

## ***III - Indagine sperimentale***

### ***Premessa***

L'attività sperimentale realizzata nel presente lavoro è stata incentrata sullo studio degli effetti cinetici dell'adsorbimento di mercurio sul carbone attivo Acquacarb 207 EA con particolare riferimenti agli effetti della portata che attraversa il letto adsorbente, della concentrazione iniziale della soluzione di alimentazione, della variazione della massa di sorbente e della variazione del pH della soluzione iniziale.

In questa sezione sono inizialmente riassunti i principali risultati riguardanti la caratterizzazione del materiale. Nel seguito sono descritte le procedure e le apparecchiature sperimentali ed, infine, sono riportati i risultati sperimentali finora ottenuti per lo studio curve di *breakthrough* di adsorbimento di mercurio in soluzione acquosa.

### ***III.1. Caratterizzazione del carbone attivo***

Nello studio sperimentale si è scelto di impiegare un carbone attivo che viene commercializzato dalla Sutcliffe Carbon con il nome di Aquacarb 207 EA<sup>TM</sup> proprio per l'utilizzo come materiale adsorbente in soluzione acquosa.

### III.1.1 Caratterizzazione del materiale

La caratterizzazione del materiale richiede la conoscenza dei seguenti parametri:

1. Origine del carbone e metodo di attivazione;
2. Densità;
3. Distribuzione granulometrica;
4. Area superficiale;
5. Distribuzione dei pori;
6. Analisi elementare;
7. Analisi del punto di carica zero (point of zero charge) del carbone,  $pH_{PZC}$ ;
8. Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali superficiali.

Eccezion fatta per i dati di densità, grado di vuoto, area superficiale e per quelli relativi all'origine del carbone attivo e del metodo di attivazione, disponibili sulla scheda tecnica del materiale, gli altri parametri sono stati misurati per via sperimentale. In tabella III.1.1 sono stati riassunti i dati ricavabili dalla scheda tecnica del carbone attivo in esame.

<i>Caratteristiche</i>	
Origine	Bituminous coals
Metodo di attivazione	Steam activation
Superficie specifica, BET m <sup>2</sup> /g	950 – 1050
Dimensioni, mm	<0.425 >1.70
Densità, g/l	Max 5%
Grado di vuoto	480 – 520
	0.45

**Tabella III.1.1 - Caratteristiche del carbone attivo Aquacarb 207EA**

La densità riportata in tabella III.1.1 è la densità apparente del letto di materiale granulare.

**Distribuzione granulometrica**

La misura è effettuata mediante setacciatura. A partire da una massa nota di carbone attivo, è stata misurata la frazione di solido presente in ogni intervallo di setacciatura.

In base alle indicazioni ottenute dalla scheda tecnica, la setacciatura è stata effettuata nel range di dimensioni indicato come maggiormente probabile. In tabella III.1.2 si riportano i risultati dell'analisi granulometrica così effettuata.

0.63-0.8 mm	0.8-1 mm	1-1.18 mm	1.18-1.40 mm	1.40-1.70 mm	>1.70 mm
10%	13%	30%	35%	10%	2%

*Tabella III.1.2 - Distribuzione granulometrica del carbone attivo Aquacarb 207EA*

E' stato valutato il diametro medio delle particelle pari a 1.162 mm operando una media dei diametri della setacciatura, pesata sulla percentuale di materiale trattenuta dai singoli setacci.

**Porosimetria a mercurio e metodi BET per la caratterizzazione superficiale**

La porosimetria a mercurio permette di individuare le dimensioni caratteristiche dei pori e di fornire dati sulla densità effettiva, il volume e la superficie specifica del materiale. I risultati di queste analisi, effettuate presso i laboratori dell'Istituto di Ricerca sulla Combustione del C.N.R. di Napoli con un porosimetro Carlo Erba Porosimeter 2000, sono riportati in tabella III.1.3. E' stato osservato che gran parte dei pori non sono reversibili, ossia, diminuendo la pressione di mercurio non se ne osserva il rilascio. Ciò sta ad indicare che parte dei pori non sembra essere cilindrica, ma appare piuttosto come una serie di cavità separate da piccoli pori.

<b>Caratteristiche</b>	
Volume specifico, mm <sup>3</sup> /g	212.5
Dimensioni media dei pori, A	4670
Densità, g/cm <sup>3</sup>	0.95
Porosità, %	16.8

*Tabella III.1.3 – Risultati ottenuti da analisi di porosimetria a mercurio su carbone attivo Aquacarb 207EA*

La densità riportata in tabella III.1.3 è la densità apparente dei grani di carbone.

Il metodo BET, basato sull'adsorbimento di N<sub>2</sub>, permette di stimare in modo particolarmente accurato le aree superficiali dei materiali porosi. I risultati, ottenuti hanno fornito, per il carbone attivo in esame, una superficie specifica pari a 950 m<sup>2</sup>/g, confermando il dato riportato nella scheda tecnica.

#### **Analisi elementare**

Al fine di valutare il contenuto di carbonio, ossigeno, idrogeno e azoto nel carbone si utilizzano opportune analisi cromatografiche, mentre per quanto riguarda il contenuto di cenere si valuta il residuo fisso dalla combustione del carbone.

Le misure dei costituenti elementari sono state effettuate mediante l'impiego di due diverse apparecchiature: un analizzatore elementare per macroanalisi modello LECO GHN2000 ed un analizzatore elementare Perkin Elmer 2400 series-CHNS Analyser. Al fine di disporre di un campione significativo di materiale da analizzare, il carbone attivo è stato omogeneizzato e finemente tritato. I risultati dell'analisi elementare sono riportati in tabella III.1.4.

<i>LECO GHN2000</i>			<i>PERKIN ELMER</i>				<i>CENERI</i>
C	H	N	C	H	N	O	
85%	1.1%	-	85%	0.15%	1%	1.6%	9.58 %

**Tabella III.1.4** - Risultati dell'analisi elementare su carbone attivo Aquacarb

#### **Analisi del pH di carica zero (pH<sub>PZC</sub>)**

Per pH<sub>PZC</sub> si intende il valore di pH di una sospensione acqua/solido in corrispondenza del quale si osserva un uguale adsorbimento degli ioni H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> (detti "potential determining ions"). In queste condizioni la carica elettrica presente sul solido può non essere nulla. Il pH<sub>PZC</sub> non rappresenta quindi, la condizione in cui le cariche positive e negative sulla superficie del solido si equivalgono. Questa è generalmente individuata da valori del pH che si indicano pH<sub>ZNPC</sub> (zero net proton charge) o pH<sub>IEP</sub> (iso-electric point).

La misura del pH<sub>PZC</sub> del carbone può essere effettuata mediante due tecniche analitiche: la titolazione potenziometrica (Berube e DeBruyn, 1968) e la titolazione di

massa (Noh e Schwartz, 1990). Le due tecniche analitiche sono entrambe affidabili e ben consolidate, ma tra le due si è preferito fare uso della metodologia di Noh e Schwartz perché più specifica per lo studio dei carboni e di più semplice esecuzione.

Seguendo la procedura descritta da Noh e Schwartz (1990) sono state poste masse note di carbone attivo in 50 ml di soluzione a pH iniziale noto ( $pH_0$ ) e, in seguito, è stato misurato il pH di equilibrio della soluzione. Al crescere della quantità di carbone attivo il pH di equilibrio della soluzione tende progressivamente ad un valore asintotico che è, appunto, il  $pH_{PZC}$ , che risulta essere circa 8. In definitiva, si sfrutta l'adsorbimento o il rilascio di  $H_3O^+$  da parte del carbone attivo valutandone, di fatto, l'isoterma di adsorbimento. In tabella III.1.5 vengono riportati i risultati della titolazione di massa su carbone attivo Aquacarb 207EA.

Volume, ml	Massa carbone attivo, g	pH di equilibrio	
		$pH_0 = 1.7$	$pH_0 = 5.5$
50	0.05	1.86	7.3
50	0.1	1.87	7.4
50	0.5	3	7.53
50	1.5	5	7.69
50	3	7.5	8.0
50	5	7.8	8.0

**Tabella III.1.5** – Risultati della titolazione di massa su carbone attivo Aquacarb 207EA

Una prova simile alla precedente è stata effettuata partendo da un valore del pH pari a 5.31 e i risultati, riportati in tabella III.1.6, hanno confermato l'andamento asintotico del pH al valore del  $pH_{PZC}$ . Al termine della prova, recuperato il carbone, si è provveduto ad aggiungere di nuovo la soluzione a  $pH=5.31$  e, dopo un sufficiente tempo di attesa, è stato misurato un pH pari a 7.98 che dalla tabella III.1.6 risulta essere proprio il pH finale della prova. Questo ha dimostrato che il pH del carbone tende sempre al valore del  $pH_{PZC}$ .

