

REMTECH EXPO

REMTECH

**RIGENERAZIONE DI CARBONI ATTIVI ESAUSTI MEDIANTE
RISCALDAMENTO DIELETTRICO A MICROONDE:
APPLICAZIONE PER IL TRATTAMENTO DI ACQUE
CONTAMINATE DA RADIONUCLIDI**

PIETRO P. FALCIGLIA

Università degli Studi di Catania

TECNOLOGIE DI BONIFICA DELLA FALDA CONTAMINATA

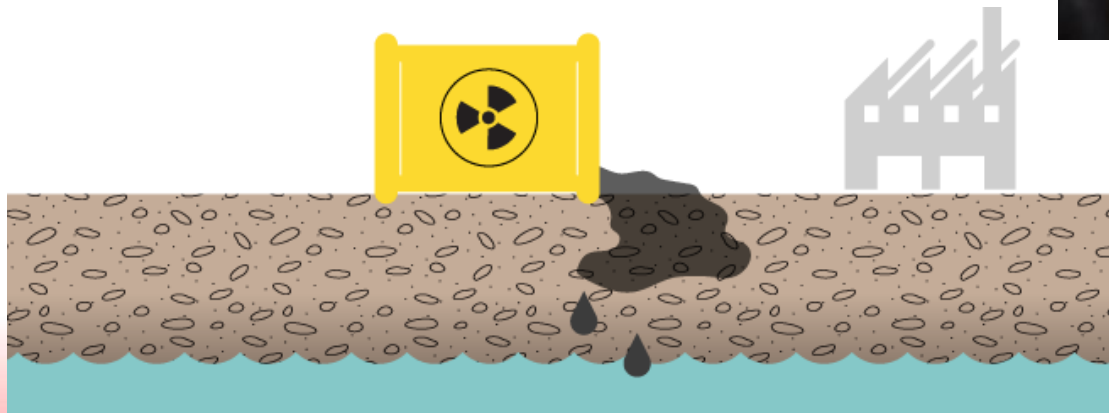
RemTech Expo 2019 (18, 19, 20 Settembre) FerraraFiere

www.remtechexpo.com

Introduzione

Contaminazione ambientale da radionuclidi

Attività industriali correlate alla produzione di energia nucleare, allo smaltimento di rifiuti minerari, alla produzione ed utilizzo di prodotti radiometrici in campo medico hanno determinato il rilascio di livelli allarmanti di radionuclidi nei comparti ambientali (*Li et al., 2014*).

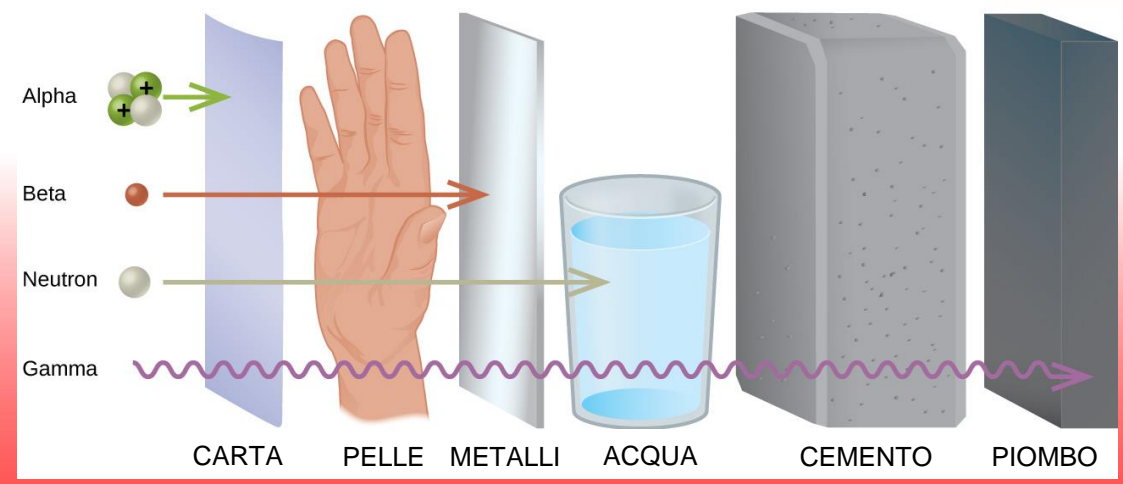
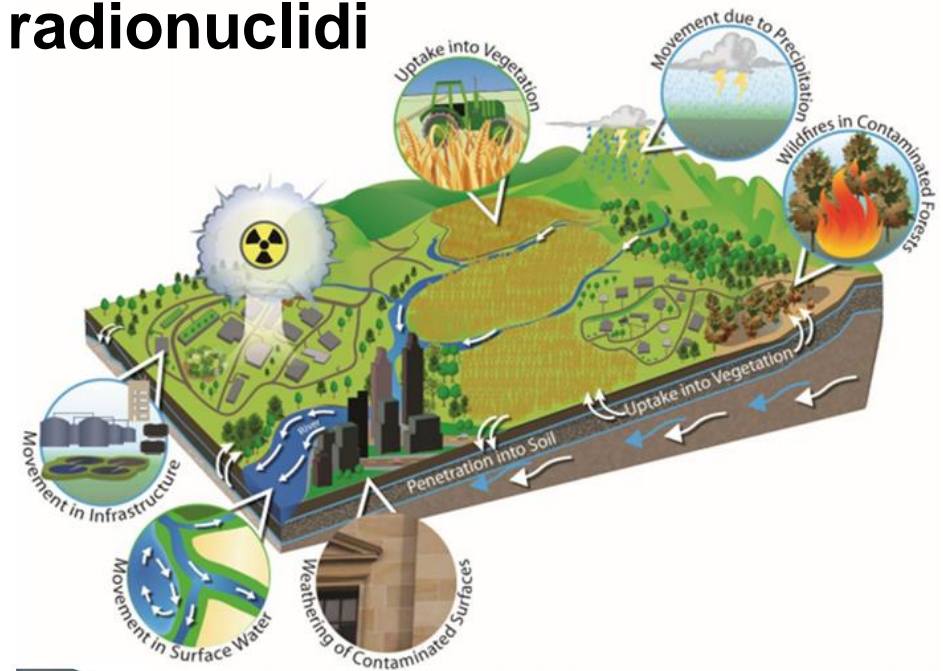


