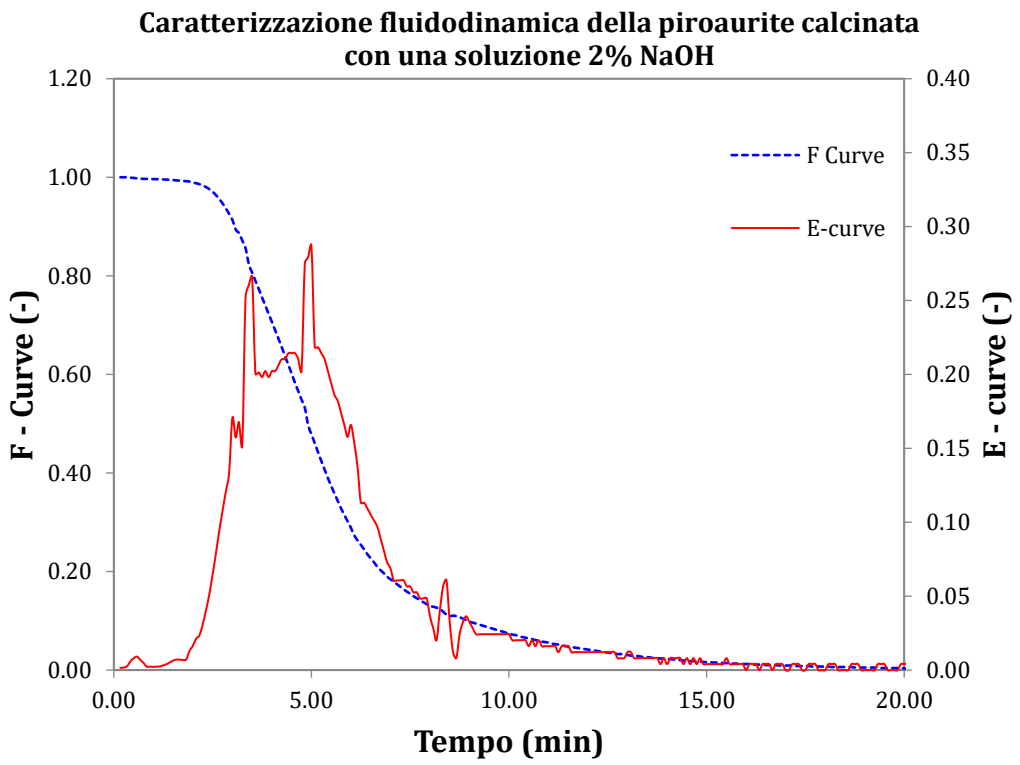

Figura 34: Curva E e curva F ottenute con test fluidodinamico UP pre-BT

Dalla curva E, evidenziata in rosso ed ottenuta durante il test fluidodinamico di pretrattamento UP, si ottengono quindi i parametri di HRT, HETP, h, As e porosità necessari per la stima dell'impaccamento del letto, che sono riportati in Tabella 15.

Tabella 15: Parametri ottenuti dal test fluidodinamico, dalla curva E

Surface velocity	m/h	2.14
HRT	min	5.49
Resin porosity	%	87.7%
HETP	mm	11.4
h	-	21.5
A_s	-	1.12

La porosità del materiale, 87,77%, risulta essere elevata, il valore h è maggiore di 3, un valore h>3 è attribuito ad un'alta efficienza della colonna; tuttavia, in questo caso è imputabile alla elevata

velocità superficiale con la quale è stato condotto il test. Il valore As risulta adeguato in quanto ricade all'interno dei valori 0,8 – 1,8 l'impaccamento risulta quindi adeguato ed è possibile procedere con i test di adsorbimento.

4.3.2 Adsorbimento

È stato inizialmente eseguito un breakthrough di "condizionamento", BT1, in modo da poter valutare l'effettiva capacità di adsorbimento del materiale e la sua selettività verso i vari ioni presenti in acqua.

Il BT1 è stato eseguito utilizzando acqua HERA MWW portata alla concentrazione di 7 mgP/L, concentrazione tipica di P nelle acque reflue municipali, che risulta quindi essere la concentrazione di Inlet; esso viene flussato all'interno della colonna impaccata con Piroaurite con una portata costante e con un EBCT di 5 min.

Il BT1 è stato condotto fino al raggiungimento della concentrazione di breakpoint di 3,5mgP/L. Le concentrazioni di Inlet e Outlet necessarie per disegnare la curva di breakthrough sono state determinate attraverso l'utilizzo del DIONEX HPIC, ogni BV ottenuto è stato sottoposto ad analisi.

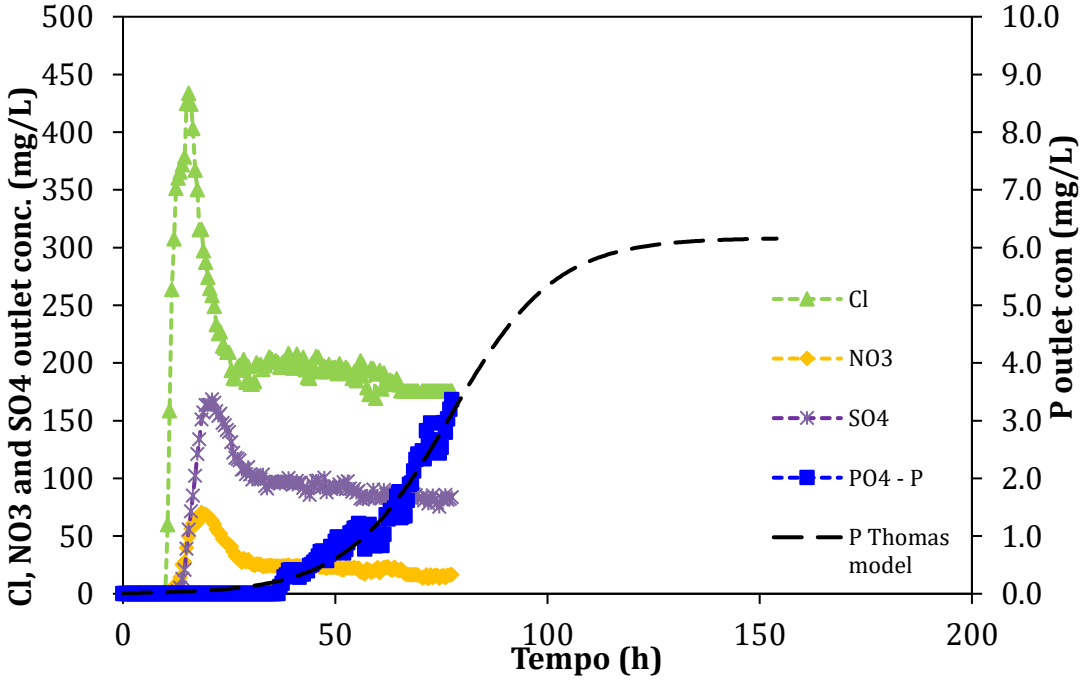

Figura 35: Curva di Breakthrough ottenuta con Piroaurite C.(do.355 – 0.71 mm) impaccata in una colonna da laboratorio con diametro interno di 13mm altezza di 40 cm. Ottenuta con acqua HERA MWW e EBCT 5min

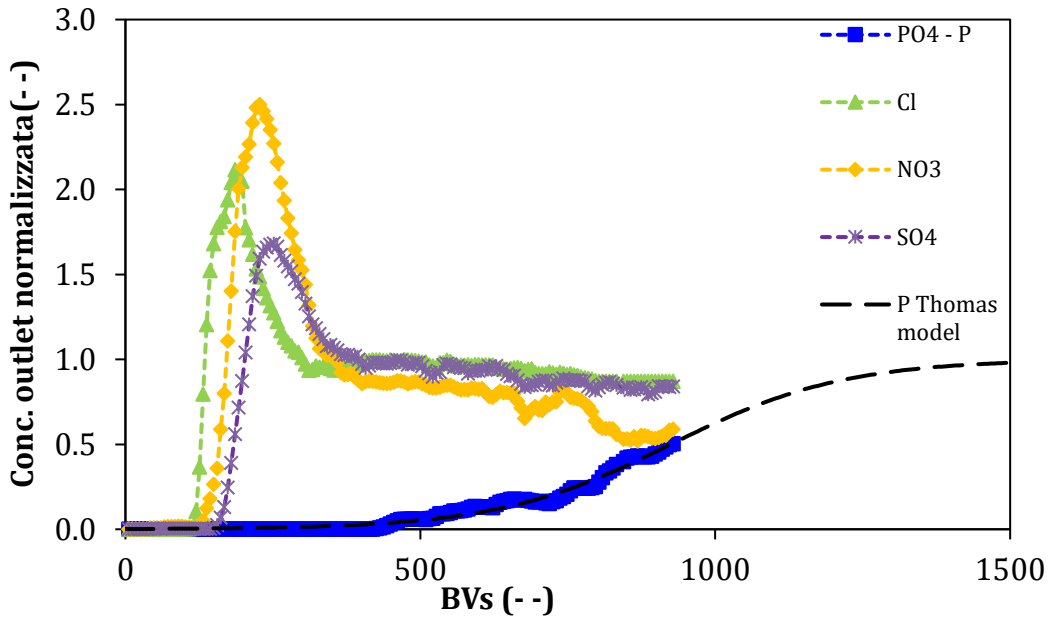

Figura 36: Curva di Breakthrough ottenuta con Piroaurite C. (do.355 – 0.71 mm) impaccata in una colonna da laboratorio con diametro interno di 13mm altezza di 40cm. Ottenuta con acqua HERA MWW e EBCT 5min

Dalla Figura 35, dove sono riportate le concentrazioni degli anioni vs tempo e dalla Figura 36, dove sono invece mostrate le concentrazioni degli anioni vs il numero di Bed Volume (BV) flussati, è possibile affermare che la selettività del materiale sembra ottima verso il fosfato, poiché tutti gli altri ioni sono eluiti dalla colonna (costanza di concentrazione rispetto al tempo o al BV) prima della fuoriuscita del fosforo.