Volume, ml	Massa carbone attivo, g	pH di equilibrio
		$pH_0=5.31$

Volume, ml	Massa carbone attivo, g	pH di equilibrio
		pHo=5.31
750	0.1	5.62
50	0.2	6.14
50	0.3	6.84
50	0.4	6.55
50	0.5	6.68
50	0.6	6.87
50	0.7	6.95
50	0.8	7.01
50	0.9	7.50
50	1.0	7.98

**Tabella III.1.6** – Risultati della titolazione di massa su carbone attivo Aquacarb 207EA

Sono state effettuate anche prove cinetiche sull'adsorbimento di ioni  $H_3O^+$ , disponendo cinque grammi di carbone in colonna e alimentando, con diverse portate, una soluzione a pH=3.26. I risultati delle prove sono riportati in tabella III.1.7.

pHo=3.26			
Q=3.6 l/h		Q=6 l/h	
tp	pH	Tp	pH
0	6.16	1	8.70
10	4.08	10	6.77
20	3.56	20	6.08
30	3.50	25	5.93
40	3.42	30	5.67
		35	4.92
		45	4.46
		60	3.64
		70	3.52
		80	3.36
		100	3.38
		120	3.36

**Tabella III.1.7** – Risultati della prova cinetica per l'adsorbimento di ioni  $H_3O^+$  su n5 g di carbone attivo Aquacarb 207EA a portata variabile.

Si nota che il valore del pH al tempo zero varia al variare della portata, questo perché il carbone si porta istantaneamente al valore al valore del  $pH_{PZC}$  poi, per effetto del rilascio di ioni  $H_3O^+$  il pH tende ad essere quello iniziale.

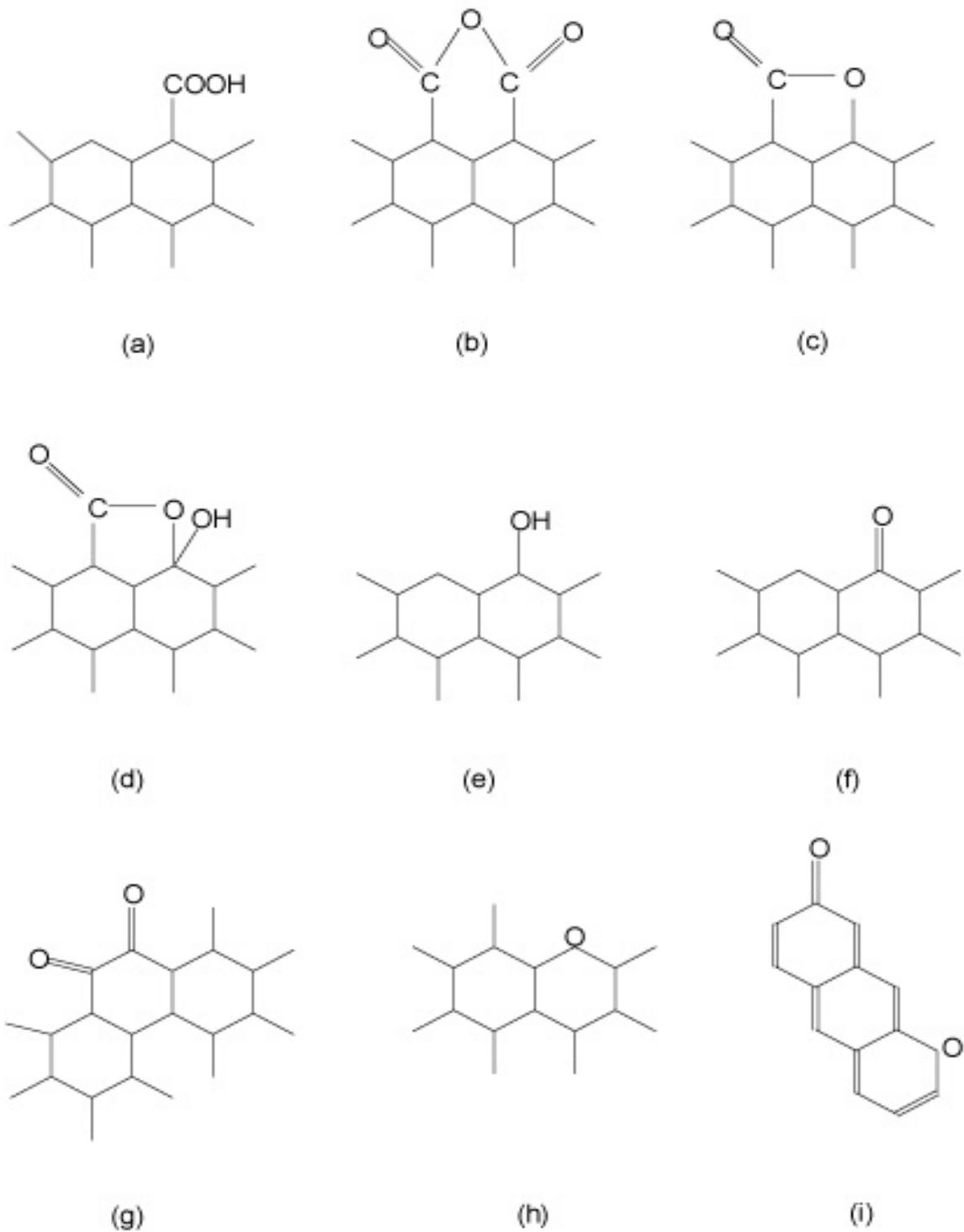
#### ***Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali***

Tale metodo è stato sviluppato dal chimico tedesco Boehm negli anni '60 al fine di valutare le proprietà chimiche superficiali dei solidi, con particolare riferimento ai carboni.

Le possibili strutture chimiche che possono realizzarsi sulla superficie di un carbone attivo sono descritte nella figura III.1.1 (tratta da Boehm, 2002) e possono sostanzialmente distinguersi in sei categorie:

- gruppi funzionali carbossilici (carbossili e anidridi carbossiliche)
- gruppi funzionali lattonici o lattolici;
- gruppi funzionali fenolici;
- gruppi funzionali carbonilici (carbonili e chinoni);
- gruppi funzionali pironici;
- eterocicli con atomi di ossigeno sostitutivi del carbonio nell'anello aromatico superficiale (xanteni o eteri).

Tra di essi i soli gruppi pironici risultano essere responsabili del carattere basico del carbone. Eccezion fatta per gli eterocicli, che sono a tutt'oggi di difficile rilevazione, il metodo di Boehm permette la quantificazione degli altri gruppi funzionali presenti sul carbone sfruttandone le diverse caratteristiche acido/base. In particolare, si tratta di un metodo di neutralizzazione dei gruppi funzionali. Nel caso dei gruppi a carattere acido, si usano composti a differente carattere basico, in grado di neutralizzare solo alcuni di tali gruppi, mentre per i gruppi basici, che sono solo pironici, è possibile usare un acido forte per completare la neutralizzazione.



**Figura III.1.1** – Possibili gruppi funzionali presenti sulla superficie di un carbone attivo: (a) gruppo carbossilico; (b) anidride carbossilica; (c) lattone; (d) lattolo; (e) fenolo; (f) carbonile; (g) chinone (orto); (h) eterocicli (xantene); (i) pirone

Il metodo di Boehm prevede l'utilizzo dei seguenti composti:

- *Etossido di sodio*: una base molto forte, in grado di neutralizzare anche i gruppi a minore carattere acido quali i carbonilici;
- *Idrossido di sodio*: può neutralizzare i gruppi carbossilici, lattonici e fenolici, ma non i carbonilici;
- *Carbonato di sodio*: per la determinazione dei soli gruppi carbossilici e lattonici;
- *Bicarbonato di sodio*: considerato il modo migliore per determinare il tenore di gruppi carbossilici;
- *Acido cloridrico*: per la neutralizzazione dei gruppi funzionali a carattere basico.