La contaminazione ambientale di tipo radioattivo ha gravi conseguenze sia nel breve che lungo periodo a causa dei rischi radiometrici connessi.

Introduzione

Contaminazione ambientale da radionuclidi

Tra i radionuclidi maggiormente presenti, il cesio-137 (^{137}Cs), sottoprodotto della fissione nucleare dell'uranio, è un isotopo radioattivo del cesio in grado di emettere radiazioni ionizzanti di tipo beta (β) e gamma (γ) con effetti radiologici a lungo termine (emivita ~ 30 anni) (*Michel et al., 2017*).

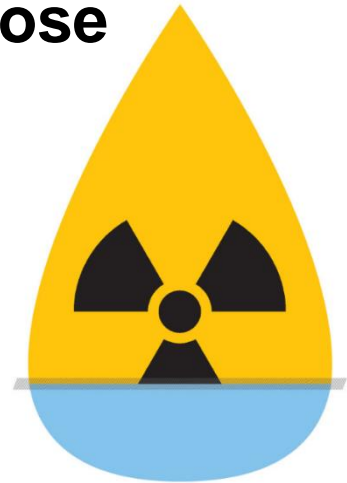


L'elevata mobilità del ^{137}Cs nelle matrici liquide e la sua composizione chimica molto simile ad elementi come il sodio (Na) e il potassio (K) causano effetti avversi sulla salute umana (*Liu et al., 2014*).

Introduzione

Trattamenti per la rimozione di Cs da matrici acquose

- Per la decontaminazione di acque contaminate da isotopi del Cs, trattamenti convenzionali (i.e. chiariflocculazione e filtrazione) sono inadeguati (*Abtahi et al., 2018*).
- Il processo di adsorbimento risulta il più efficiente e soprattutto economico per la rimozione del Cs da acque contaminate.
- Tra i materiali adsorbenti, i carboni attivi (CA), caratterizzati da elevata superficie specifica e struttura porosa definita, sono ampiamente utilizzate per la rimozione di una vasta gamma di contaminati dalle acque, tra cui il cesio (*Tan and Hameed, 2017*).
- In alternativa al conferimento in discarica e all'incenerimento, la **rigenerazione dei CA esausti** consente il ripristino della capacità adsorbente (*Awual et al., 2014*).



Introduzione

Tecniche di rigenerazione per carboni attivi saturi

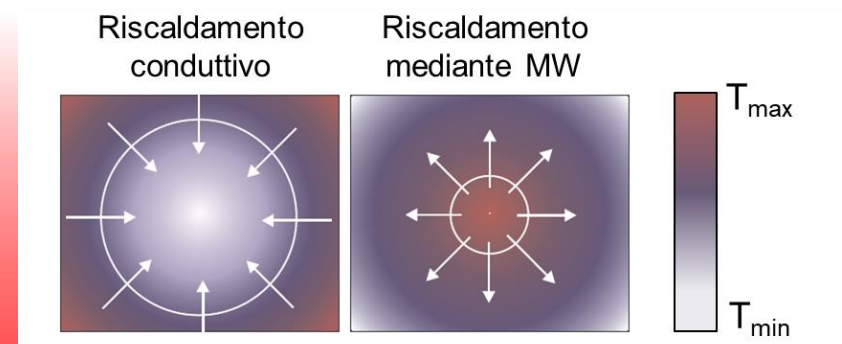
- Rigenerazione chimica: utilizzo di solventi per l'estrazione del contaminante (adsorbito) dalla struttura porosa dei CA (*Zanella et al., 2012*).
Svantaggi: no distruzione del contaminante, ma trasferimento del contaminante in un'altra matrice (liquida).
- Rigenerazione biologica: utilizzo di microorganismi per la degradazione del contaminante (*Aktas and Çeçen, 2007*).
Svantaggi: lunghi tempi di trattamento, solo per contaminanti organici.
- Rigenerazione termica: ausilio di forni rotanti o a letto fluido per la degradazione termica del contaminante (applicazioni in larga scala) (*Yuen and Hameed, 2009*).
Svantaggi: eccessiva perdita di peso, alterazione capacità di adsorbimento, applicazione *ex-situ*.



Introduzione

Rigenerazione dei carboni attivi mediante microonde

- L'irradiamento mediante microonde è attualmente una tecnica di rigenerazione innovativa per i materiali adsorbenti saturi, come i carboni attivi grazie alla **loro natura dielettrica** (*Ania et al., 2004*) e alla buona **resistenza termica al riscaldamento** (*Yuen and Hameed, 2009*).
- L'energia del campo elettrico interno (E , V/m) generato dalle microonde viene assorbita dal materiale e convertita in calore con un progressivo aumento della temperatura (T , °C) nel tempo (t , min), **direttamente proporzionale alla natura dielettrica del materiale** (*Falciglia et al., 2013*).
- Le onde elettromagnetiche penetrano all'interno del materiale, il calore si genera uniformemente e i profili di temperatura risultano dall'interno verso la superficie esterna del materiale irradiato (*Falciglia et al., 2018*).
- Tale incremento di temperatura è in grado di innescare fenomeni di **desorbimento dei contaminanti adsorbiti**, quindi rigenerarli.