Dalla Figura 36 è possibile notare che il fosfato non uscirà dalla colonna prima del raggiungimento del BV 500 e che anche la fuoriuscita degli altri anioni non avverrà prima del BV 150. Essi, inoltre, raggiungono concentrazione pari alla concentrazione dell'Inlet una volta raggiunto il BV 350.
Il fosfato inizia invece ad uscire al BV 500, dopo 40h di operazione (Figura 35) e raggiunge la concentrazione di 3,5 mgP/L (metà saturazione) al BV 928, dopo 77,5h di operazione.
Dai dati raccolti, si deduce che la Piroaurite calcinata è altamente selettiva verso lo ione fosfato e la fuoriuscita degli ioni dopo un numero così elevato di BV comporta la trattabilità di alte portate di Inlet in un singolo ciclo di adsorbimento.
Analizzando infine la forma della curva ad "S" di breakthrough, si evidenzia come la sua pendenza non sia molto elevata. Questo, come spiegato nel capitolo 1.2.4, è indice della possibilità che non

avvenga solamente un processo di scambio ionico, ma che sia presente anche in parte dell'adsorbimento.

Sono stati condotti cinque test di breakthrough con uguale EBCT (5 minuti):

- BT1: condotto fino a breakpoint (3mgP/L).
- BT2: condotto fino a breakpoint. Durante questo BT, come riportato in Figura 37 è stata riscontrata un'uscita del fosfato a BV 250, valore molto antecedente rispetto a quello riscontrato nel BT1 e nei successivi test. Inoltre, vi sono state delle brusche discese nella concentrazione di fosfato in outlet che poi tornava a risalire. A seguito dell'esecuzione dei successivi BT è possibile considerare questo BT anomalo ed escluderlo dalle successive valutazioni che verranno fatte.
- BT3: condotto fino a breakpoint.
- BT4: condotto fino a saturazione. Ciò è stato fatto per poter esaminare la capacità operativa della resina a saturazione ed in generale per valutare il comportamento della resina in queste condizioni.
- BT5: condotto fino a breakpoint.

Per tutti e cinque i test è stata utilizzata acqua HERA MWW con concentrazione di fosforo 7mgP/L. Il test è stato ripetuto cinque volte in modo da verificare la stabilità del materiale, verificare eventuali shift nella curva di breakthrough e valutare che il comportamento del processo sia riproducibile.

I risultati sono riportati in Figura 37.

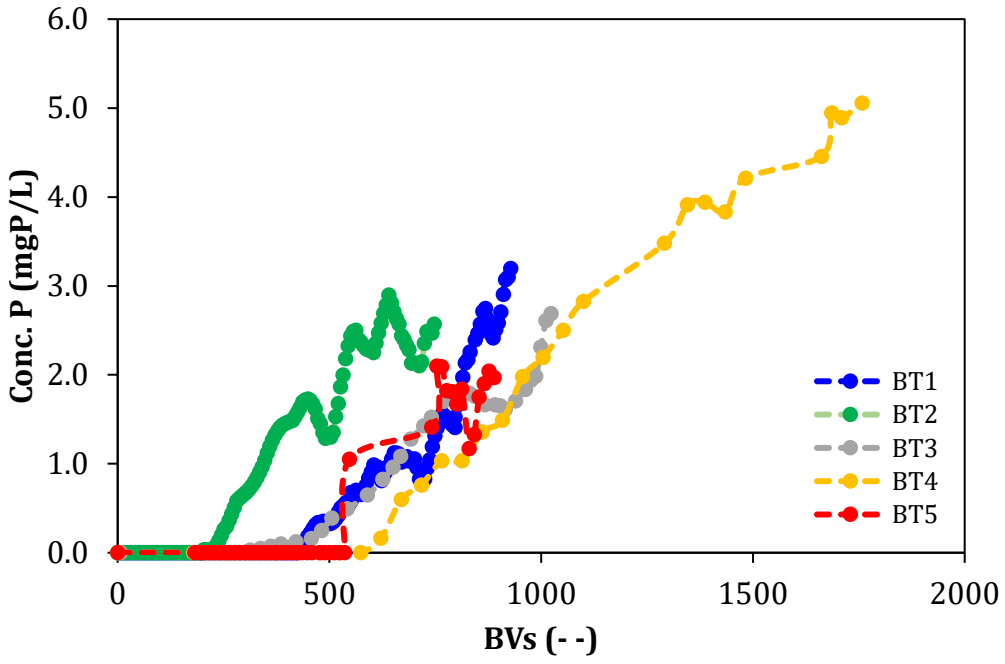

Figura 37: Curve di breakthrough dei cinque test di adsorbimento eseguiti con colonna diametro interno di 13mm altezza di 40cm. Ottenuta con acqua HERA MWW e EBCT 5min

In Tabella 16 e 17 si riportano i parametri di processo al breakpoint (punto di metà saturazione) e a fine processo:

Tabella 16: Parametri operative vari BT al breakpoint

	Tempo	***BVs***	C_L	Y_{ads}	***Capacità op.***	η_{resin}
	h	-	mg_P/L	%	$m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$	%
BT1	53.5	641	0.98	97	0.40	67
BT2	28.8	345	1.03	97	0.30	48
BT3	55.5	668	1.08	97	0.57	55
BT4	64	765	1.03	97	0.54	59
BT5	55.2	650	1.00	96	0.43	75

Tabella 17: Parametri operative vari BT a fine test

	Tempo	***BVs***	C_L	Y_{ads}	$Capacit$à $op.$	η_{resin}
	h	-	mg_P/L	%	$m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$	%
BT1	77.5	928	3.20	89	0.53	89
BT2	63	754	3.73	84	0.56	90
BT3	86	1036	2.83	89	0.81	79
BT4	164	1955	5.75	64	0.91	99
BT5	74.5	877	2.20	89	0.54	94

Dalla Figura 37 è possibile valutare che il comportamento nei vari cicli di adsorbimento rimanga costante. La buona riproducibilità del processo consente di dedurre che la stabilità della Piroaurite calcinata è buona poiché che risulta essere stabile e durevole e i parametri di capacità resa di adsorbimento ed efficienza della resina sono elevati e stabili nei cinque cicli.

È possibile concludere che il processo sembra inoltre funzionare bene in piccola scala con un EBCT di 5 minuti.

4.3.4 Desorbimento

Dopo ogni ciclo di adsorbimento è stato eseguito un ciclo di desorbimento con un EBCT di 10 minuti, utilizzando una soluzione NaOH 0.5M come rigenerante/desorbente.

Il desorbimento è stato condotto fino a 1 mgP/L in uscita. Anche in questo caso ogni BV ottenuto è stato analizzato con DIONEX HPIC e le curve ottenute sono riportate in Figura 38.

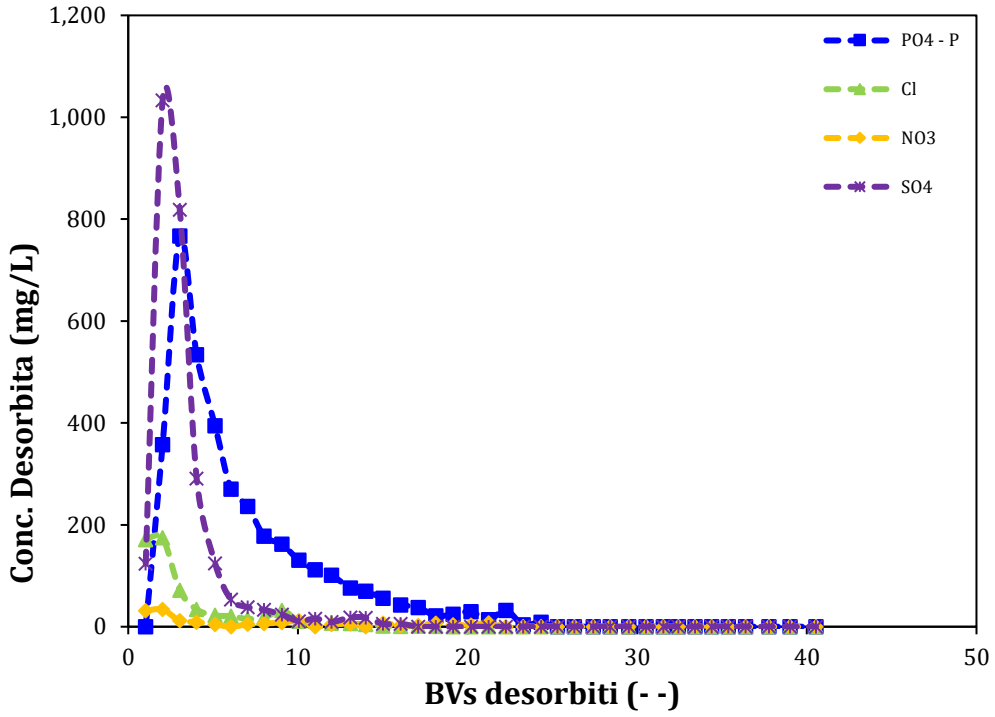

Figura 38: Curve di desorbimento eseguito dopo BT1 con NaOH 0.5M e EBCT=10 min

Dalla curva di desorbimento si nota una sovrapposizione delle curve dei vari anioni, indice del fatto che il prodotto desorbito non sarà puro per quanto riguarda il P.

I parametri ottenuti dal desorbimento del BT1 per i vari anioni sono riportati in Tabella 18;

Tabella 18: Parametri di desorbimento per i vari anioni

	P	***Cl***	***NO_3***	***SO_4***
Massa desorbita (mg)	80	69	7	118
Y_{des} %	69%	19%	7%	31%
P_{des} %	53%	20%	1%	25%
Fattore di concentrazione(-)	14	0.4	0.3	1

La resa di processo per il P dopo il ciclo di desorbimento del BT 1 è del 69% mentre la purezza di desorbimento è del 53%; entrambe sono maggiori rispetto ai valori indicati per gli altri anioni.
Un problema riscontrato è la scarsa separazione tra P e Cl. La presenza di quest'ultimo non è voluta in quanto comporta un difficile utilizzo del liquido come fertilizzante: il Cl danneggia infatti la crescita delle piante. Questa sovrapposizione potrebbe essere indice del fatto che NaOH 0.5M non è la miglior soluzione desorbente utilizzabile, oppure il problema potrebbe essere attribuito alle dimensioni relativamente piccole della colonna utilizzata.
Anche in questo caso, sia per rigenerare la resina dopo ogni ciclo di adsorbimento sia per poter verificare la ripetibilità di processo sono stati effettuati cinque cicli di desorbimento. Le 5 curve di desorbimento sono riportate in Figura 39.