La procedura sperimentale prevede la preparazione di soluzioni a titolo noto dei composti suddetti e l'aggiunta di quantità note di carbone attivo. Dopo un tempo sufficiente al raggiungimento di condizioni di equilibrio le soluzioni sono filtrate e titolate per valutare la concentrazione finale dei composti usati per la neutralizzazione. In particolare, la procedura sperimentale seguita per la valutazione del metodo di Boehm è quella riportata in Bandosz-Jagiello (1992).

Sono preparate le seguenti soluzioni:

- 1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N HCl;
- 1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N NaOH;
- 1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- 1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N NaHCO<sub>3</sub>;

I risultati del metodo di titolazione di Boehm sono riportati in Tabella III.1-6.

<i>Composto</i>	<i>NaOH</i>	<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	<i>HCl</i>
<i>mmoli/g adsorbite</i>	0.399	0.288	-	2.441

**Tabella III.1.6** - Risultati del metodo di titolazione di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali superficiali su carbone attivo Aquacarb 207EA

L'analisi dei gruppi funzionali superficiali mostra che il carbone attivo presenta un eccesso di gruppi basici, in accordo con il valore riscontrato per il  $pH_{pzc}$ . Il materiale sembra presentare un basso numero di gruppi funzionali carbossilici, mentre sembra essere più elevato il numero di gruppi funzionali debolmente acidi quali i fenolici ed i lattonici.

### **III.1.2 Valutazione delle caratteristiche acido/base del carbone attivo**

La valutazione sperimentale del  $pH_{pzc}$  e la stima delle concentrazioni di gruppi funzionali ottenuta mediante il metodo di Boehm permettono di ricavare le caratteristiche acido/base dei carboni attivi.

Queste risultano di particolare interesse nei fenomeni di adsorbimento in quanto, accanto all'interazione sorbato/sorbente, propria del fenomeno, occorre considerare l'interazione tra il materiale adsorbente ed il fluido solvente. Nel caso di fluidi allo stato liquido, ed in particolare di mezzi elettrolitici, come l'acqua, tali interazioni influiscono in modo più o meno significativo sui fenomeni di adsorbimento di una specie disciolta.

I risultati sperimentali sui valori del  $pH_{pzc}$  e dell'analisi di Boehm, precedentemente riportati, permettono di stimare alcune delle caratteristiche acido/base del sistema. In particolare, il valore del  $pH_{pzc}$  rappresenta una particolare condizione operativa del sistema in cui l'adsorbimento di gruppi  $H^+$  e  $OH^-$  è uguale. Ciò significa che, in questa condizione, è uguale il numero di gruppi  $\sigma H_2^+$  e  $\sigma^-$  presenti sul carbone attivo. Il secondo risultato fornisce una valutazione del massimo numero di gruppi funzionali dotati di un determinato grado di acidità (basicità) presenti sulla superficie del carbone e del numero totale di siti attivi ( $\sigma H_{TOT}$ ) presenti.

In particolare, dalla condizione di equilibrio al  $pH_{pzc}$  si ottiene che:

$$\{\sigma H_2^+\} = K_b \cdot \frac{\{\sigma H\}}{[OH^-]}; \quad (III.1.1)$$

$$\{\sigma^-\} = K_a \cdot \frac{\{\sigma H\}}{[H^+]}; \quad (III.1.2)$$

$$\{\sigma H_2^+\} = \{\sigma^-\} \quad (III.1.3)$$

in cui con le parentesi quadre si indicano le concentrazioni in soluzione, mentre con le parentesi graffe si indicano le concentrazioni sulla superficie del carbone attivo.

Per questa ragione, le costanti di equilibrio si definiscono “apparenti”, al fine di distinguerle da quelle “reali”, che fanno riferimento solo alle concentrazioni superficiali.

Dalle relazioni (III.1.1-3) si ricava:

$$\frac{K_b}{K_a} = \frac{[OH_{PZC}^-]}{[H_{PZC}^+]} = \frac{K_w}{[H_{PZC}^+]^2}; \quad (III.1.4)$$

Questa relazione, applicata al carbone attivo in esame fornisce:

$$K_b/K_a \approx 100$$

Dall’analisi di Boehm, condotta sul carbone attivo Aquacarb 207EA, si risale al numero totale di siti attivi ( $\sigma H_{TOT}$ ) presente sul carbone attivo. Questo risulta essere pari alla somma dei siti acidi totali (misurati mediante la neutralizzazione con NaOH) e dei siti basici (neutralizzazione con HCl). Si ottiene una concentrazione di siti  $SOH_{TOT}$  pari a 2.88 mmoli/g.

### III.2 Procedura e tecnica sperimentale

La procedura sperimentale per la realizzazione delle curve di *breakthrough* è stata opportunamente programmata al fine di consentire misurazioni affidabili e

ripetibili. E' stata inoltre programmata una adeguata matrice di prove sperimentali al fine di descrivere in modo adeguato il campo di concentrazioni di interesse industriale. Per effettuare le prove si è scelto di utilizzare un reattore a letto fisso nel quale si valutano, con prelievi in continuo, le concentrazioni di mercurio uscenti in funzione del tempo; la prova si considera conclusa quando la concentrazione di mercurio in uscita dal reattore è pari a quella di alimentazione. Data la cinetica piuttosto lenta del processo di adsorbimento ed il limitato tempo a disposizione per le prove (circa undici ore), le prove devono essere spesso interrotte prima del raggiungimento dell'equilibrio.

E' stato studiato l'adsorbimento degli ioni di Hg a partire da soluzioni acquose di  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  studiando gli effetti della portata di alimentazione, della concentrazione della soluzione iniziale e del pH. Inoltre, a causa della grande diffusione nei corsi d'acqua naturali e interessati da attività industriali di  $\text{HgCl}_2$  si è pensato di realizzare una serie di prove anche con questo sale. In questi casi si è operato solo con pH prossimi alla neutralità.

L'analisi delle concentrazioni tipiche di mercurio presenti negli scarichi industriali evidenziano che il campo di maggiore interesse applicativo risulta essere quello compreso tra 0 e 1000  $\mu\text{g/l}$ .

Come più volte sottolineato, la chimica delle soluzioni acquose non permette di correlare direttamente i fenomeni di adsorbimento alla concentrazione totale di mercurio in soluzione. In particolare è necessario disporre di dati relativi al pH della soluzione e, ove possibile, di dati sulla concentrazione di tutti gli ioni in soluzione. Nel caso in esame, tuttavia, mentre il valore del pH è facilmente misurabile, la concentrazione di ioni nitrato e cloruro presenti in soluzione, non risulta misurabile a causa delle basse concentrazioni dello ione (circa pari a decine di  $\mu\text{g/l}$ ). Tuttavia, studi precedenti (Di Natale, 2004) hanno evidenziato la scarsa influenza dello ione sull'adsorbimento di mercurio sullo stesso materiale utilizzato nel presente lavoro e hanno individuato un rapporto di adsorbimento tra ioni cloruro e mercurio.

L'analisi chimica dei campioni è stata condotta secondo le procedure standard definite dall'EPA e dell'IRSA-CNR (2003). In particolare, il pH dei campioni è stato misurato mediante pH-metro modello Orion Electronic ion analyser EA920, mentre la misura del mercurio totale è stata effettuata mediante assorbimento atomico con

generazione di idruri (APAT – IRSA/CNR 2003, sez 3150, metodo A). La generazione di idruri prevede una preriduzione del campione a freddo, mediante reazione chimica. Questa si ritiene necessaria allorquando gli elementi sono troppo volatili o difficilmente atomizzabili in fiamma.

Lo strumento di misura è uno spettrofotometro ad assorbimento atomico Varian Spectra 220 VGA-77 con generazione di idruri. Il campo di misura di concentrazione analizzabile è compreso tra circa 1 µg/l e 20 µg/l e, di conseguenza, i campioni devono essere debitamente diluiti per consentirne l'analisi. Al fine di eliminare effetti di matrice e di ottimizzare la sensibilità dello strumento, sia le soluzioni standard usate per la taratura, che le diluizioni dei campioni sono preparate con acido nitrico 1 M. Il metodo prevede la riduzione dell'Hg(II) in mercurio elementare mediante reazione con una soluzione acquosa di NaBH<sub>4</sub> all' 1% w/v in NaOH 1 M condotta in ambiente acido (HCl 5M). Le condizioni di analisi sono le seguenti:

*Tipologia di misura: Assorbimento atomico con generazione di idruri*

*Lunghezza d'onda: 237.5 nm*

*Ampiezza di banda: 1 nm*

*Standard per taratura: 5 – 10 – 20 µg/l*

*Matrice: HNO<sub>3</sub> 1M.*

La procedura sperimentale seguita per la realizzazione delle curve di *breakthrough* di adsorbimento di mercurio in acqua prevede l'impiego di una colonna in vetro del diametro interno di 1,00 cm e lunghezza di 25,5 cm. Oltre al materiale sorbente, nel reattore viene immesso vetro granulare del diametro di 900 µm avente la funzione di materiale di riempimento. Prove preliminari hanno evidenziato che tali ballotini di vetro sono inerti nei confronti del mercurio e possono scegliersi con diametro approssimativamente pari al diametro medio del carbone ricavato dalla curva granulometrica in modo da instaurare all'interno del reattore uno schema di flusso a velocità costante.