Obiettivi attività sperimentale

Valutazione della fattibilità del trattamento di rigenerazione a microonde di carboni attivi granulari (Norit GAC 830) saturi di cesio mediante l'esecuzione di prove in batch di adsorbimento/rigenerazione, investigando fino a 10 cicli consecutivi.



Materiali e metodi

Test di adsorbimento in batch

- Cloruro di cesio (CsCl, Sigma-Aldrich) solubilizzato in acqua deionizzata per simulare la contaminazione a diverse concentrazioni (max 250 mg Cs⁺/L).
- Rapporto GAC 830:soluzione pari a 1:10.
- Prove per la determinazione delle isoterme di adsorbimento condotte alla velocità di 180 rpm per 24 h alla temperatura di 20 °C.
- Analisi ICP-MS: determinazione concentrazione Cs in soluzione.
- Modelli di Langmuir (1916) e Freundlich (1906): fitting risultati sperimentali.

Proprietà fisiche del carbone attivo utilizzato (Norit GAC 830)

Parametro	U.M.	Valore
Tessitura	mm	0.3 – 2.6
BET area	m ² /g	872.09
Larghezza media dei pori	nm	0.71
Volume dei pori (metodo T-plot)	cm ³ /g	0.43
Densità apparente	kg/m ³	500
Costante dielettrica	-	13.8



Norit GAC 830

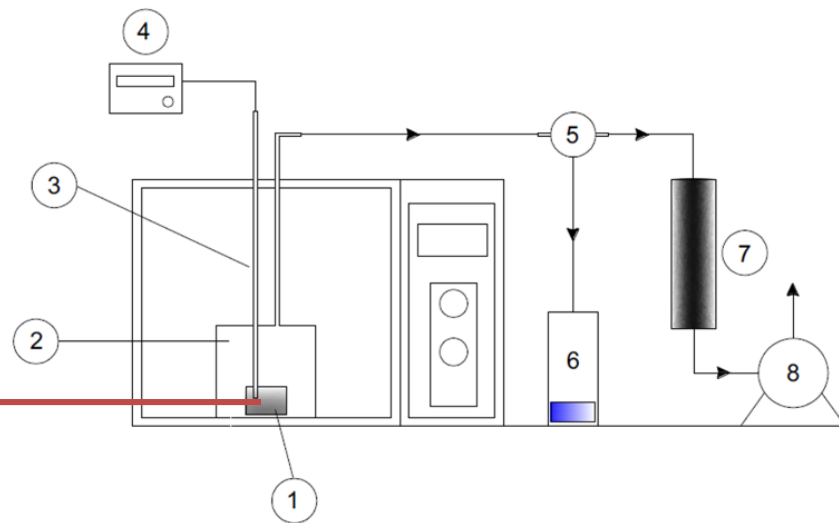
Materiali e metodi

Prove di rigenerazione mediante irradiazione a microonde

- 15 g di GAC 830 saturi di Cs irradiati per 3 min ad una potenza di 440 W.
- Monitoraggio temperatura raggiunta da campioni di GAC 830: termocoppia di tipo k da 1.5 mm.



Campione GAC 830 dopo irradiazione



Schematizzazione del set-up sperimentale utilizzato

1: materiale da rigenerare, 2: copertura in quarzo, 3: termocoppia, 4: analizzatore, 5: separatore di condensa, 6: condensato, 7: filtro a carbone attivo, 8: pompa a vuoto

Materiali e metodi

Valutazione dell'efficienza di rigenerazione e della perdita di peso ad ogni ciclo rigenerativo

- Efficienza di rigenerazione (RE, %), capacità di adsorbimento recuperata dal carbone attivo, rapporto tra la capacità di adsorbimento del CA rigenerato (q_R , mg/g) e la capacità dello stesso prima della rigenerazione (q_S , mg/g) (*Ania et al., 2007*):

$$RE (\%) = \frac{q_R}{q_S}$$

- Perdita di peso (W, %) rapporto tra il peso dei campioni di CA prima (w_S , g) e dopo (w_R , g) l'irradiamento a microonde (*Sun et al., 2017*):

$$W (\%) = \frac{w_R}{w_S}$$

- RE e W calcolati alla fine di ogni ciclo rigenerativo al fine di monitorare la performance dei CA quando sono sottoposti a vari cicli di irradiazione a microonde.