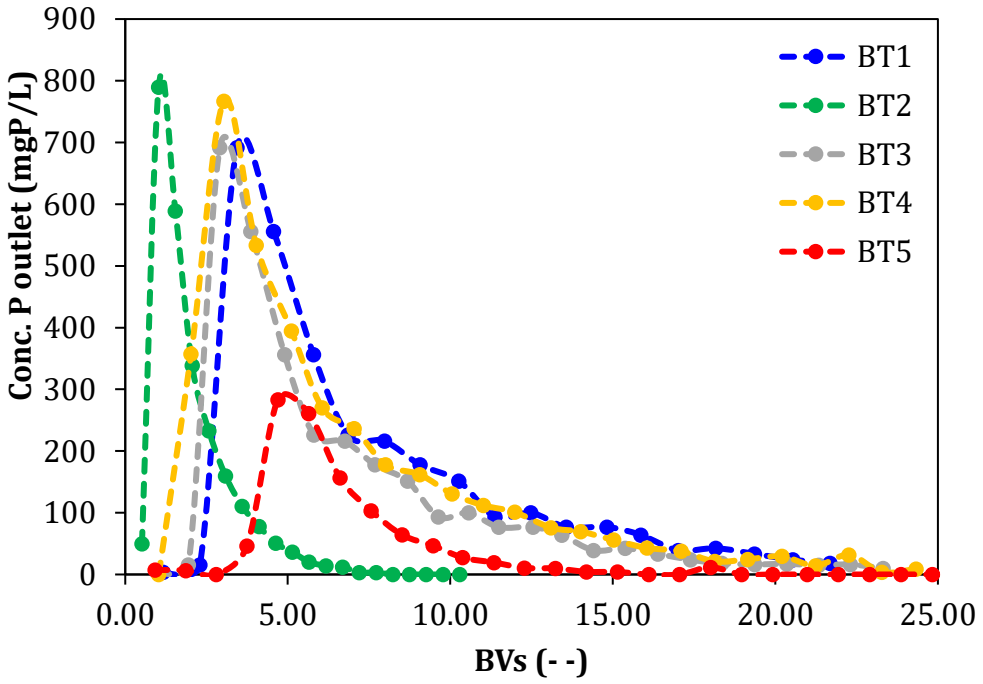

Figura 39: Curve di desorbimento dei cinque cicli di desorbimento eseguiti con NaOH 0.5M

Le curve di desorbimento ottenute sono sovrapponibili, indice del fatto che il materiale è stato desorbito in modo corretto e che la scelta di NaOH 0.5 M si è rivelata giusta.
Si riportano in Tabella 19 i parametri ottenuti dai cinque cicli di desorbimento:

Tabella 19: Parametri ottenuti dai cinque cicli di desorbimento effettuati con NaOH 0.5 M

	Tempo	***BVs***	Y_{des}	P_{des}	***Fattore di concentrazione*** PO_4^{2-}
	h	-	%	%	-
BT1	5.7	40	69	53	14
BT2	4.4	13.4	29	67	14
BT3	6.5	38.8	46	50	11
BT4	7.2	40.5	46	76	14
BT5	4.42	25.8	21	43	6

Le rese di desorbimento e la purezza di desorbimento non sono molto elevate; il desorbimento non è ottimizzato. Si può pertanto pensare di testare nuove soluzioni di desorbimento oppure di: aumentare il pH della soluzione desorbente, aumentare la T o diminuire l'EBCT in modo da incrementare il tempo di contatto tra resina e soluzione rigenerante. Queste ottimizzazioni dovranno essere fatte su un impianto pilota come quello descritto nel paragrafo 3.1.5.2 perché questo comportamento potrebbe essere dovuto alla fluidodinamica della colonna (cosa verificabile con l'utilizzo di una colonna con dimensioni maggiori come quella usata nell'impianto pilota) o ad un meccanismo più complicato del semplice scambio ionico.

Sono riportate in Tabella 20 le condizioni di esercizio dei cinque BT eseguiti:

Tabella 20: Condizioni di esercizio dei cinque BT

		BT1	BT2	BT3	BT4	BT5
Colonna	--	Colonna piccola				
d colonna	cm	1.3				
Altezza letto	cm	17.1	20.5	20.2	19.0	19.0
BV	mL	22.7	27.2	26.8	25.2	24.6
Massa resina	g_{dry}	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
Materiale	Piroaurite Calcinata					
ADSORBIMENTO						
Saoluzione ADS	Hera MWW					
EBCT	min	5.01	5.01	4.98	5.02	5.10
v_s	m/s	2.05	2.45	2.43	2.27	2.18
Tempo	h	77.5	63	86	164	75.5
Volume	L	21.1	20.5	27.8	49.3	21.8
BVs	--	928	754	1036	1955	889
DESORBIMENTO						
Soluzione DES	NaOH					
C	g/L	20	20	20	20	20
EBCT	min	8.5	9.9	10.1	10.7	10.5
v_s	m/s	3.	3.43	3.34	2.97	2.35
Tempo	h	5.67	2.22	6.57	7.22	4.42
Volume	L	0.91	0.36	1.04	1.02	0.63
BVs	--	40.0	13.4	38.9	40.5	25.8

Sono riportate in Tabella 21 i parametri riassunti ottenuti dall'esecuzione dei cinque test:

Tabella 21: Parametri medi ottenuti dai cinque test eseguiti su Piroaurite C. sia a breakpint che a saturazione

BREAKPOINT		
Adsorbimento		
		Valore medio
C_{L0}	mg_P/L	6
C_L	mg_P/L	1.02
MWW trattata	*BVs*	665
Y_{ads}	%	95%
η_{resin}	%	58%
Capacità operativa	$mg_P\, g_{dryresin}^{-1}$	7.5
	$m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$	0.48
Desorbimento		
C_L media nel prodotto	*mgP/L*	189
	mgCl/L	81
	$mgNO_3/L$	8
	$mgSO_4/L$	257
FINE TEST		
Adsorbimento		
		Valore Medio
C_{L0}	mg_P/L	6
C_L	mg_P/L	2.9
Fine condizionamento	$\%C_{l0}$	48
MWW alimentata	*L*	27.7

Y_{ads}	*%P*	86
	%Cl	12%
	%NO_3	23%
	%SO_4	11%
η_{resin}	*%*	83
Capacità operativa	$mg_P\, g_{dryresin}^{-1}$	9.43
	$m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$	0.61
Desorbimento		
Y_{des}	*%*	40
P recuperato	*%*	33
Fattore di conc.	*P*	32
	Cl	0.38
	NO_3	0.49
	SO_4	2.99
C_L mendio nel prodotto	mg_P/L	70
	mg_{Cl}/L	43
	mg_{NO3}/L	6
	mg_{SO4}/L	104

La resa di adsorbimento media ottenuta a breakpoint è del 95%, più alta del valore ottenuto a fine test di 86% (che è comunque molto elevato e maggiore rispetto alla resa di adsorbimento degli altri anioni). L'efficienza del letto è invece maggiore a fine test rispetto a breakpoint in quanto è espresso a seconda della frazione di letto/massa di adsorbente utilizzata; quindi, aumenterà a fine test quando una sua più grande frazione verrà utilizzata.

Dai dati riportati in Tabella 21 si può affermare che le rese di desorbimento sono invece basse, 33% di P è stato recuperato in media; come sottolineato prima, il desorbimento necessita di ottimizzazione.

Analizzando infine il fattore di concentrazione si ha la conferma dell'alta affinità della Piroaurite per il P, i dati riportano inoltre una capacità di concentrare il P di 70 volte rispetto la concentrazione dell'effluente di Inlet (1 mgP/L). Risulta inoltre possibile concentrare il solfato solo di 2-5 volte, mentre per quanto riguarda cloruro e nitrato, elementi non desiderati nel prodotto finale in quanto lo renderebbero inutilizzabile come materia prima seconda per la fabbricazione di fertilizzanti, si ha una diluizione a meno della metà della concentrazione iniziale della MWW.

Si può pensare di eliminare questi due composti eseguendo una raccolta frazionata dell'effluente di desorbimento; questa ipotesi verrà sviluppata nell'impianto pilota.

Modello di Thomas

I dati sperimentali della curva di breakthrough sono stati "fittati" con il Modello di Thomas, questo in modo da valutare se i parametri ottenuti dalla colonna a letto fisso sono modellizzabili.

Prendendo in esame il BT4 che è stato condotto fino al 88% di saturazione e dove la capacità operativa a fine del test può essere approssimata alla capacità operativa a saturazione, la rappresentazione del modello di Thomas con i dati sperimentali del BT4 è la seguente:

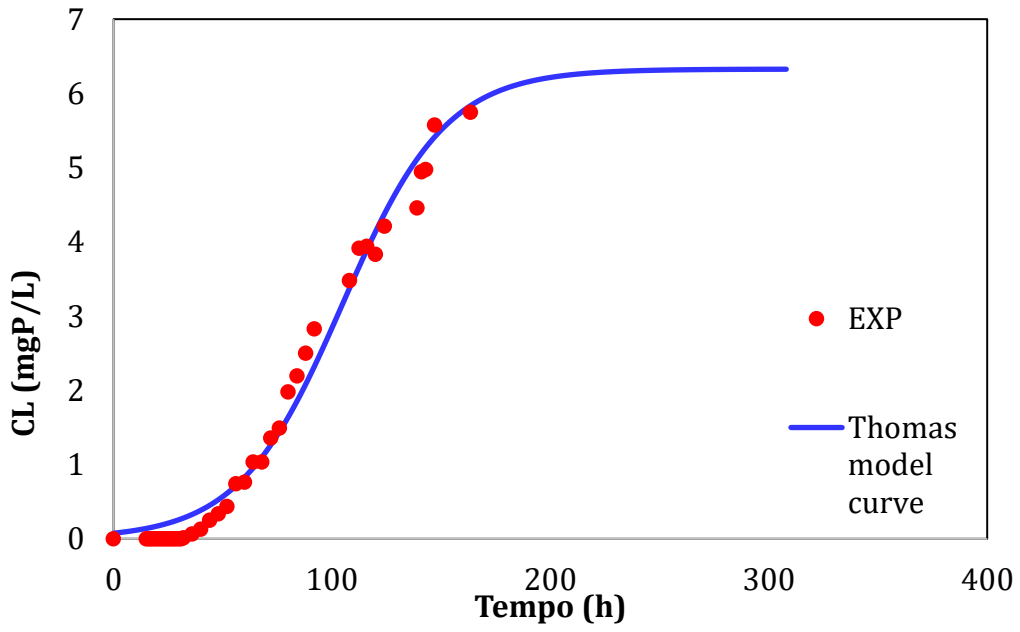

Figura 40: Modello di Thomas con i dati del BT4

I punti della curva di breakthrough corrispondono quasi perfettamente al modello; le condizioni della colonna sono molto vicine a quelle ideali.