Sono state preparate soluzioni di cloruro di mercurio o di nitrato di mercurio in acqua distillata con valori di concentrazione di mercurio totale variabili da 500 a 1000 µg/l. Il cloruro di mercurio è preparato sciogliendo in acqua distillata il sale di HgCl<sub>2</sub>

(J. Baker Chemicals, Mercury(II)-Chloride), mentre la soluzione di nitrato di mercurio è preparata da una soluzione standard per assorbimento atomico (BDH Laboratory Supplices Mercury(II)-Nitrate; Hg 1g/l; 2M HNO<sub>3</sub>)

La soluzione acquosa viene inviata al reattore tramite una pompa peristaltica; la portata della soluzione alimentata al reattore è stata fissata a valori compresi tra 3 e 10.2 l/h.

Le scelte dipendono dalla necessità di descrivere campi di portata e concentrazioni rappresentativi di condizioni operative reali sia per processi di trattamento delle acque reflue sia per i fenomeni naturali di trasporto in falda.

La portata è periodicamente misurata nel corso della prova ed è risultata sempre costante, cioè la riduzione del livello di pelo libero del serbatoio di alimentazione rispetto ad un piano di riferimento orizzontale non ha alcuna influenza sullo schema di flusso.

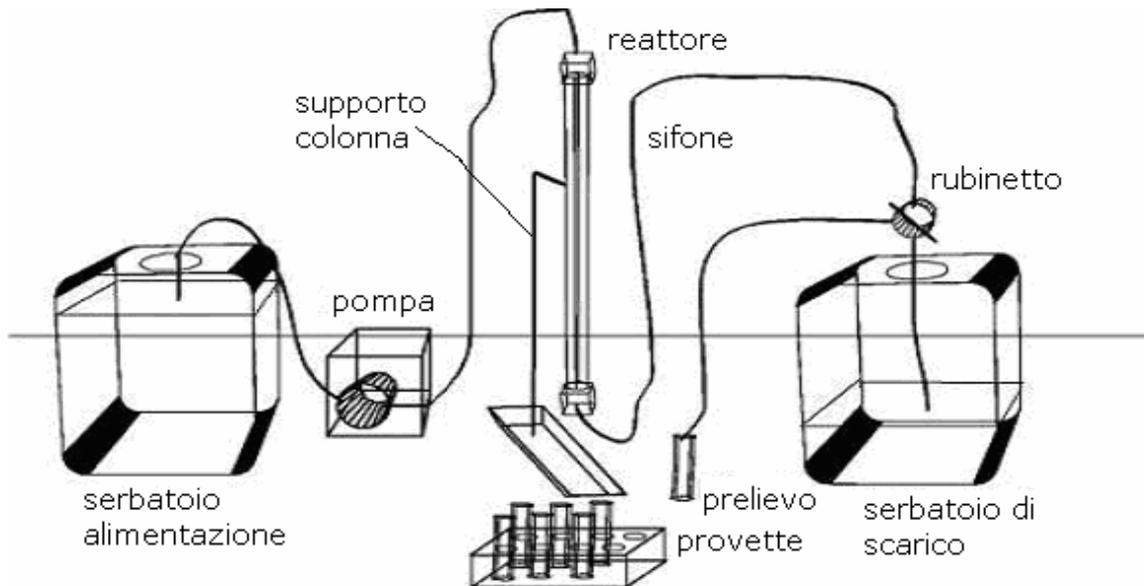
All'uscita dal reattore è stato posto un rubinetto a tre vie tale da permettere il prelievo o lo scarico della portata.

Il tempo di inizio prova risulta essere l'istante in cui il flusso di soluzione inquinata bagna il letto adsorbente; in corrispondenza di ogni prelievo si riporta l'istante di inizio e fine prelievo e si assume come *tempo di prelievo* il valore medio dei tempi.

Nel corso di tutte le prove effettuate è stato misurato anche il valore del pH, per le prove con pH<sub>0</sub> = 2 è risultato pressoché costante e pari a quello della soluzione di alimentazione.

Per quanto riguarda le prove a diversi pH, le soluzioni di alimentazione sono state preparate aggiungendo la quantità opportuna di mercurio all'acqua distillata e modificando il valore del pH con l'aggiunta di un acido (HNO<sub>3</sub>) o una base forte (NaOH).

L'impianto descritto è rappresentato in figura III.2.1.



**Figura III.2.1** – Schema dell'impianto sperimentale impiegato per la realizzazione delle curve di breakthrough

All'uscita dal reattore è stato posizionato un sifone per avere un carico idraulico sul reattore tale da garantire la saturazione del mezzo granulare. Dunque per ognuno dei livelli di portata di interesse, si è proceduto a misurare sperimentalmente sia il tempo di permanenza all'interno del reattore, sia il *tempo di ritardo* che il fluido impiega per percorrere il tratto compreso tra l'uscita dal reattore e il rubinetto; tale tempo è stato sottratto al *tempo di prelievo*.

Durante le prove sperimentali sono state misurate la concentrazione del mercurio totale ed il pH.

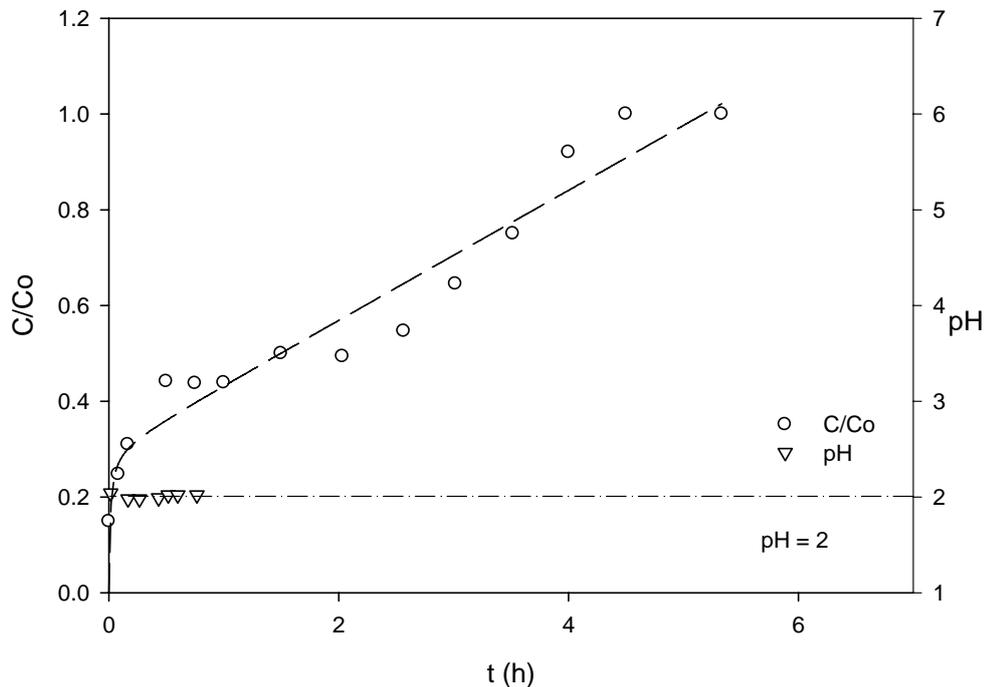
### III.3. Risultati sperimentali

In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti nel corso dell'indagine sperimentale. Per maggior chiarezza si preferisce organizzare i dati distinguendo le prove realizzate con  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  da quelle con  $\text{HgCl}_2$ .