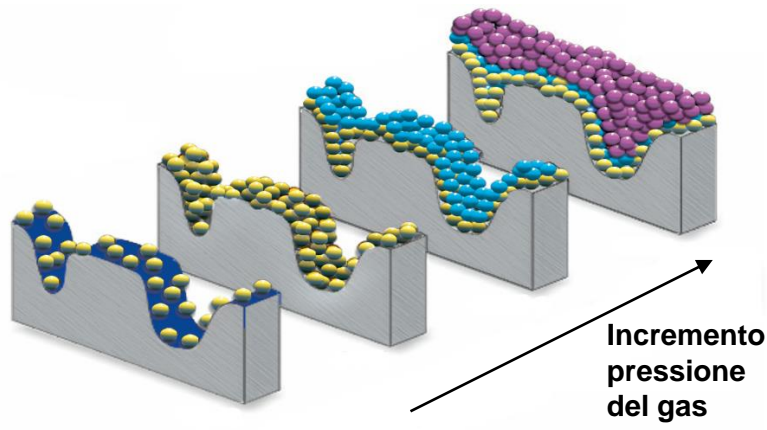
Materiali e metodi

Caratterizzazione fisica prima e dopo irradiazione a microonde

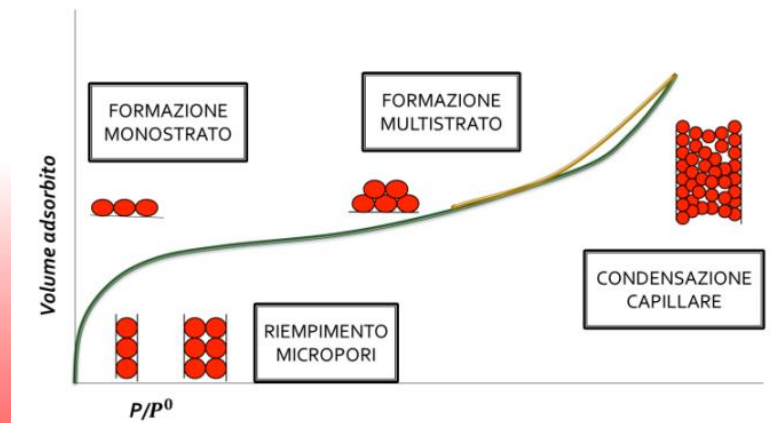
Analisi di fisisorbimento con N_2 alla temperatura di 77 K (ASAP 2020, Micrometrics). Fase preliminare di degas ($T=433.15$ K per 3 h).

Modello BET per la determinazione della superficie specifica. Metodi di Horvath-Kawazoe e T-Plot per il calcolo della larghezza media e del volume totale dei pori.

Ulteriore caratterizzazione dei campioni mediante microscopio ottico a scansione (SEM).



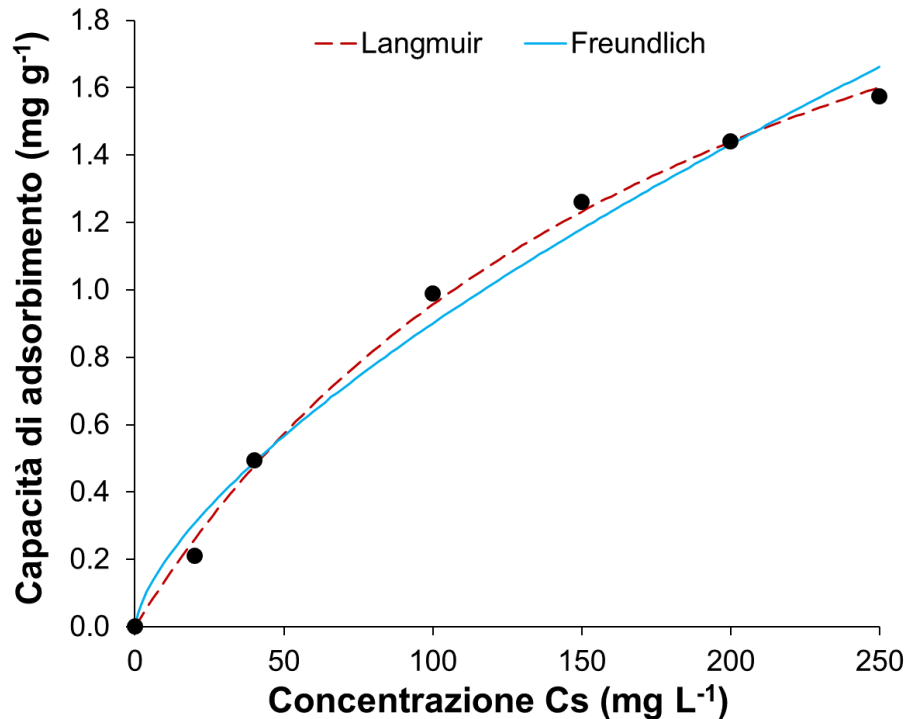
Schematizzazione meccanismo di fisisorbimento del gas nella struttura porosa del carbone attivo durante