Tabella 22: Parametri calcolati grazie al modello di Thomas e sperimentali della capacità operativa a saturazione per il BT4

	q_{sat} ***sperimentale***	q_{sat} ***Thomas model***	***Yads sperimentale***	***Yads Thomas model***	η_{resin} ***sperimentale***	η_{resin} ***Thomas model***
BT4	$mg_P\ g_{dryresin}^{-1}$	$mg_P\ g_{dryresin}^{-1}$	%	%	%	%
	14.1	14.2	64	63	99	98

Nella Tabella 22 sono riportate la resa di adsorbimento, la capacità operativa e l'efficienza del letto sia sperimentali a fine BT4 sia calcolate mediante il modello di Thomas; i valori sperimentali e quelli ottenuti utilizzando il modello di Thomas sono molto vicini tra loro, ciò testimonia che il modello può essere utilizzato per descrivere la capacità operativa a saturazione o parametri come l'efficienza del letto e la resa di adsorbimento.

I parametri ottenuti attraverso il modello di Thomas per i vari BT eseguiti sono riportati in Tabella 23:

Tabella 23: parametri ottenuti con il modello di Thomas per ogni BT

Parametri modello di Thomas					
	q_{sat}	q_{sat}	K_{Th}	Yads	η_{resin}
	$mg_P\ g_{dryresin}^{-1}$	$m_{eqP}\ g_{dryresin}^{-1}$	$L\ h^{-1}\ mg_P^{-1}$	%	%
BT1	9.2	0.59	0.013	88	90
BT2	10.9	0.71	0.007	91	61
BT3	15.8	1.02	0.007	90	80
BT4	14.2	0.92	0.007	63	98
BT5	10.0	0.65	0.011	98	55
Valore medio	12	0.78	0.009	86	77

I valori ottenuti rappresentano una buona stabilità delle performance di adsorbimento e desorbimento, inoltre i valori medi sono abbastanza simili a quelli del BT4 riportati in Tabella 23.

4.3.5 Test fluidodinamici post-breakthrough

Alla fine di ogni ciclo di adsorbimento e desorbimento è stato condotto un test fluidodinamico in modo da verificare l'impaccamento del letto.
In realtà i test effettuati sono due; un test denominato UP ed un dest denominato DOWN.
Durante il test UP è stata flussata NaOH 0.5M come soluzione tracciante all'interno della colonna contenente acqua demineralizzata mentre, durante il test DOWN, il contrario.
Sono riportati i parametri operativi dei vari test fluidodinamici in Tabella 24.

Tabella 24: parametri operative test fluidodinamici UP e DOWN per i cinque BT eseguiti

ID	TYPE	Q	V_S	EBCT
		mL/min	m/h	min
BT1	UP	4.5	2.0	5.6
	DOWN	4.5	2.0	5.6
BT2	UP	4.7	2.1	5.8
	DOWN	4.6	2.1	6.0
BT3	UP	4.5	2.0	6.0
	DOWN	4.5	2.1	5.9
BT4	UP	4.5	2.0	5.7
	DOWN	5.4	2.5	4.7
BT5	UP	4.5	2.0	5.6
	DOWN	5.4	2.5	4.7

Dai test fluidodinamici vengono elaborate una curva E (distribuzione del tempo di residenza in colonna) ed una curva F (distribuzione cumulativa del tempo di residenza in colonna). Le curve F hanno andamenti molto diversi tra test UP e DOWN e ciò è imputabile alla dinamica dell'elettrodo con cui si è misurata la conducibilità della soluzione.

Durante il test UP l'elettrodo misura un aumento di corrente mentre durante il test DOWN viene misurata una diminuzione di corrente. Entrambe le curve sono valide al fine di elaborare le informazioni ricercate, vengono riportate le curve F dei vari BT dei test UP per comodità.

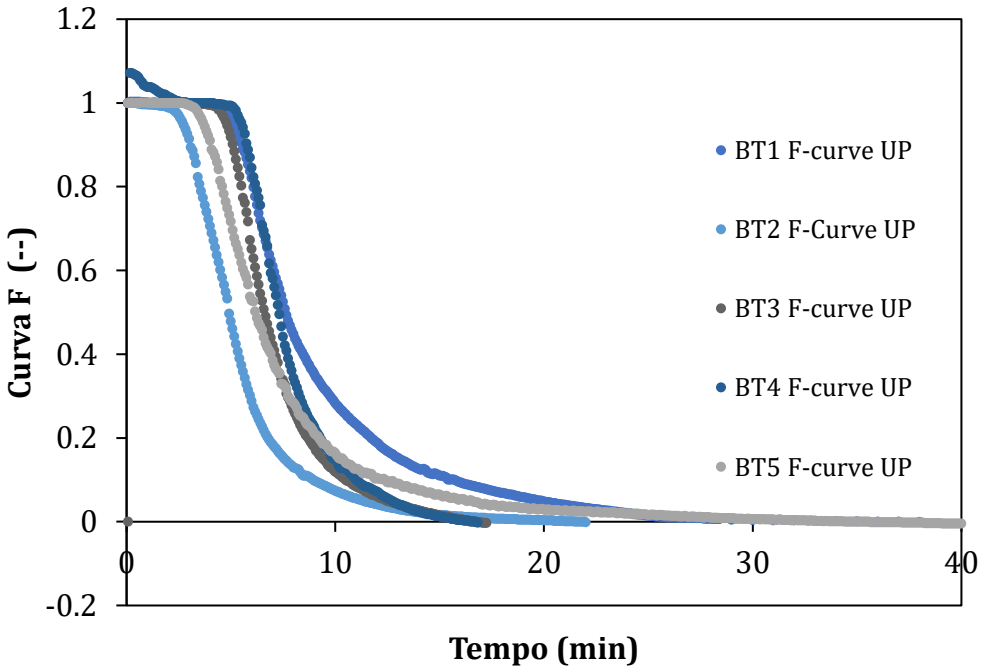

Figura 41: Curva F UP test per ogni BT eseguito

Le curve presentato trend simili, indice della riproducibilità della fluidodinamica del letto anche a seguito di backwash, la loro sovrapposizione completa sarebbe impossibile. In quanto a seguito del backwash vi sarà una variazione anche se minima dell'impaccamento della resina.

Sono di seguito riportate le curve E ed F ottenute dal test fluidodinamico eseguito durante la caratterizzazione avvenuta prima del BT5.

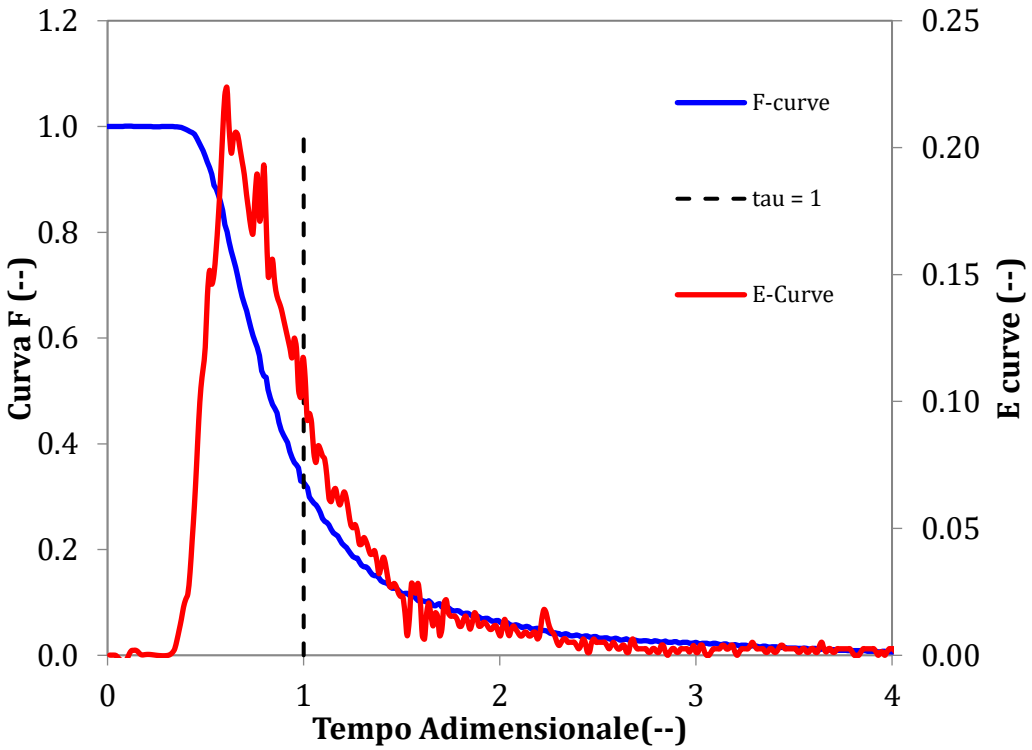

Figura 42: Curva E e curva F ottenute durante il test fluidodinamico per la caratterizzazione della Piroaurite C. (0.355 – 0.71 mm) impaccata in una colonna di diametro 13mm e 40cm di altezza

I parametri calcolati attraverso i test fluidodinamici per i BT eseguiti sono riportati in Tabella 25;

Tabella 25: Parametri ottenuti dalla curva E per ogni BT eseguito

	HETP	AS	POROSITÀ	h
	mm	-	*%*	-
BT1	2.8	3.76	150.2	5.2
BT2	14.3	1.25	81.6	26.8
BT3	18.1	2.94	107.4	34.0
BT4	27.0	2.87	126.0	50.7
BT5	8.7	4.08	119.8	16.3

Questi parametri sono utili alla determinazione dell'efficienza della colonna, sono riportati valori di H molto elevati (normalmente h≤3). Questo può essere dovuto all'alta velocità superficiale

utilizzata. Per lo stesso motivo si ottengono valori di porosità così elevati e, ovviamente, impossibili.

Inoltre, è possibile notare che i valori di As sono molto elevati e non ricadono all'interno dell'intervallo ottimale (0.8 < x < 1.8). La curva tende a scodare molto: questo potrebbe essere dovuto alla piccola dimensione della colonna di laboratorio utilizzata (h=40 cm, d=13mm) dove l'altezza del letto si aggira intorno ai 20 cm.

Introducendo il numero di *Peclet* che rappresenta il rapporto tra convezione e dispersione assiale:

$$(54)\ Pe = \frac{t\ convezione}{t\ dispersione} = \frac{vs * L}{\epsilon * De} = Re * Pr$$

In regime laminare esso dipende solo dalla lunghezza del letto L e si può quindi dedurre che sarà relativamente basso. Si avrà un t dispersione che sarà maggiore di t convezione. Il numero di Peclet, come si deduce dall'equazione, dipende dal Reynolds e dal numero di Prandtl, quindi aumentando il numero di Pe aumenta il Re, consentendo il passaggio da flusso a pistone a fase perfettamente miscelata.