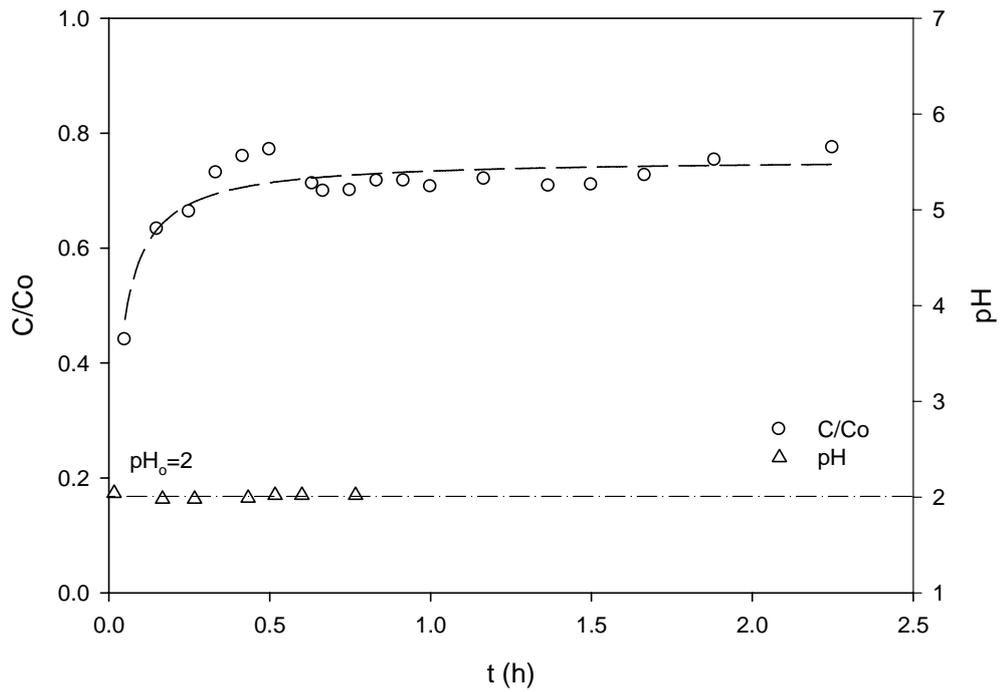
#### III.3.1 Prove con soluzioni acquose di $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Le prove con  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  sono realizzate principalmente per evidenziare gli effetti del pH sulla cinetica del processo. Inoltre, esse permettono una più semplice analisi dei risultati sperimentali in quanto le specie chimiche coinvolte nel processo sono più facilmente valutabili.

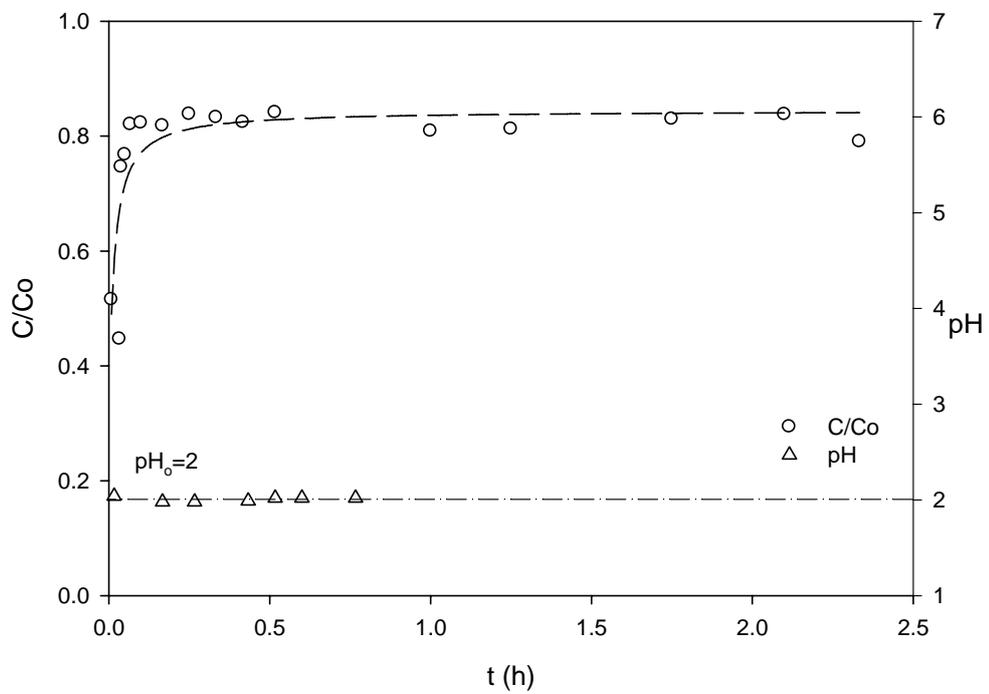
Nelle figure III.3.1-9 sono riportati i risultati sperimentali delle prove in funzione del pH e della portata.



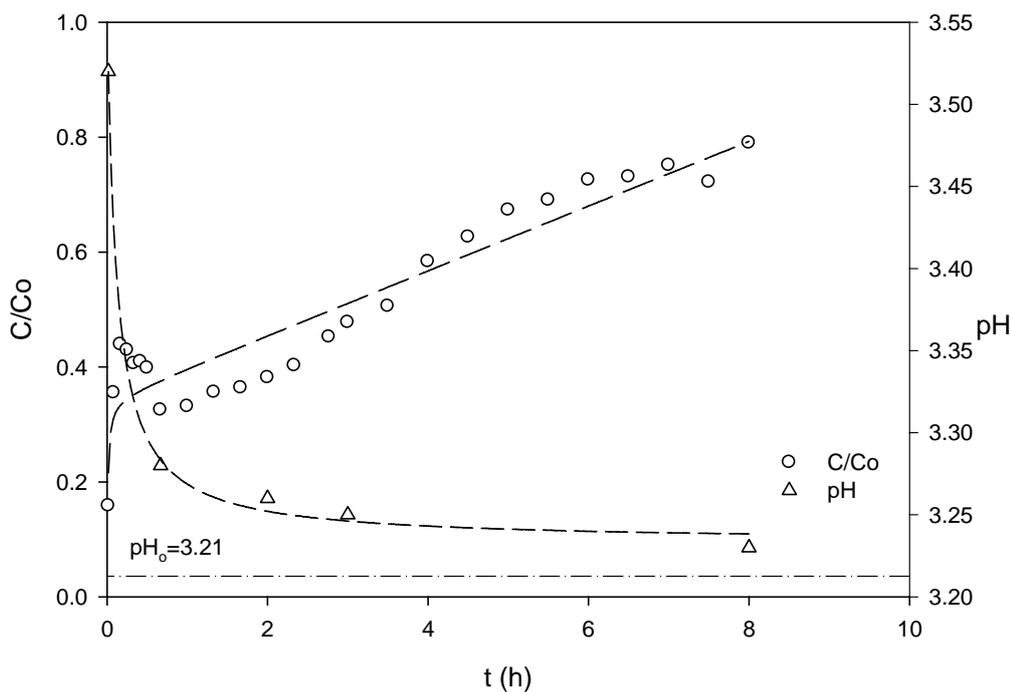
**Figura III.3.1** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3$  g;  $\text{pH}_0 = 2$ ;  $C_0 = 500$   $\mu\text{g/l}$ ;  $Q = 3$  l/h.