Interpretazione isoterma di adsorbimento ottenuta dall'analisi di fisisorbimento

Risultati e discussione

Isoterme di adsorbimento e best fitting

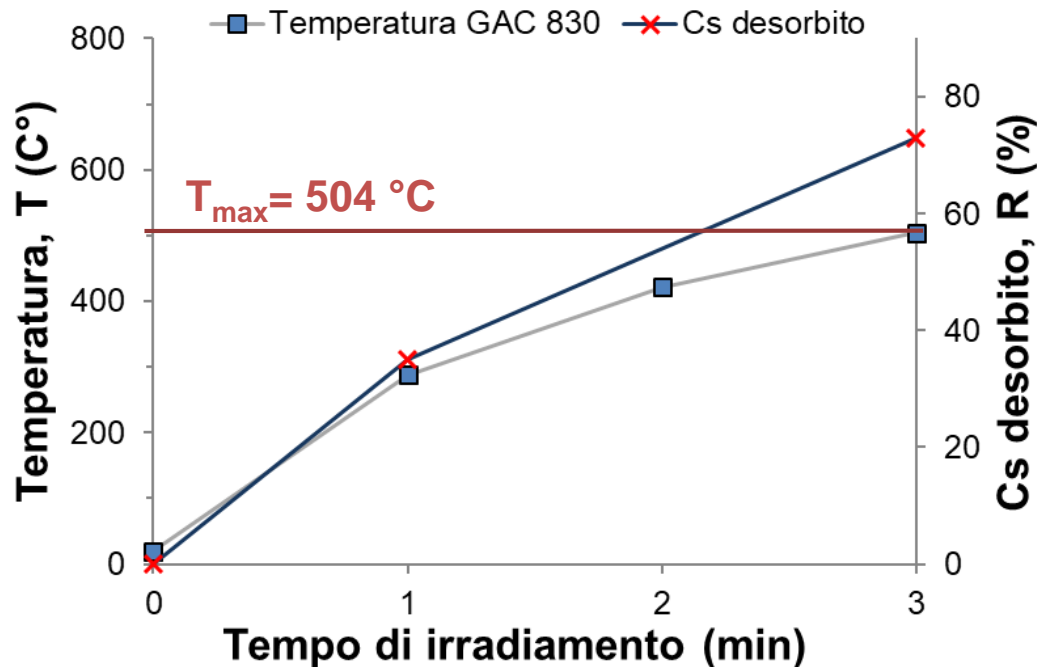


Parametro	U.M.	Valore
Equazione modello Langmuir : $q_e = \frac{Q_0 k_L C_e}{1 + k_L C_e}$		
Massima capacità di adsorbimento, Q_0	mg/g	2.916
Costante di equilibrio, k_L	L/mg	0.005
R^2	-	0.992
Equazione modello Freundlich : $q_e = C_e^{1/n} k_F$		
Costante di Freundlich, k_F	mg·L ^{1/n} /g·mg ^{1/n}	0.041
n	-	1.195
R^2	-	0.979

- Modello di Langmuir → Meccanismo di adsorbimento del C_s risulta monolayer e tutti i siti attivi del GAC 830 sono identici e indipendenti dalla quantità di adsorbato.
- Q_0 ottenuta > 1 mg/g (Caccin et al., 2013).

Risultati e discussione

Andamento profili di temperatura GAC 830 durante irradiazione a MW e meccanismi di desorbimento del Cs



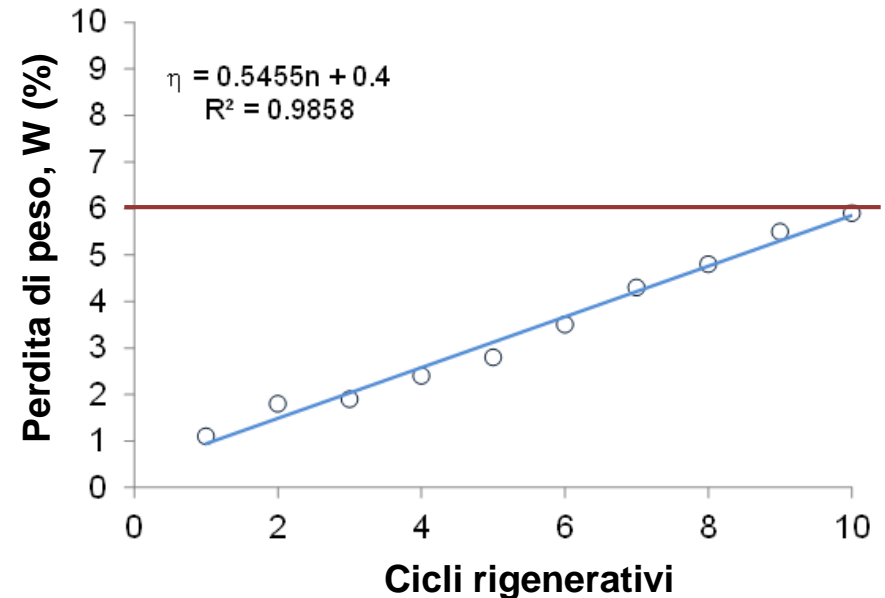
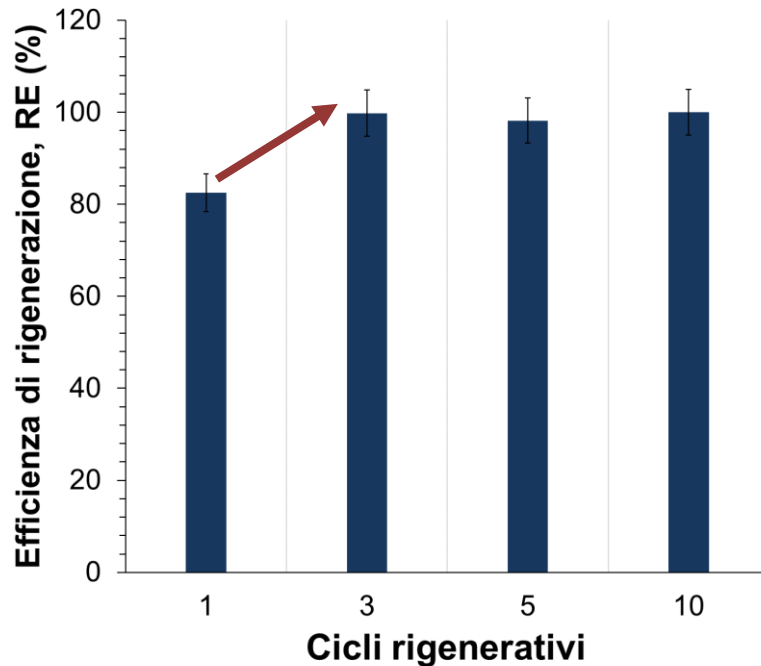
Meccanismi di desorbimento del Cs dai campioni GAC 830 irradiati a microonde:

- Sublimazione
- Parziale vaporizzazione

Rapido aumento della temperatura (~168 °C/min): stripping del Cs adsorbito

Risultati e discussione

Efficienza di rigenerazione e perdita di peso



Incremento RE dopo 1° ciclo:

- Desorbimento Cs
- Modifica struttura porosa GAC 830

$W < 6\%$ (dopo 10 cicli)

Trattamento termico convenzionale:
 $W = 5 - 15\%$ ad ogni ciclo
(Zanella et al., 2014).