4.4 Isoterme

È stata eseguita un'isoterma a 9 punti mettendo a contatto la resina scaricata dalla colonna a seguito dei test di breakthrough e acqua HERA MWW a diverse concentrazioni. Le condizioni di lavoro sono dettagliatamente riportate nel capitolo 3.2.4.

Vengono presentati i risultati in Figura 43.

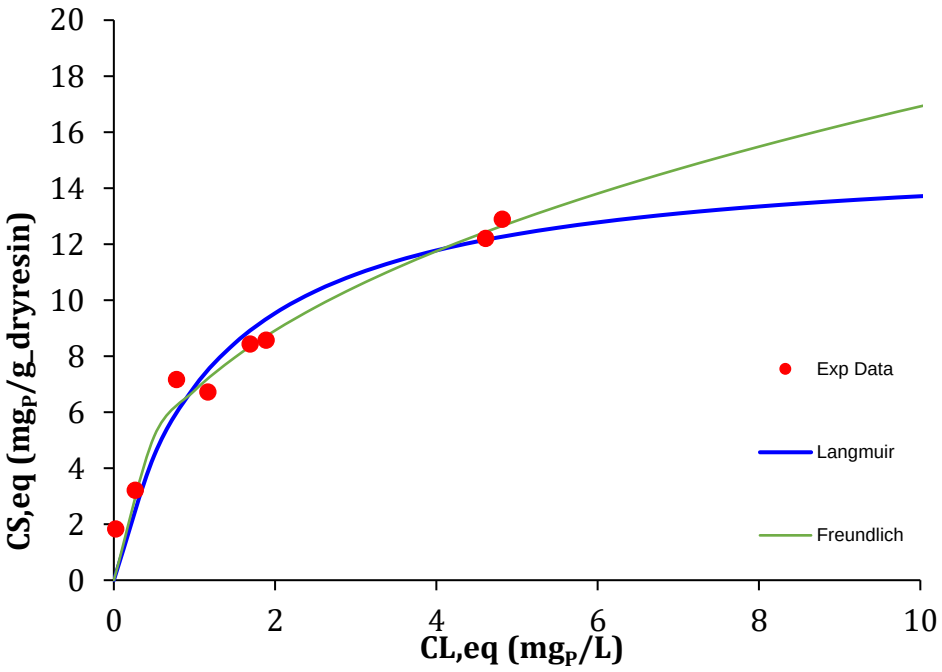

Figura 43: Isoterma di adsorbimento di P a 9 punti di Piroaurite C. sottoposta a 5 BT con acqua HERA MWW

Per interpolare i punti ottenuti sono stati scelti il modello Langmuir e Freundlich, che sono stati analizzati e comparati in Figura 43.

I modelli sono risultati entrambi validi a rappresentare i dati sperimentali, il modello Freundlich risulta fittare i dati in modo lievemente migliore ma entrambi gli R^2 ottenuti sono valori prossimi all'1 come mostrato in Tabella 26.

Tabella 26: parametri di regressione per il modello Langmuir e Freundlich

Materiale	**Piroaurite Calcinata**
Acqua testata	HERA MWW

Langmuir	C_S^{∞}	$mg_P\ g_{dryresin}^{-1}$	15.4±3.1
	K_{eq}	$mL\ mg_P^{-1}$	0.81±0.47
	R^2	-	0.944
Freundlich	K_F	L/m_{eq}	6.77±0.73
	n	-	2.51±0.58
	R^2	-	0.979

La capacità operativa a saturazione risulta essere di 13.1 $mg_P\ g_{dryresin}^{-}$, valore coerente con quello ottenuto dal modello di Thomas di 12 ±3 $mg_P\ g_{dryresin}^{-}$ma maggiore del valore medio sperimentale calcolato alla fine dei vari BT 9.43 $mg_P\ g_{dryresin}^{-1}$. Questo in realtà non è strano: normalmente la capacità ottenuta in test batch è maggiore rispetto a quella ottenuta mediante test in continuo, dove la saturazione non viene solitamente raggiunta.

Infine, dalla Figura 43 si evince una somiglianza con il modello di Freundlich e con l'isoterma Favorevole descritta nel capitolo 1.3.1.1, perciò è possibile ottenere grandi quantità di P adsorbite nel solido anche partendo da una bassa concentrazione di P nel liquido di partenza.

4.5 Caratterizzazione materiale post-breakthrough

Si è compiuta una caratterizzazione del materiale anche a seguito dei cinque BT eseguiti, in modo da valutare la sua durabilità e se fosse cambiata la sua struttura.

Gli LDH di cui fa parte la Piroaurite sono infatti conosciuti per il loro effetto memoria, come descritto nel capitolo 1.3.3. A seguito del BT1 è possibile che il materiale non sia rimasto nella sua struttura di ossido misto ma che grazie all'effetto memoria sia ritornato alla sua struttura pre-calcinazione.

4.5.1 XRD BET

Lo spettro XRD della Piroaurite calcinata alla fine dei cinque cicli di breakthrough è riportato in Figura 44. Confrontandola con lo spettro riportato in Figura 32 si può affermare che la struttura ha effettivamente effetto memoria e che, quindi, presumibilmente a seguito del BT1, la struttura non

è più quella ad ossidi misti ottenuta con la calcinazione, ma è quella della Piroaurite pre-calcinazione.

Questo non inficia la resa di processo che durante i BT, che si mantiene costante, ma suggerisce che il passaggio di calcinazione eseguito a 450°C per 5 h potrebbe essere inutile, cosa che consentirebbe di eliminarlo ottenendo un grande risparmio in energia e tempo e quindi una diminuzione dei costi di sintesi.

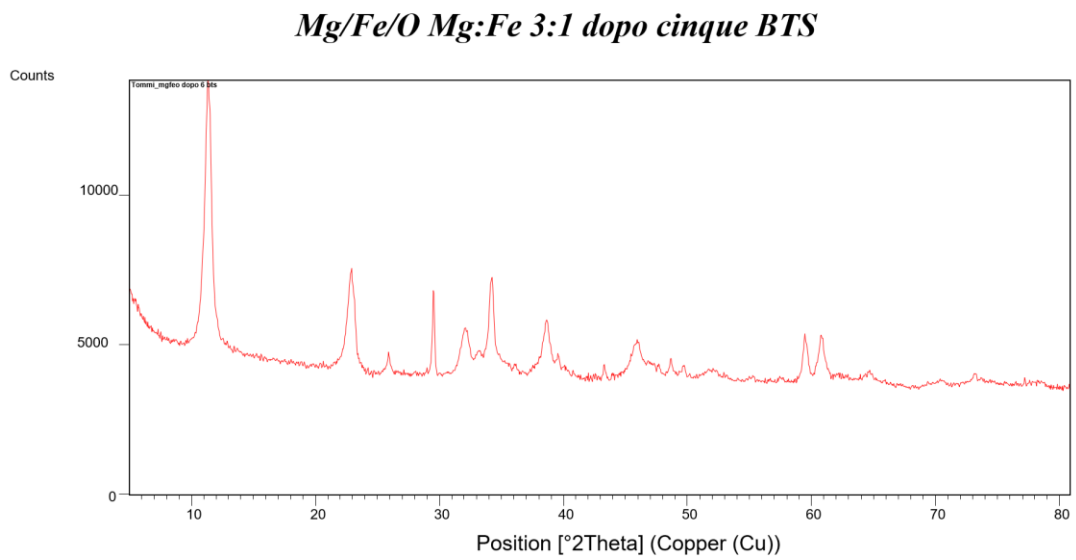

Figura 44: Analisi della Piroaurite calcinata dopo l'esecuzione di cinque BT

È stata eseguita anche un'analisi BET, in modo da valutare l'area superficiale specifica alla fine dei test. Essa risulta aumentare, probabilmente perché il materiale ha subito delle modifiche fisiche dovute al continuo flusso d'acqua in colonna.

Tabella 27: Risultati BET per Piroaurite C. pre e post BT

SAMPLE	SSA (m^2/g)
Mg/Fe/O post 5 BTS	79
Mg/Fe/O pre test	63

4.6 Confronto con HAIX Layne^{RT}

La Piroaurite Calcinata è stata confrontata con un materiale che aveva presentato in test precedenti dei risultati promettenti: l'HAIX Layne^{RT} che è un materiale commerciale.

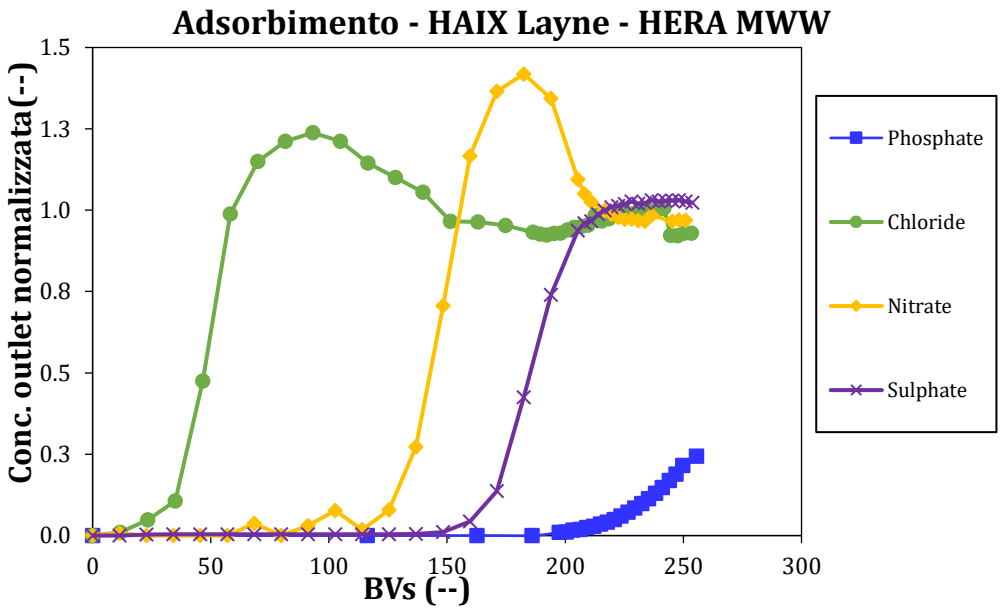

Figura 45: Curva di Breakthrough ottenuta con HERA MWW 7mgP/L e HAIX LayneRT, con EBCT = 5 min