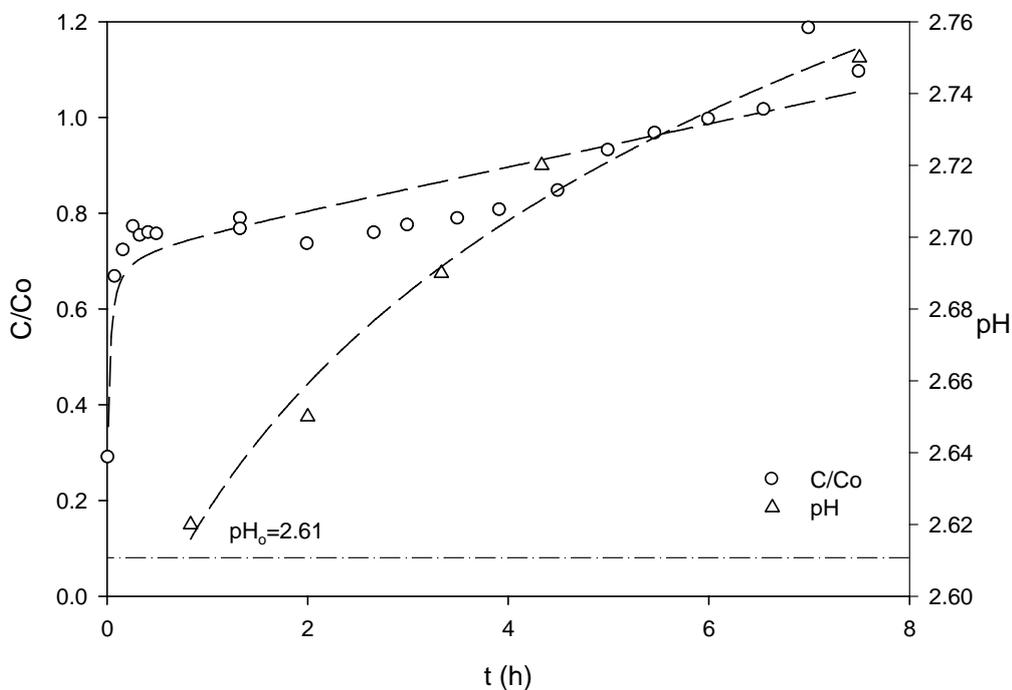
**Figura III.3.2** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3$  g;  $pH_0 = 2$ ;  $Co = 500$   $\mu g/l$ ;  $Q = 6$  l/h.



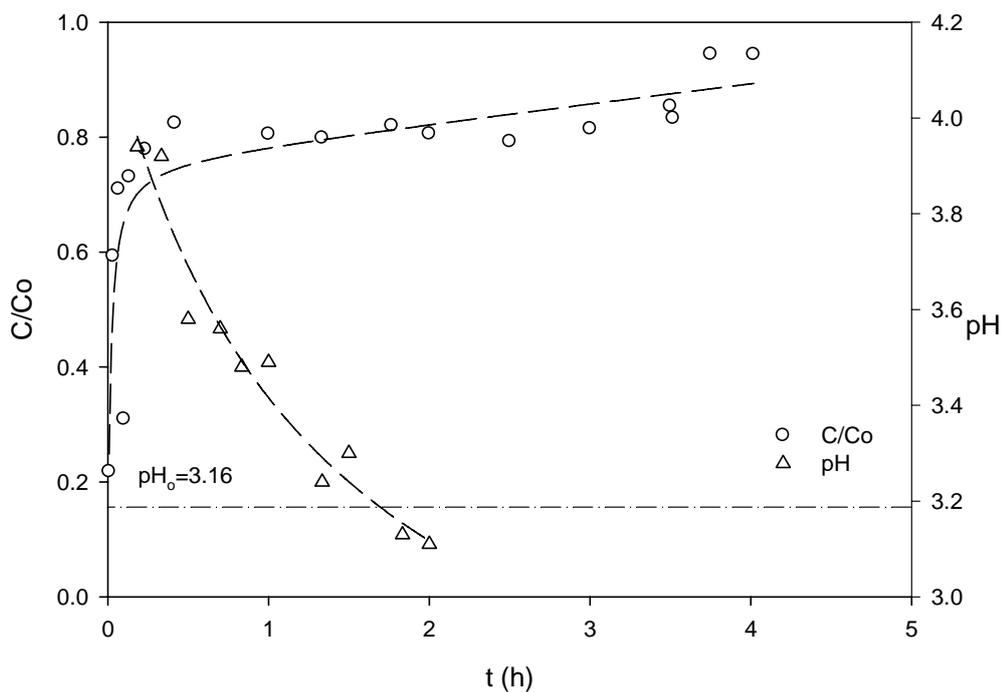
**Figura III.3.3** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3$  g;  $pH_0 = 2$ ;  $Co = 500$   $\mu g/l$ ;  $Q = 10$  l/h.



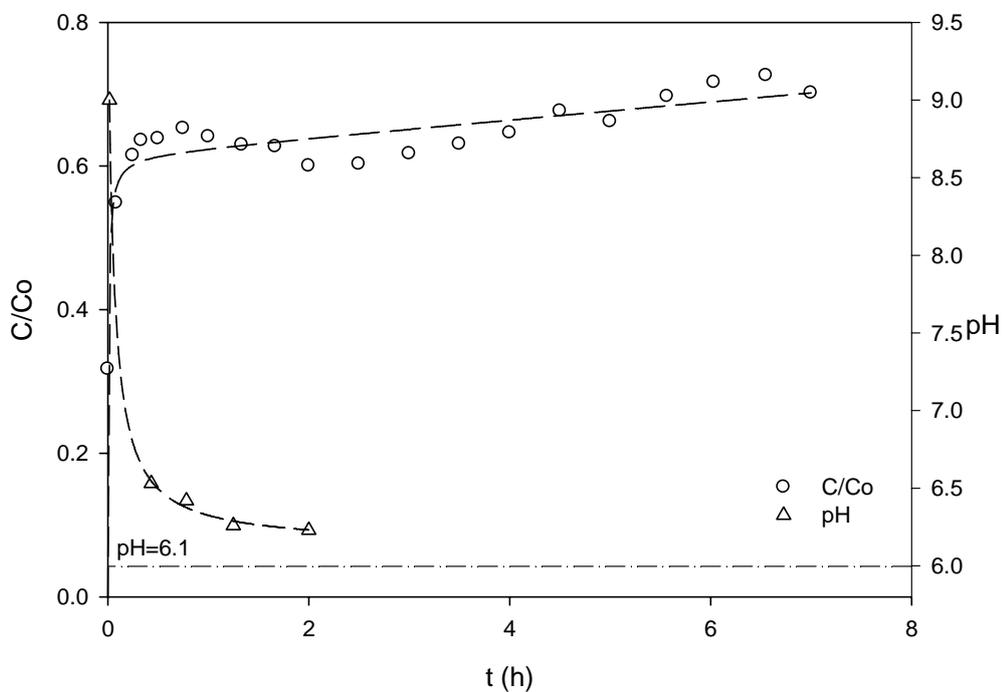
**Figura III.3.4** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3g$ ;  $pH_0 = 3$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 3 l/h$ .



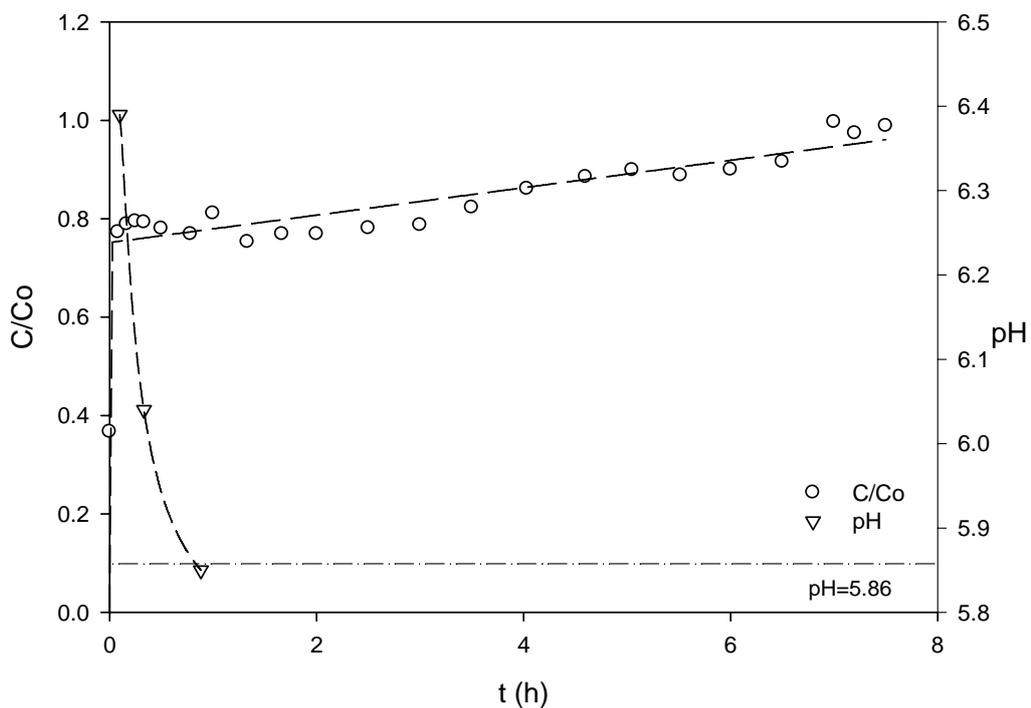
**Figura III.3.5** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3g$ ;  $pH_0 = 3$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 6 l/h$ .