Risultati e discussione

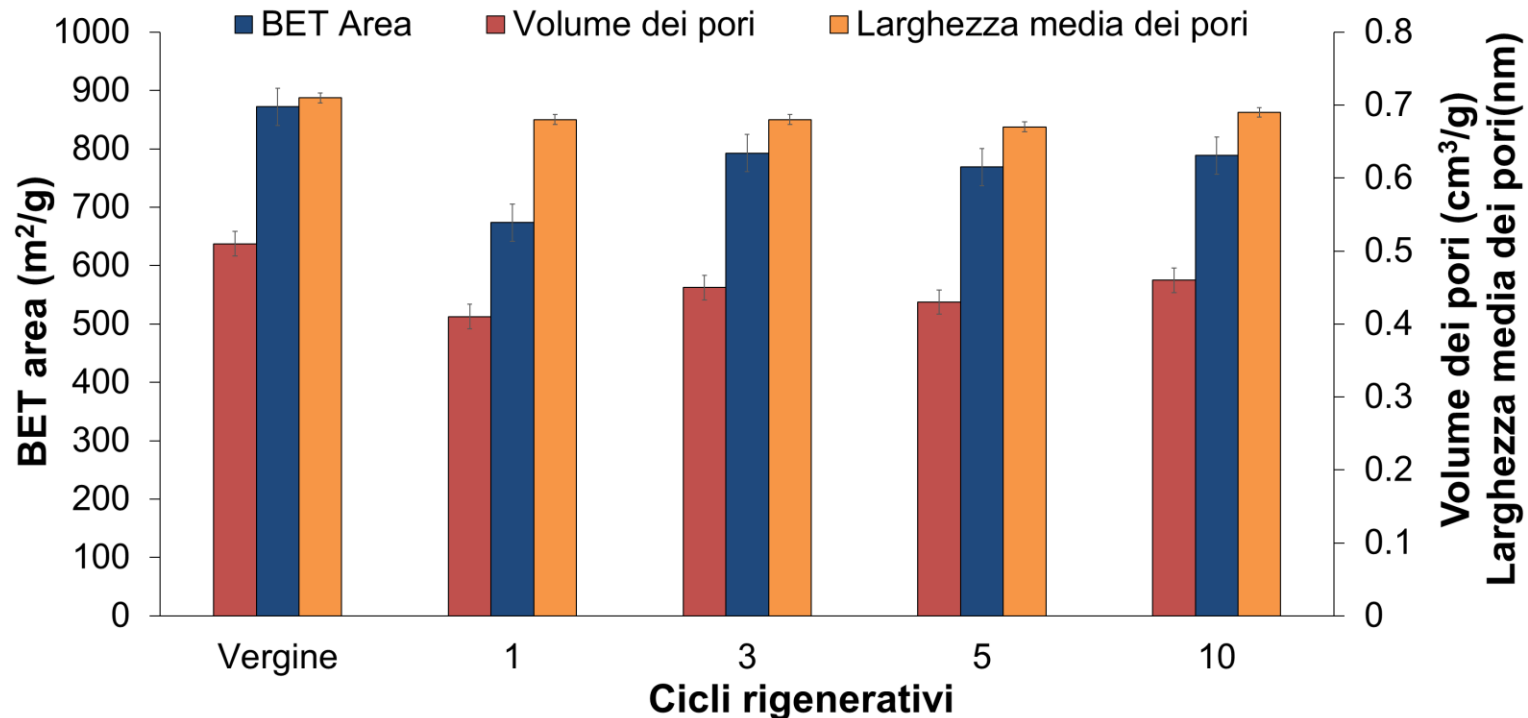
Analisi di fisisorbimento con N₂

BET area e volume dei pori:

- Riduzione dopo il 1° ciclo (< GAC 830 vergine)
- Aumento dopo il 3° ciclo (~GAC 830 vergine)

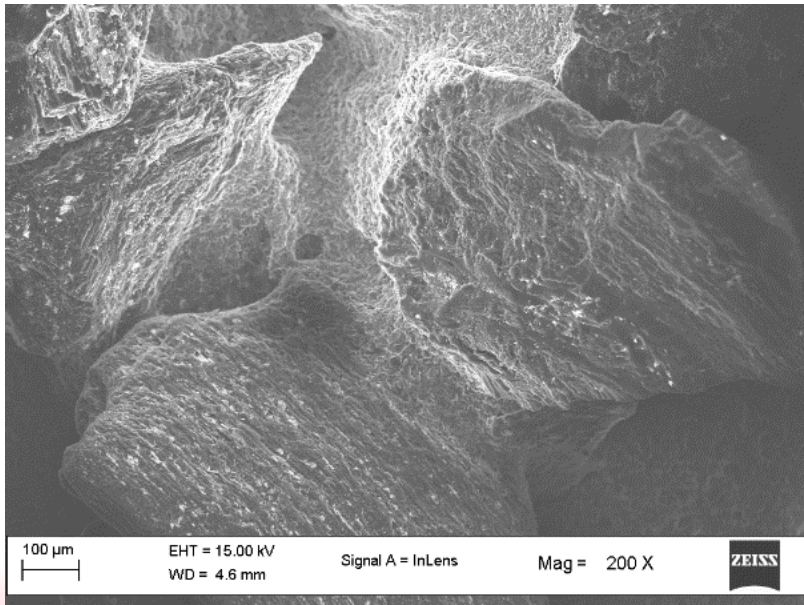
Larghezza media dei pori ~GAC 830 vergine
(Ania et al., 2007; Mao et al., 2015)