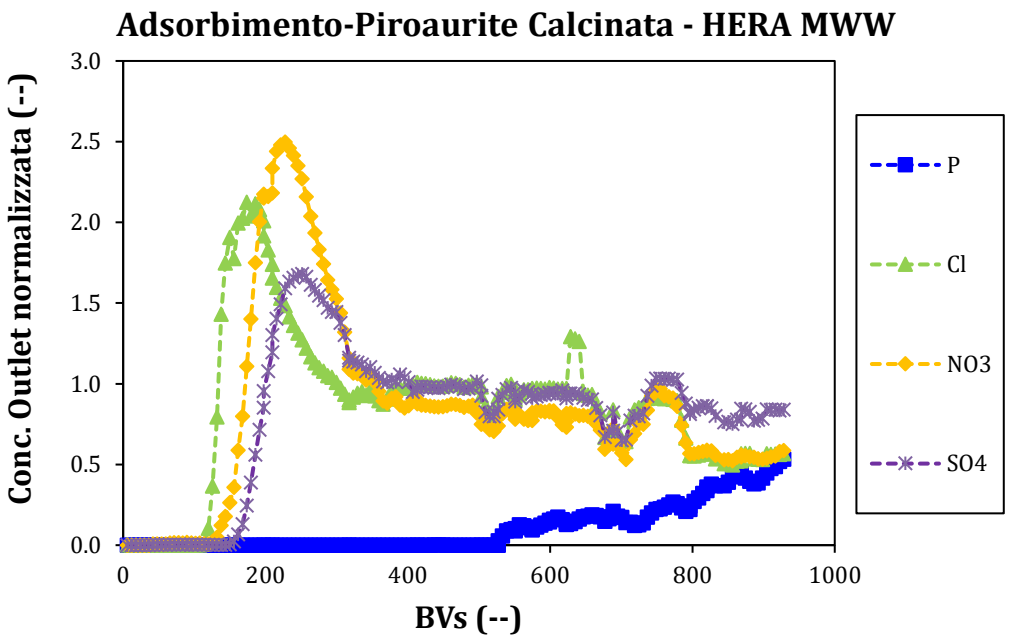

Figura 46: Curva di Breakthrough ottenuta con HERA MWW 7mgP/L e HAIX Layne^{RT}, con EBCT = 5 min

Nelle Figure 45 e 46 sono riportate le curve di Breakthrough effettuate con la resina HAIX Layne e con la Piroaurite calcinata. Mettendo a confronto le curve che sono state ottenute, è evidente che l'uscita di fosfato con l'HAIX Layne^{RT} avviene molto prima (200BV) rispetto alla Piroaurite Calcinata (450 BV).

La saturazione nel caso dell'HAIX Layne^{RT} è raggiunta a circa 375 BV mentre nel caso nella Piroaurite calcinata la saturazione è raggiunta a circa 900 BV, è quindi possibile trattare una portata d'acqua molto maggiore nel caso della Piroaurite Calcinata rispetto al caso dell'HAIX Layne^{RT}.
È possibile anche comparare i test isotermici eseguiti su i due materiali e riportati in Figura 47.

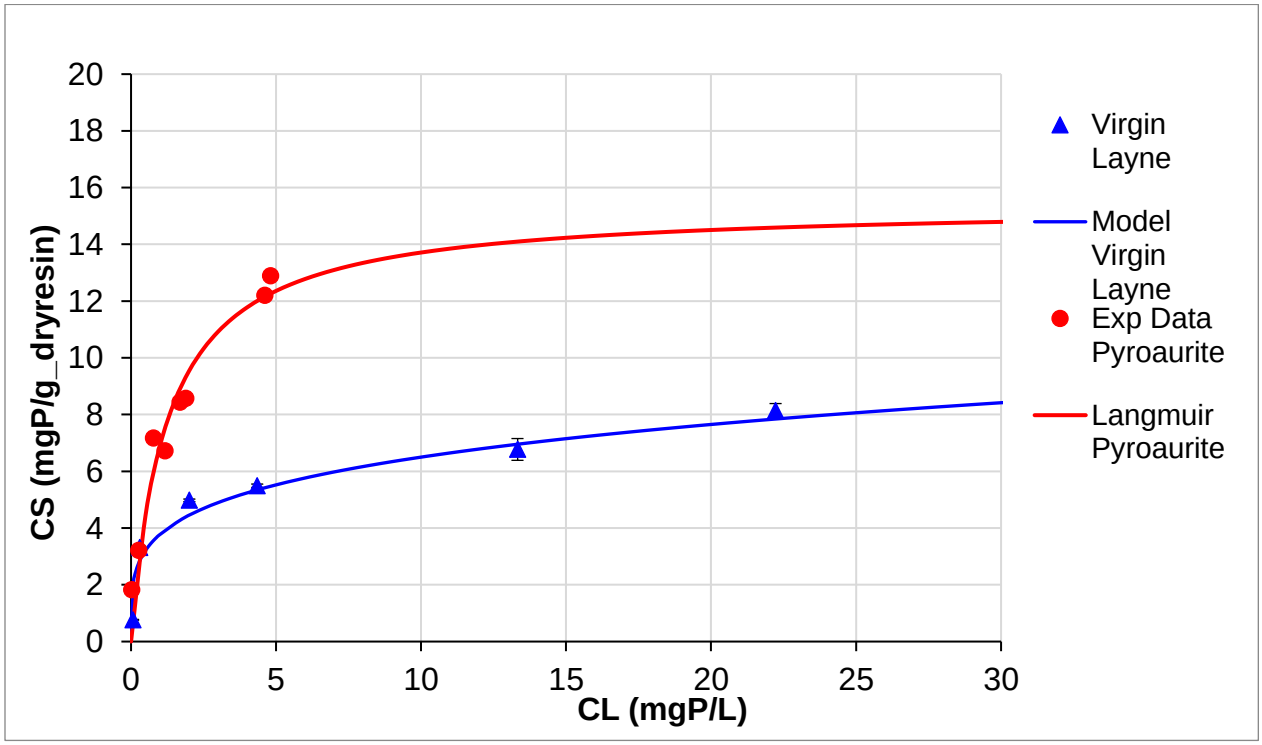

Figura 47: Isoterma Piroaurite Calcinata e HAIX Layne con corrispettivi modelli di Langmuir

In Figura 47 sono riportati i dati sperimentali ottenuti dai due test isotermici, per entrambi i set si è deciso di riportare il modello di Langmuir. Già dalle curve è possibile vedere che la Piroaurite presenta concentrazioni sul solido maggiori a parità di concentrazione nel liquido.
Questo è indice di una maggiore capacità del materiale.
È possibile comparare i parametri ottenuti dai test isotermici eseguiti sulle due resine e riportati in Tabella 28.

Tabella 28: Tabella riassuntiva dei parametri ottenuti dalle isoterme eseguite su HAIX Layne e Piroaurite C.

	TC		**q_{sat_isoth}**		**q_{sat_Thomas}**		**q_{BP}**	
	mg_P $g_{dryresin}^{-1}$	m_{eq} $g_{dryresin}^{-1}$	mg_P $g_{dryresin}^{-1}$	m_{eq} $g_{dryresin}^{-1}$	mg_P $g_{dryresin}^{-1}$	m_{eq} $g_{dryresin}^{-1}$	mg_P $g_{dryresin}^{-1}$	m_{eq} $g_{dryresin}^{-1}$
HAIX Layne	45	1.45	6	0.39	6.5	0.42	5.4	0.35
Calcined Pyroaurite	258	8.29	13.1	0.85	12	0.77	7.5	0.48

Sono riportate in Tabella 28 la capacità totale (TC), la capacità operativa ottenuta dalle isoterme (q_{sat_isoth}), dal modello di Thomas (q_{sat_Thomas}) e al breakpoint (q_{BP}).
La capacità totale nel caso della Piroaurite Calcinata è circa 5 volte maggiore rispetto a quella dell'HAIX Layne^{RT}, anche $qsat_{_Thomas}$ e q_{sat_isoth} risultano essere fino a due volte maggiori nel caso della Piroaurite Calcinata: da ciò si deduce che quest'ultima presenta un numero molto maggiore di siti attivi per l'adsorbimento di P.
Infine, anche q_{BP} è maggiore nel caso della Piroaurite Calcinata, anche se di poco.

4.7 Piroaurite non calcinata

A seguito degli spettri XRD ottenuti dopo i cinque BT eseguiti è stato ritenuto interessante approfondire il possibile utilizzo della Piroaurite non calcinata come materiale adsorbente. Questa, infatti, da una prima analisi eseguita tramite isoterme a singolo punto presentava capacità inferiori alla Piroaurite calcinata ma comparabili con l'HAIX Layne ^{RT,} come mostrato in Figura 29.
Il materiale è stato quindi impaccato in colonna ma durante i test preliminari si è notata una polverizzazione del materiale, di cui un'immagine è riportata in Figura 48. Ciò non ha consentito di portare a compimento i successivi test.