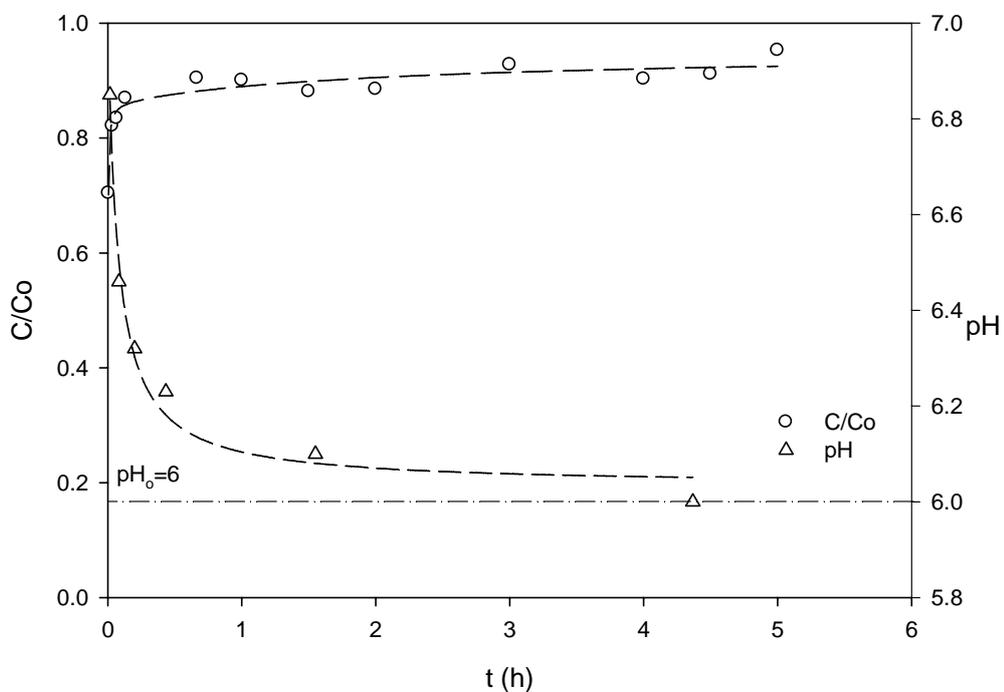
**Figura III.3.6** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3g$ ;  $pH_0 = 3$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 10 l/h$ .



**Figura III.3.7** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3g$ ;  $pH_0 = 6$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 3 l/h$ .



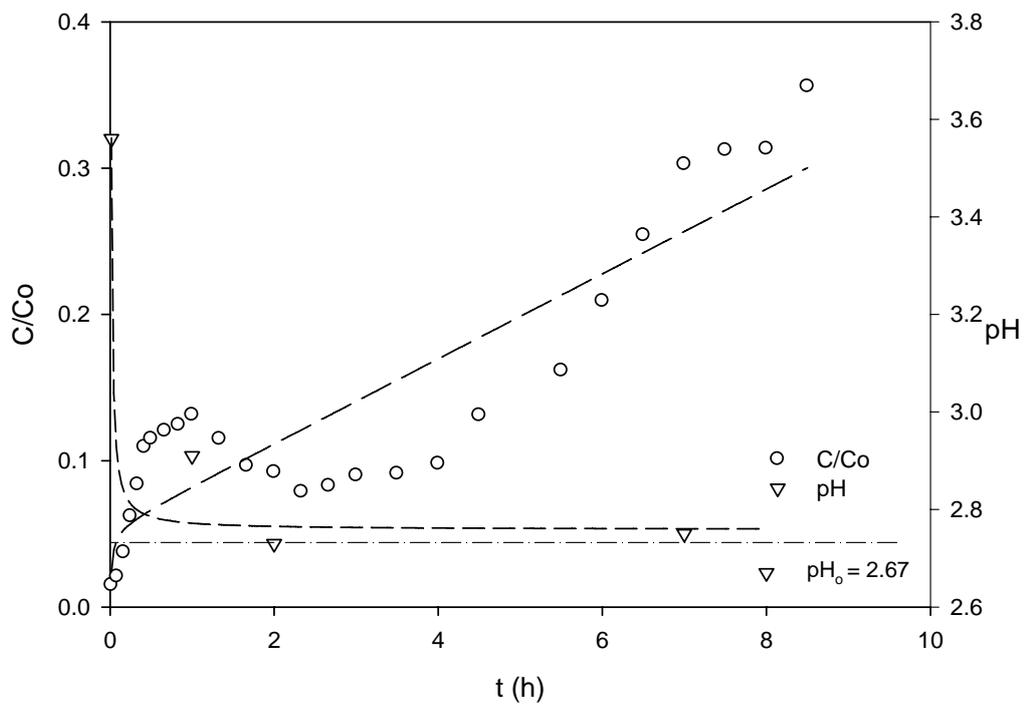
**Figura III.3.8** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3g$ ;  $pH_0 = 6$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 6 l/h$ .



**Figura III.3.9** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $Hg(NO_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3g$ ;  $pH_0 = 6$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 10 l/h$ .

I risultati sperimentali mostrano che fin dai primi istanti si ha una concentrazione elevata di mercurio in uscita dalla colonna, e che le curve di *breakthrough* si discostano dal tradizionale andamento a sigmoide mostrando, dopo un tratto iniziale di elevata pendenza, una lenta ascesa verso il valore asintotico di adsorbimento, spesso non raggiungibile nel corso della prova. In taluni casi, a portate basse si osserva la presenza di una zona a concentrazione decrescente dopo la fase di crescita rapida iniziale.

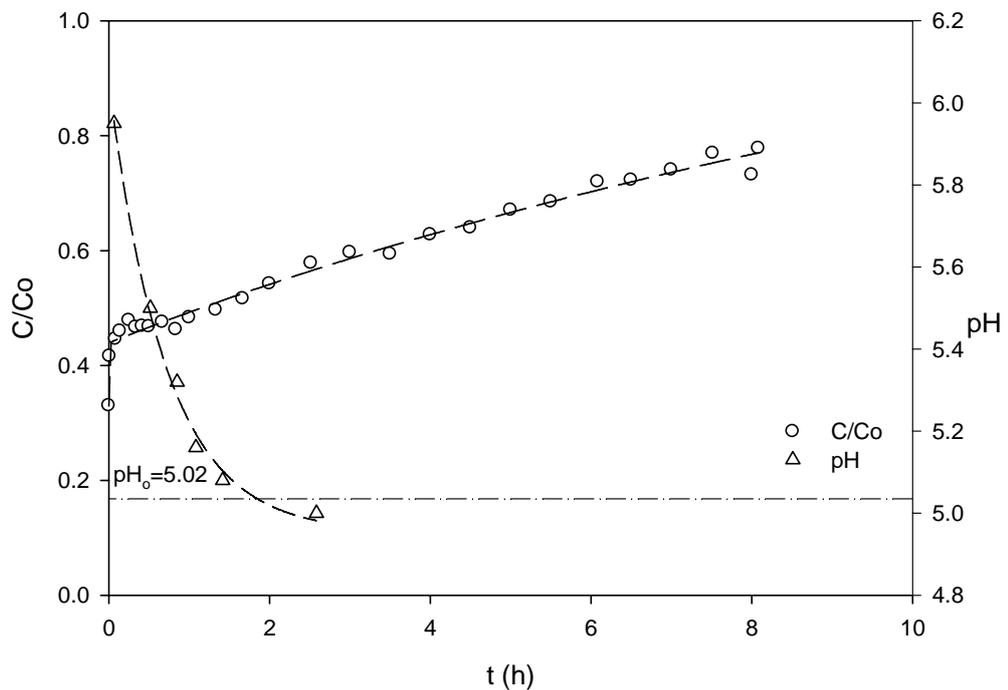
Infine, per analizzare l'effetto della massa di carbone sulla cinetica di adsorbimento in letto fisso, è stata realizzata anche una prova con 10 g di carbone attivo a  $\text{pH}=2.7$  e  $Q=3$  l/h . Il risultato di tale prova è mostrato nella figura seguente.