- Riorganizzazione interna struttura porosa GAC 830
- Desorbimento Cs

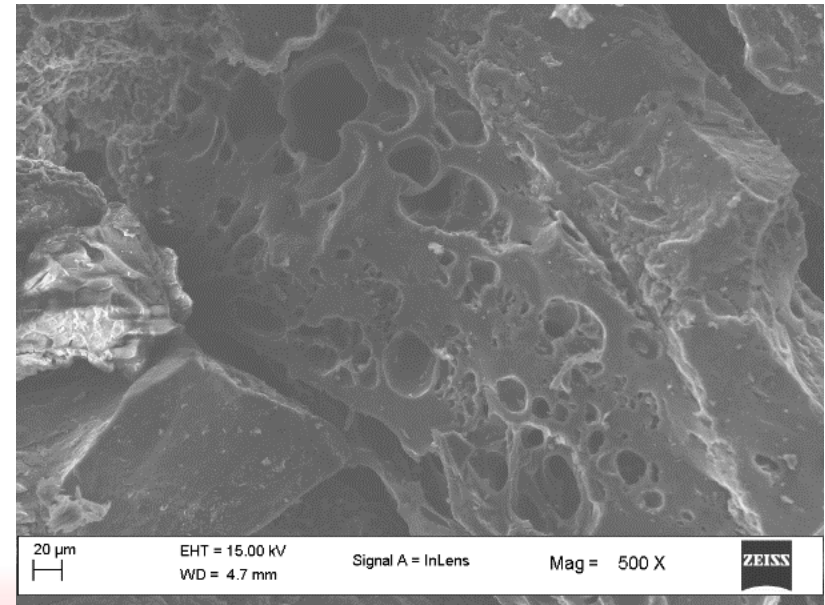


Risultati e discussione

Confronto immagini SEM dei campioni GAC 830



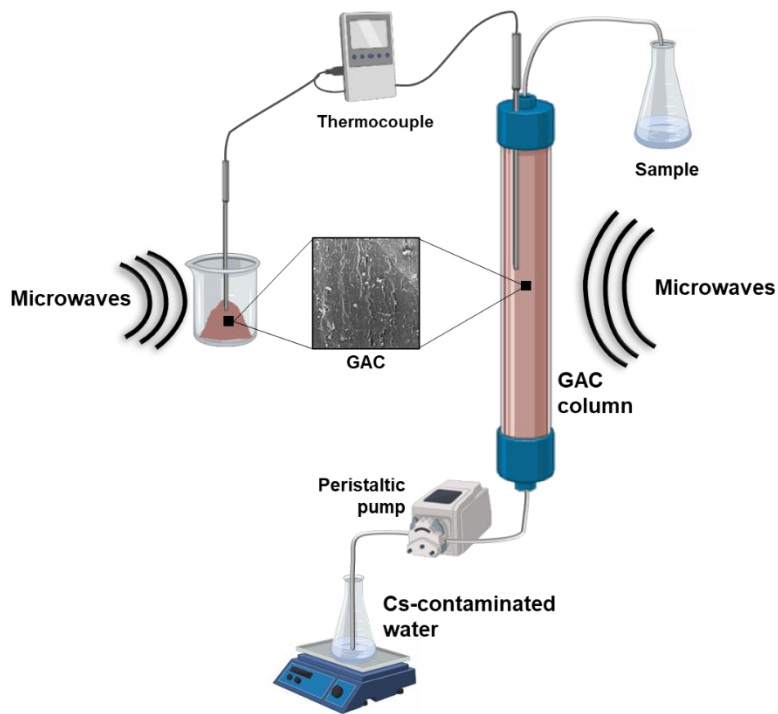
GAC 830 VERGINE



**GAC 830 DOPO 5 CICLI
RIGENERATIVI
(irradiamento a microonde per 3
min a 440 W, per ogni ciclo)**

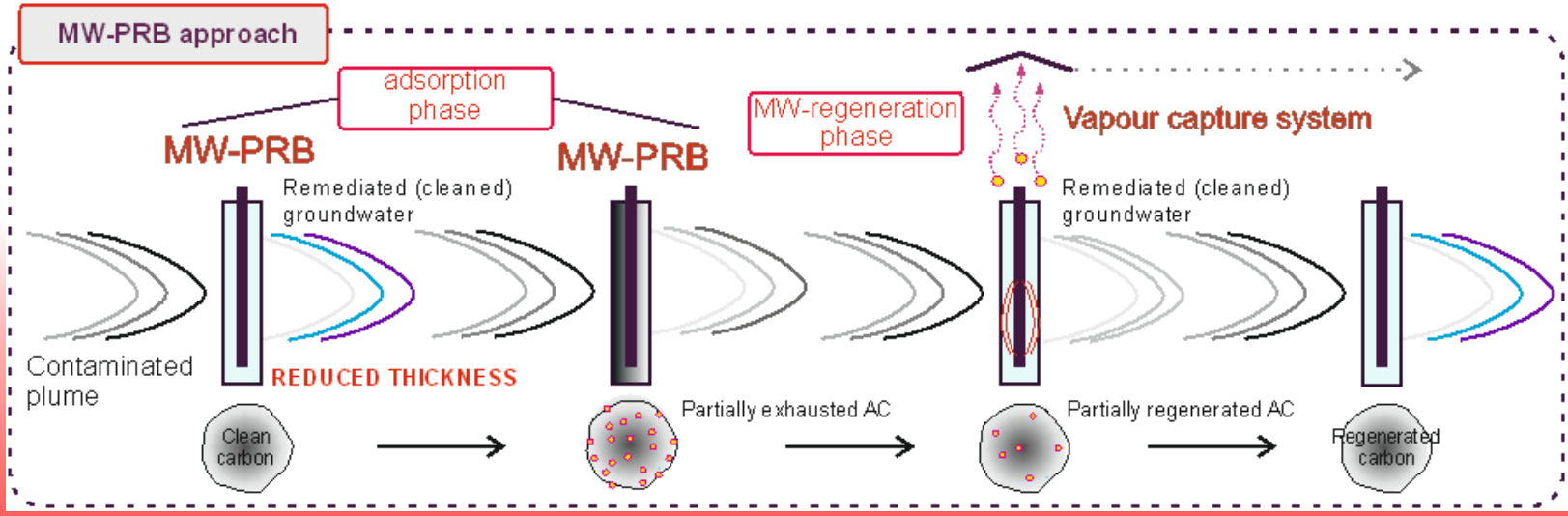
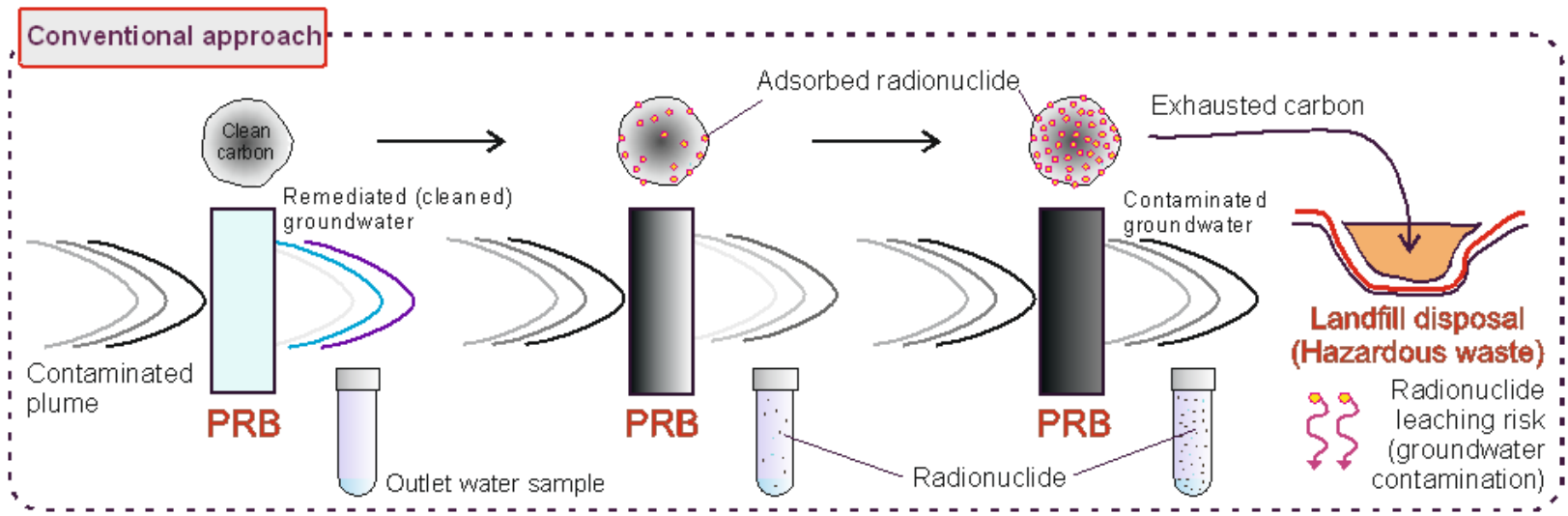
Conclusioni e prospettive future

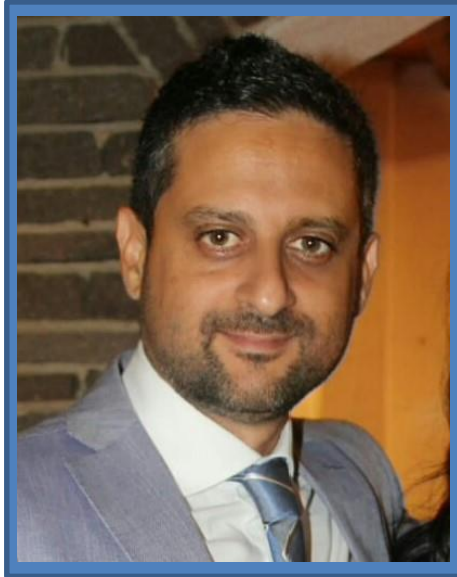
- I risultati ottenuti evidenziano l'elevata potenzialità dell'irradiamento a microonde per la rigenerazione da Cs dei carboni attivi testati, grazie alla loro natura dielettrica.
- Studi sperimentali sono necessari per approfondire le conoscenze sulla rigenerazione di CA saturi mediante irradiazione a microonde e, conseguentemente, sviluppare adeguati criteri di progettazione e implementazione.



IN CORSO
Test in colonna bench-scale

Aspetti tecnologici





GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Prof. ing. Pietro P. Falciglia

Università degli Studi di Catania

+39 095 7382704

ppfalci@dica.unict.it



REMTECH EXPO

REMTECH