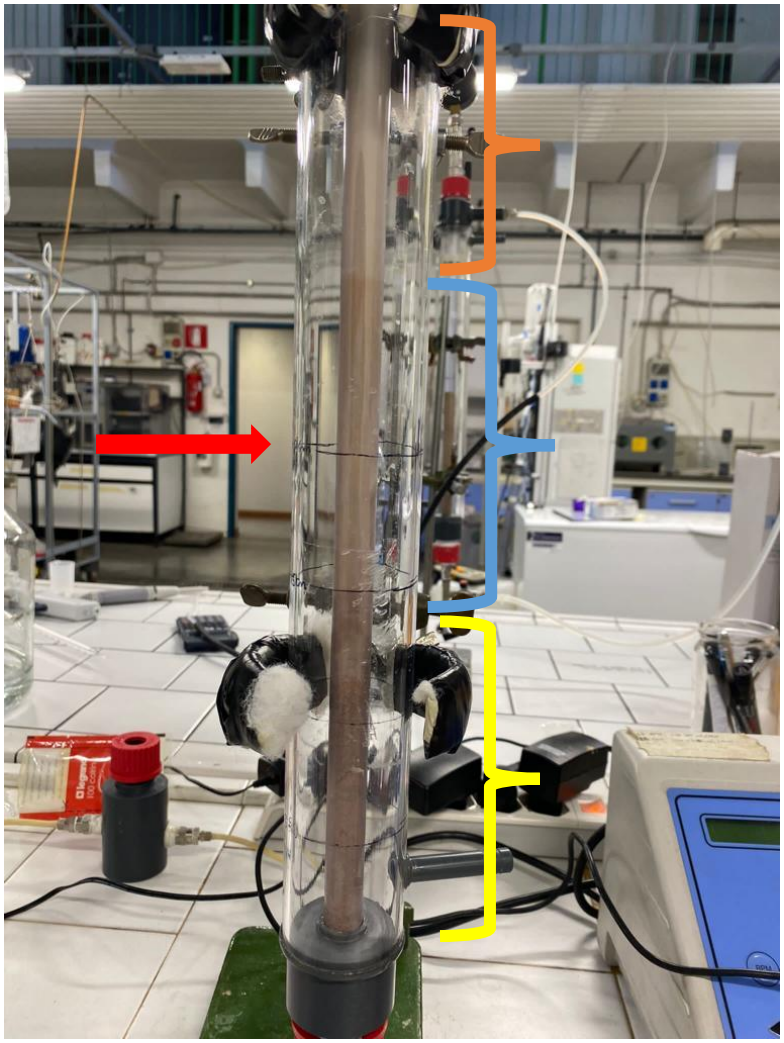

Figura 48: Piroaurite non calcinata in colonna di h=40cm e d=13mm

In Figura 48 viene indicata con una freccia in rosso l'iniziale altezza del letto ed è evidente come il letto abbia subito un'espansione. Tale espansione è avvenuta a seguito del primo backwash del letto che ha portato alla creazione di tre zone a diversa granulometria (indicate con delle graffe arancione, gialla e blu).

La granulometria iniziale del materiale era di 0.355-0.71 mm, ma essa si è persa all'avvio del backwash, il materiale, infatti, si è polverizzato dimostrando di non avere una adeguata resistenza meccanica per poter eseguire processi di questo tipo.

Si rendono quindi necessari ulteriori test su questo tipo di materiale. Una soluzione possibile potrebbe essere quella di aumentare la pressione a cui il materiale viene sottoposto in pressa, al fine di impartire proprietà meccaniche superiori ed evitare il rigonfiamento del materiale in acqua.

5. Conclusioni

L'obbiettivo di questo progetto è stato quello di sviluppare un processo di adsorbimento e scambio ionico volto al recupero di fosforo da acque reflue municipali, al fine di produrre un'acqua depurata da fosforo e una materia prima seconda utilizzabile come fertilizzante.

Per fare ciò, una serie di materiali, ritenuti promettenti, è stata testata tramite isoterme a singolo punto, condotte con concentrazioni di 7mgP/L e 90mgP/L. A seguito di esse il materiale scelto è risultato essere la Piroaurite Calcinata, un LDH sintetizzato nei laboratori del dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna.

Il materiale è stato caratterizzato tramite XRD e BET in modo da accertarsi della corretta esecuzione del processo di sintesi e calcinazione.

A seguito dei test preliminari condotti su questo materiale è possibile affermare che esso ha una capacità totale tra 8 e 9 $m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$ (circa 260 $mg_p\ g_{dryresin}^{1}$). È possibile concludere che la Piroaurite Calcinata ha una buona capacità verso il P che potrebbe essere però compromessa ad elevate concentrazioni di Cl nella soluzione Inlet.

Un'elevata affinità è stata dimostrata anche da un'isoterma a 9 punti che viene interpolata sia con il modello di Langmuir che di Freundlich e segue il comportamento dell'isoterma reversibile, ciò significa che la Piroaurite Calcinata è in grado di adsorbire grandi quantità di P anche a piccole concentrazioni iniziali nel liquido.

Dopo l'esecuzione di un test fluidodinamico che ha confermato il corretto impaccamento del letto, sono stati condotti cinque test di adsorbimento con EBCT 5 minuti da cui è possibile affermare che:

- Il materiale presenta un'ottima selettività verso il fosfato, che viene eluito dalla colonna dopo gli altri anioni competitori presenti in soluzione. Si assiste all'uscita del fosfato dalla colonna dopo un elevato numero di Bed Volume. Questo consente il trattamento di elevati volumi d'acqua prima della rigenerazione del letto adsorbente.
- I cinque test eseguiti si sono dimostrati ripetibili, ciò consente di affermare che il materiale è durevole, viene rigenerato correttamente e che l'EBCT scelto è corretto per i fenomeni di adsorbimento.
- Dai cinque test eseguiti si sono attenuti valori di: resa di adsorbimento di P dell'86%, efficienza di utilizzo dei siti attivi della resina 83% e capacità operativa della resina a fine

test di 0.61 $m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$ (9.4 $mg_P/g_{dryresin}$) che dimostrano che il materiale è adeguato al processo trattato.

- Il modello di Thomas si dimostra congruente ai valori sperimentali ottenuti, la capacità operativa a fine test ottenuta tramite il modello rispecchia quella ottenuta sperimentalmente dalle Isoterme.

Dopo ogni ciclo di adsorbimento è stato condotto un ciclo di desorbimento con NaOH 0.5 M e EBCT 10 minuti, al seguito di rigenerare il materiale e dai quali è possibile concludere che:

- la resa di desorbimento è del 40% con un 33% di grado di purità del prodotto finale.
- Il processo necessita di ottimizzazione come una variazione di EBCT o il cambio di temperatura
- Si può anche pensare ad una raccolta frazionata del prodotto desorbito, questi processi di ottimizzazione saranno condotti in futuro all'interno di un impianto pilota.

Inoltre, è stata eseguita una valutazione fluidodinamica del letto a seguito di ogni ciclo di adsorbimento/desorbimento, da cui si conclude una riproducibilità della fluidodinamica fra i test. I valori anomali riscontrati per porosità, As ed h, sono riconducibili all'altezza del letto che non è adeguata. Anche in questo caso successivi test su un impianto pilota si rendono necessari.

È stata infine eseguita una caratterizzazione del materiale dopo i cicli di adsorbimento/desorbimento tramite XRD e BET, dai quali è risultato che il materiale non presenta la stessa struttura ad ossido misto iniziale. Questo è dovuto all'effetto memoria tipico degli LDH: la Piroaurite Calcinata è tornata alla struttura non calcinata a seguito di idratazione.

Perdendo effettivamente la struttura calcinata si è reputato interessante eseguire dei test sulla Piroaurite non calcinata, sintetizzata nei laboratori del dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna.

Se i risultati ottenuti saranno comparabili con la Piroaurite Calcinata, il processo di calcinazione potrà essere eliminato.

I test eseguiti sulla Piroaurite non calcinata si sono però rilevati inconcludenti in quanto il materiale non presenta un adeguata resistenza meccanica, suggerendo che la calcinazione potrebbe essere comunque necessaria per impartire al materiale un'adeguata resistenza meccanica.

Confrontando infine i risultati ottenuti dai test sulla Piroaurite Calcinata e quelli ottenuti precedentemente a questo studio sull'HAIX Layne^{RT}, il materiale sintetizzato dimostra una capacità totale molto maggiore, 8-9 $m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$ (contro i 1.5 $m_{eq}\ g_{dryresin}^{-1}$ della Layne), una

capacità operativa a saturazione con acqua HERA MWW maggiore 0.77 $m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$ (contro 0.42 $m_{eq}\, g_{dryresin}^{-1}$ della Layne*)* e una maggiore selettività come, dimostrato dai test in breakthrough dove viene raggiunta la saturazione a circa 900 BV (contro circa 400 BV della Layne).

Il materiale risulta quindi essere molto promettente per il recupero di fosforo da acque reflue municipali, si ritiene però opportuno sviluppare maggiormente il processo in futuro:

- Ottimizzando il processo di desorbimento: EBCT, temperatura, soluzione desorbente e la sua concentrazione.
- Frazionando il prodotto desorbito in modo da ottenere frazioni più concentrate in fosfato, con un contenuto limitato di cloruro. Facendo ciò viene persa una frazione di P adsorbito, ma viene aumentata la purità della soluzione. Questa possibilità verrà esplorata in un impianto pilota.
- Ottimizzando la fluidodinamica del processo trasferendo il materiale in una colonna di dimensioni maggiori e testarlo quindi in un impianto pilota automatico.

Bibliografia

[1]. Cordell, D., Drangert, J. O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change, 19(2), 292–305. doi:10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009

[2]. https://fit4reuse.org/about/fit4reuse-objectives/, consultato il 25/02/2022

[3]. Mayer, B. K., Baker, L. A., Boyer, T. H., Drechsel, P., Gifford, M., Hanjra, M. A., Parameswaran, P., Stoltzfus, J., Westerhoff, P., & Rittmann, B. E. (2016). Total Value of Phosphorus Recovery. Environmental Science and Technology, 50(13), 6606–6620. doi: 10.1021/acs.est.6b01239"

[4]. Tharanga, «3 Wastewater Characterization Mogens Henze and Yves Comeau 3.1 THE ORIGIN OF WASTEWATER», Consultato: 20 dicembre 2021. [Online].

[5]. P. Cornel and C. Schaum, 'Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs', Water Sci. Technol., vol. 59, no. 6, pp. 1069–1076, Mar. 2009, doi: 10/b73gj9."

[6]. Y. Ye et al., 'Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater', Sci. Total Environ., vol. 576, pp. 159–171, Jan. 2017, doi: 10/f9jjpb"

[7]. J. T. Bunce, E. Ndam, I. D. Ofiteru, A. Moore, and D. W. Graham, 'A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems', Front. Environ. Sci., vol. 6, p. 8, Feb. 2018, doi: 10/gjf8rw."

[8]. B. Acevedo, A. Oehmen, G. Carvalho, A. Seco, L. Borrás, and R. Barat, 'Metabolic shift of polyphosphate-accumulating organisms with different levels of polyphosphate storage', Water Res., vol. 46, no. 6, pp. 1889–1900, Apr. 2012, doi: 10/fxn389"

[9]. K. Larsdotter, 'Wastewater treatment with microalgae – a literature review', 2006."

[10]. Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2008). Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. Chemical Engineering Journal, 141(1–3), 67–74. "

[11]. G. Rayner-Canham and T. Overton, Descriptive inorganic chemistry, 4th ed. New York: W.H. Freeman, 2006."

[12]. Wu, Q. & Bishop, P. L. 2004 Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant, NRC Research Press Website "

[13]. Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M., & Ra, C. S. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization - A review. Arabian Journal of Chemistry, 7(1), 139–155. Doi: 10.1016/j.arabjc.2013.10.007"

[14]. Petzet, S., Peplinski, B., & Cornel, P. (2012). On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. Water Research, 46(12), 3769–3780. doi: 10.1016/j.watres.2012.03.068"

[15]. B. K. Mayer et al., 'Total Value of Phosphorus Recovery', Environ. Sci. Technol., vol. 50, no. 13, pp. 6606–6620, Jul. 2016, doi: 10/f8vqhp."