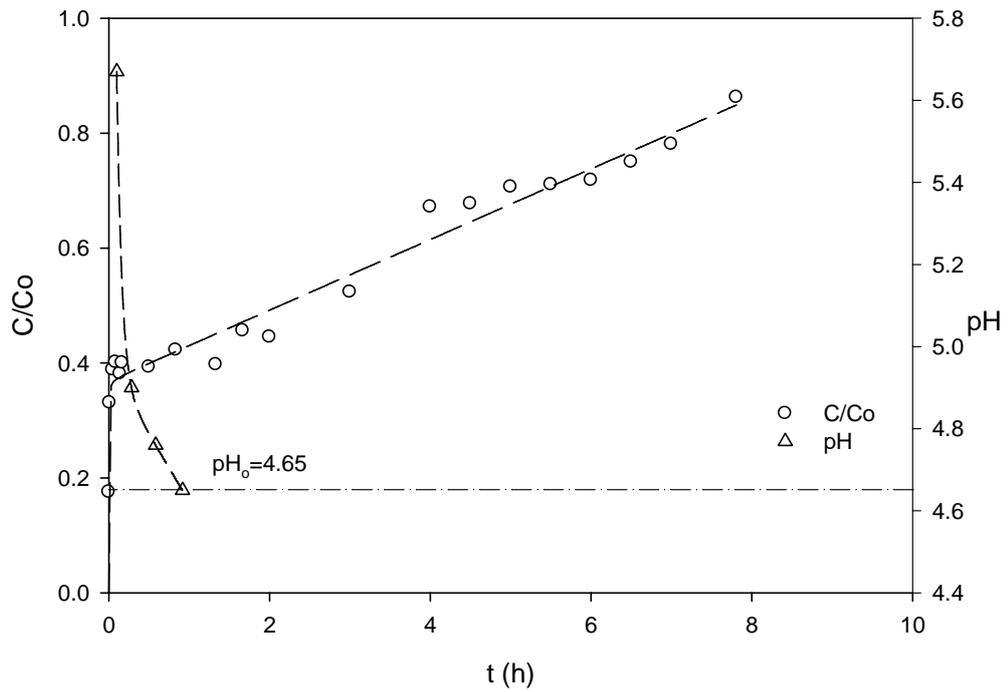
**Figura III.3.10** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 10$  g;  $\text{pH}_0 = 2.67$ ;  $C_0 = 500 \mu\text{g/l}$ ;  $Q = 3$  l/h.

### III.3.1 Prove con soluzioni acquose di $\text{HgCl}_2$

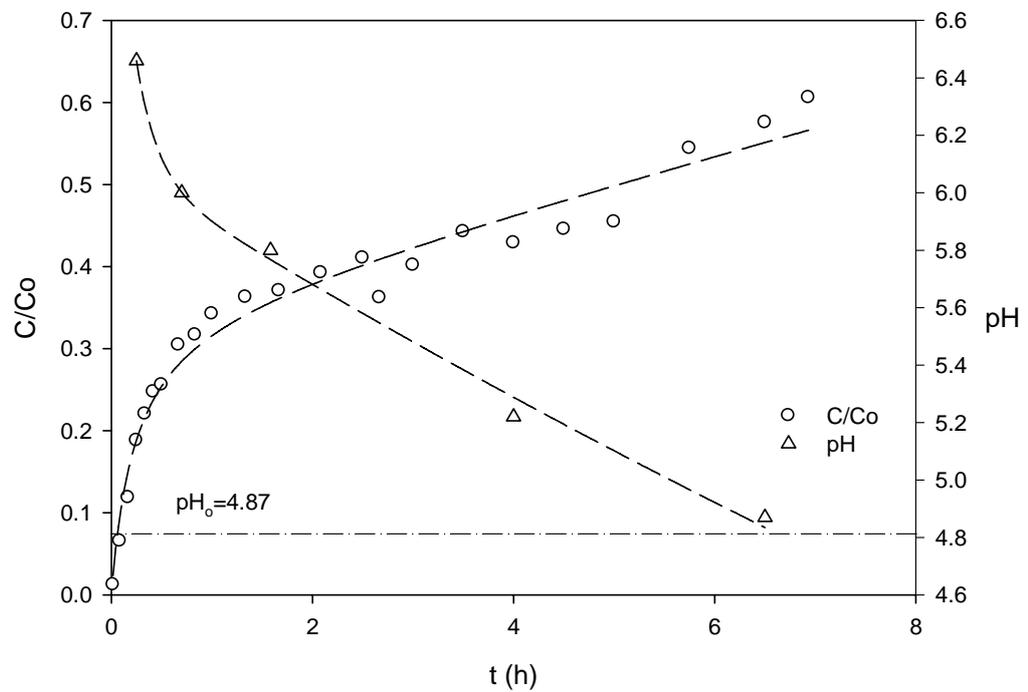
Come già anticipato, data la presenza di cloro nelle acque naturali ed in quelle di scarico, i cloruri di mercurio sono tra i composti del mercurio più diffusi in soluzioni acquose, per questo motivo si ritiene opportuno realizzare prove anche con  $\text{HgCl}_2$ . Nelle figure III.3.11-14 sono riportati i risultati sperimentali delle prove in funzione della portata e della concentrazione.



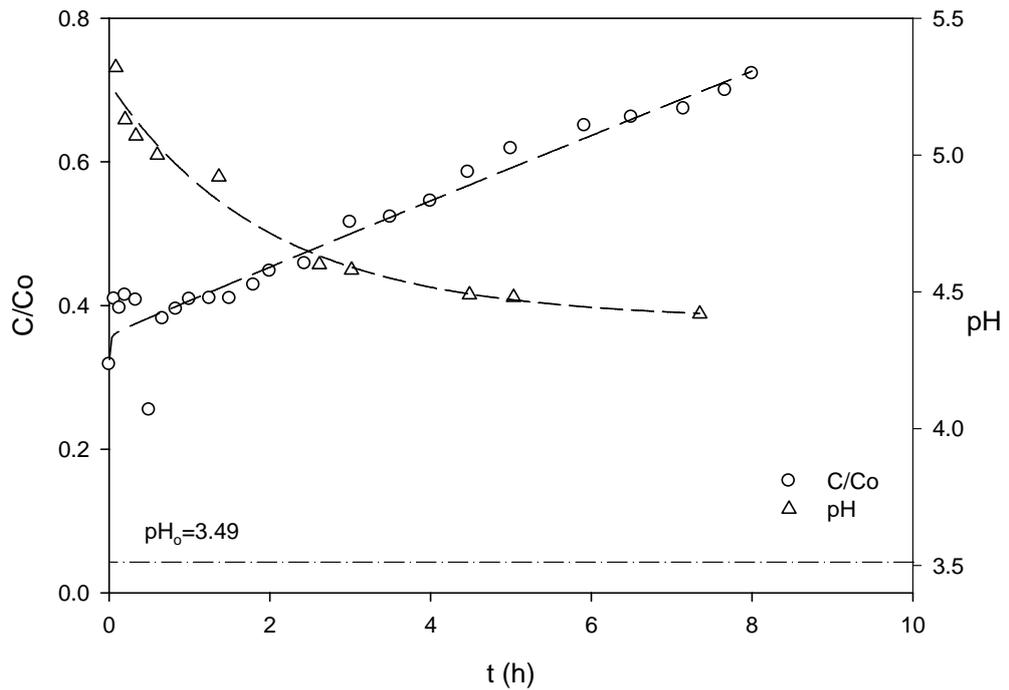
**Figura III.3.11** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $\text{HgCl}_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3$  g;  $\text{pH}_0 = 5.02$ ;  $C_0 = 500$   $\mu\text{g/l}$ ;  $Q = 3$  l/h.



**Figura III.3.12** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $HgCl_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 3$  g;  $pH_0 = 4.65$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 6$  l/h.



**Figura III.3.13** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $HgCl_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 5$  g;  $pH = 4.87$ ;  $Co = 500 \mu g/l$ ;  $Q = 6$  l/h.



**Figura III.3.14** – Curve di breakthrough di adsorbimento di  $HgCl_2$  su carbone attivo Aquacarb 207EA  $m = 5$  g;  $pH = 3.49$ ;  $C_0 = 1000 \mu g/l$ ;  $Q = 6$  l/h.

I risultati sperimentali delle prove con  $HgCl_2$  mostrano un andamento analogo a quelle con  $Hg(NO_3)_2$ , con andamento iniziale molto rapido per poi tendere asintoticamente ad uno in tempi molto lenti.