[16]. L. Egle, H. Rechberger, J. Krampe, and M. Zessner, 'Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies', Sci. Total Environ., vol. 571, pp. 522–542, Nov. 2016, doi: 10/f84nqr."

[17]. Y. Cohen, 'Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid', Environ. Technol., vol. 30, no. 11, pp. 1215–1226, Oct. 2009, doi: 10/dm77tw."

[18]. J. C. Prajapati, H. S. Syed, e J. Chauhan, «Removal of Ammonia from wastewater by ion exchange technology», vol. 1, n. 9, pag. 6, 2014."

[19]. L. Blaney, S. Cinar, e A. Sengupta, «Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater», Water Res., vol. 41, n. 7, pagg. 1603–1613, apr. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.01.008.

[20]. W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriott, Unit operations of chemical engineering, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

[21]. Mayer, B. K., Baker, L. A., Boyer, T. H., Drechsel, P., Gifford, M., Hanjra, M. A., Parameswaran, P., Stoltzfus, J., Westerhoff, P., & Rittmann, B. E. (2016). Total Value of Phosphorus Recovery. Environmental Science and Technology, 50(13), 6606–6620. doi:10.1021/acs.est.6b01239"

[22]. C. Tien, Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications, 1st edition. Cambridge, MA: Elsevier, 2018"

[23]. N. Powell, A. Shilton, Y. Chisti, and S. Pratt, 'Towards a luxury uptake process via microalgae - Defining the polyphosphate dynamics', Water Res., p. 7, 2009, doi: 10/dr53cv.

[24]. R. Liu, L. Chi, X. Wang, Y. Sui, Y. Wang, e H. Arandiyan, «Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water», J. Environ. Chem. Eng., vol. 6, n. 4, pagg. 5269–5286, ago. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.08.008

[25]. Adsorbimento-lucidi Pinelli_ver.1.5.0. (n.d.)."

[26]. Y. Ye et al., 'A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management', Bioresour. Technol., vol. 268, pp. 749–758, Nov. 2018, doi: 10/gfbt7g

[27]. A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A. R. Khataee, and A. Lakzian, 'Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide', Appl. Clay Sci., vol. 80–81, pp. 305–312, Aug. 2013, doi: 10/gjx8

[28]. H. Kathrin, B. Stefanie, O. Onno SWF, e O. Hans-Werner, «Eco-innovations in the German fertilizer supply chain: Impact on the carbon footprint of fertilizers», Plant Soil Environ., vol. 63, n. No. 12, pagg. 531–544, dic. 2017, doi: 10.17221/499/2017-PSE.

[29]. Seida, Y., & Nakano, Y. (2002). Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. In Water Research (Vol. 36).

[30]. Das, J., Patra, B. S., Baliarsingh, N., & Parida, K. M. (2006). Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. Applied Clay Science, 32(3–4), 252–260. doi: 10.1016/j.clay.2006.02.005

[31]. Dias, A. C., & Fontes, M. P. F. (2020). Arsenic (V) removal from water using hydrotalcites as adsorbents: A critical review. In Applied Clay Science (Vol. 191). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.clay.2020.105615"

[32]. S. Daniel, '1. Layered double hydroxides: fundamentals to applications', Layer. Double Hydroxides, p. 76

[33]. Wang, S. L., Cheng, C. Y., Tzou, Y. M., Liaw, R. B., Chang, T. W., & Chen, J. H. (2007). Phosphate removal from water using lithium intercalated gibbsite. Journal of Hazardous Materials, 147(1–2), 205–212. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.067"

[34]. Huang, W., Zhang, Y., & Li, D. (2017). Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review. In Journal of Environmental Management (Vol. 193, pp. 470–482). Academic Press. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.02.030"

[35]. Ashekuzzaman, S. M., & Jiang, J. Q. (2017). Strategic phosphate removal/recovery by a re-usable Mg–Fe–Cl layered double hydroxide. Process Safety and Environmental Protection, 107, 454–462. doi: 10.1016/j.psep.2017.03.009"

[36]. Deng, L., & Shi, Z. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg-Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. Journal of Alloys and Compounds, 637, 188–196. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.022"

[37]. Liu, C., Zhang, M., Pan, G., Lundehøj, L., Nielsen, U. G., Shi, Y., & Hansen, H. C. B. (2019). Phosphate capture by ultrathin MgAl layered double hydroxide nanoparticles. Applied Clay Science, 177, 82–90. doi: 10.1016/j.clay.2019.04.01"

[38]. S. Daniel, '1. Layered double hydroxides: fundamentals to applications', Layer. Double Hydroxides, p. 76

[39]. S. Kesavan Pillai, P. Kleyi, M. de Beer, and P. Mudaly, 'Layered double hydroxides: An advanced encapsulation and delivery system for cosmetic ingredients-an overview', Appl. Clay Sci., vol. 199, p. 105868, Dec. 2020, doi: 10/gkz4fb."

[40]. S. Thomas, 'Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites', p. 886

[41]. Lundehøj, L., Cellier, J., Forano, C., & Nielsen, U. G. (2019). Atomic Level Understanding of Orthophosphate Adsorption by Magnesium Aluminum-Layered Double Hydroxides - A Multitechnique Study. Journal of Physical Chemistry C, 123(39), 24039–24050. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05891"

[42]. Kumar, I. A., & Viswanathan, N. (2017). Fabrication of metal ions cross-linked alginate assisted biocomposite beads for selective phosphate removal. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(2), 1438–1446. doi: 10.1016/j.jece.2017.02.005"

[43]. Pan, B., Wu, J., Pan, B., Lv, L., Zhang, W., Xiao, L., Wang, X., Tao, X., & Zheng, S. (2009). Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents. Water Research, 43(17), 4421–4429. doi: 10.1016/j.watres.2009.06.055"

[44]. Blaney, L. M., Cinar, S., & SenGupta, A. K. (2007). Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. Water Research, 41(7), 1603–1613. doi: 10.1016/j.watres.2007.01.008"

[45]. Ramirez, A., Giraldo, S., García-Nunez, J., Flórez, E., & Acelas, N. (2018). Phosphate removal from water using a hybrid material in a fixed-bed column. Journal of Water Process Engineering, 26, 131–137. doi: 10.1016/j.jwpe.2018.10.008"

[46]. https://www.ferrosorp.de/english/produkte/ferrosorpplus/index.html, consultato il 22/02/2022"

[47]. Laboratory Procedures for Testing AmberlystTM and AmberliteTM ion exchange resins and adsorbents FOR THE PURIFICATION AND RECOVERY OF CHEMICALS AND METALS Chemical Processing Laboratory Guide 2. (n.d.)."

[48]. Fisher Scientific Inc, T. Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC System Operator's Manual"

[49]. Peleka, E. N., & Deliyanni, E. A. (2009). Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. DES, 245, 357–371"

[50]. Hsu, L. C., Tzou, Y. M., Chiang, P. N., Fu, W. M., Wang, M. K., Teah, H. Y., & Liu, Y. T. (2019). Adsorption mechanisms of chromate and phosphate on hydrotalcite: A combination of macroscopic and spectroscopic studies. Environmental Pollution, 247, 180–187"

[51]. Kuzawa, K., Jung, Y. J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., & Lee, T. G. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. Chemosphere, 62(1), 45–52"

[52]. «Lange LCK349 Phosphate Ortho / Total cuvette test 0.05 - 1.5 mg/L PO4-P». https://www.lab-shop.com/environmental-testing-c95/test-kits-c104/hach-lange-lck349-phosphate-ortho-total-cuvette-test-0-05-1-5-mg-l-po4-p-p475 (consultato 16 febbraio 2022)."

[53]. 1-McCabe - Cap.25 Adsorption. (n.d.)."

[54]. López, M. (2012). Ion Exchange Fundamentals"

[55]. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. In Chemical Engineering Journal (Vol. 156, Issue 1, pp. 2–10). "

[56]. A. Dabrowski "Adsorption-from theory to practice, Faculty of Chemistry, M.Curie-Skłodowska Uniersity, 20031 Lublin, Poland, 1999;"

[57]. Lin, L. et al. (2013) 'Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites', Separation and Purification Technology, 103, pp. 15–20. doi: 10.1016/j.seppur.2012.10.005"

[58]. Levenspiel, O. (1999) 'Chapter 11 Basics of Non-Ideal Flow', in Wiley"

[59]. Martin J.P. and Synge R.L., "A new form of chromatogram employing two liquid phases", Wool Industries Research Association, Torridon, Headinngley, Leeds 1941"

[60]. GE Healthcare (2010) 'Column Efficiency Testing', Column Efficiency Testing, p. Application note 28-9372-07 AA"

[61]. Chowdhury et al. "Evaluating Design Parameters for Breakthrough Curve Analysis and Kinetics of Fixed Bed Columns for Cu(II) Cations Using Lignocellulosic Wastes", BioResources, December 2014"

[62]. Benselka-Hadj Abdelkader, N., Bentouami, A., Derriche, Z., Bettahar, N., & de Ménorval, L. C. (2011). Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 169(1–3), 231–238. doi: 10.1016/j.cej.2011.03.019"

[63]. Rybka, K., Matusik, J., Kuligiewicz, A., Leiviskä, T., & Cempura, G. (2021). Surface chemistry and structure evaluation of Mg/Al and Mg/Fe LDH derived from magnesite and dolomite in comparison to LDH obtained from chemicals. Applied Surface Science, 538. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147923"

[64]. Alagha, O., Manzar, M. S., Zubair, M., Anil, I., Mu'azu, N. D., & Qureshi, A. (2020). Magnetic Mg-Fe/LDH intercalated activated carbon composites for nitrate and phosphate removal from wastewater: Insight into behavior and mechanisms. Nanomaterials, 10(7), 1–22. doi: 10.3390/nano10071361"

[65]. Ferreira, O. P., Alves, O. L., Gouveia, D. X., Souza Filho, A. G., de Paiva, J. A. C., & Filho, J. M. (2004). Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds. Journal of Solid-State Chemistry, 177(9), 3058–3069. doi: 10.1016/j.jssc.2004.04.030"

[66]. Ahmed, I. M., & Gasser, M. S. (2012). Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO 3 layered double hydroxide (LDH). Applied Surface Science, 259, 650–656. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.092"