



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO : 42

DATA : 24/03/2011

# A P P U N T I

STUDENTE : Treves

MATERIA : Ingegneria Sanitaria Ambientale

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

# INGEGNERIA SANITARIA AMBIENTALE

15/09/08

= studia l'impatto delle sostanze sull'ambiente in genere:

- effetti
- modi, mezzi, sistemi x contenere l'emissione di queste sostanze

Decreto legislativo 152/06: TESTO UNICO IN MATERIA AMBIENTALE  
 vengono riunite tutte le norme ambientali.

Tratta sia gli ASPETTI CHIMICI, sia gli ASPETTI BIOCHIMICI/BIOLOGICI.

## UNITÀ di MISURA

• CONCENTRAZIONE = rapporto tra due quantità  
 → grandezza intrinseca (incolata dalle quantità)

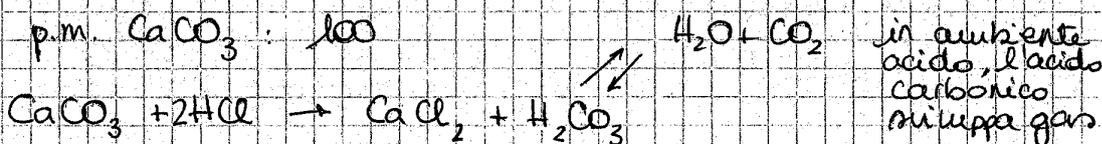
- % = quantità di una sostanza rispetto a 100 parti

↳ se non è specificato è in PESO

↳ %<sub>v</sub> = percentuale in volume (l/l, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

(NB.: rapporto adimensionato)

- MOLE = entità rappresentata da una formula chimica  
 il numero di moli indica le moli rapportate  
 al peso molecolare della sostanza.



è necessaria una mole di  $\text{CaCO}_3$  e due moli di HCl  
 per formare  $\text{CaCl}_2$  = RAPPORTO STECHIOMETRICO

↳ limite di questa grandezza: troppo specifica (utilizzata solo in campo chimico)

l'espressione dei limiti consentiti però è sempre espressa tramite:

$$1 \frac{\mu\text{g}}{\text{Nm}^3}$$

NORMAL METRO CUBO (Nm<sup>3</sup>)

volume di 1 m<sup>3</sup> riferito alle condizioni normali (0°C, pressione atm)

il problema può nascere nel momento in cui la sostanza in fase gassosa è espressa in ppm, mentre il limite è espresso in concentrazione in peso:

Volume di gas diversi contengono lo stesso numero di moli di sostanza. Avrà quindi quantitativi in peso che dipendono dal p.m. della sostanza

es:	<chem>CO2</chem>	PM = 44	→	$\frac{44}{28}$
	<chem>N2</chem>	PM = 28		

→ Trasformiamo  $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{Nm}^3}$  in ppm:

$$1 \frac{\mu\text{g}}{\text{Nm}^3} \Rightarrow \frac{\frac{\mu\text{g}}{\text{PM}}}{\text{Nm}^3} = \frac{\mu\text{moli}}{\text{Nm}^3}$$

volume molare = 22,414 l (in c.n.)

$$\frac{\mu\text{moli}}{\text{Nm}^3} \cdot 22,414 \text{ mol} = \frac{\text{NmL}}{\text{Nm}^3}$$

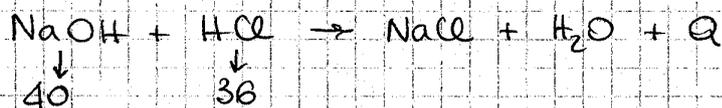
il NmL è un milionesimo di Nm<sup>3</sup> = ppm

(NB: non abbiamo tenuto conto di variazioni di temperatura e pressione poiché la sostanza era riferita al Nm<sup>3</sup> (→ c.n.)

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \longrightarrow \frac{\mu\text{g}}{\text{Nm}^3}$$

↳ conoscere T<sub>m</sub> e P<sub>m</sub>

EQUIVALENTI = quantitativo di sostanza riferito al PESO EQUIVALENTI  
 (= rapporto tra il peso molecolare e il numero di elettroni scambiati nella reaz. / la variazione del grado di ossidazione della sostanza)



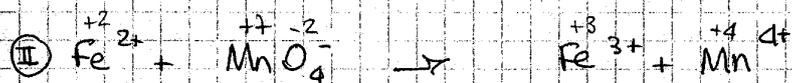
40 g di NaOH  $\rightarrow$  1 mole di NaOH

36 g di HCl  $\rightarrow$  1 mole di HCl

Se impiego queste sostanze nella reazione 40 g di NaOH e 36 g di HCl rappresentano anche 1 equivalente di NaOH e di HCl.

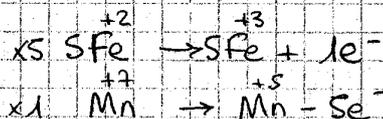
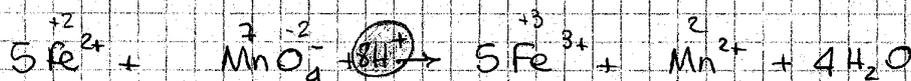
ioni

permanganato: violento disinfettante



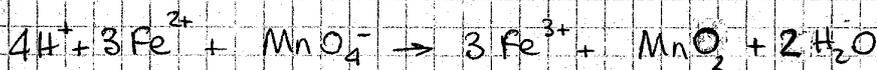
Il fatto che avvenga una piuttosto che l'altra reazione dipende dalle condizioni al contorno del sistema.

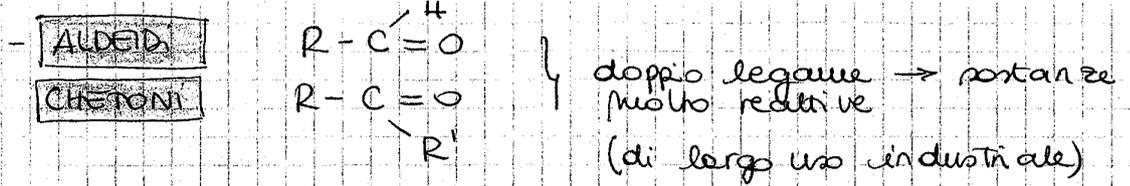
Svolgiamo la redox Ⓘ:



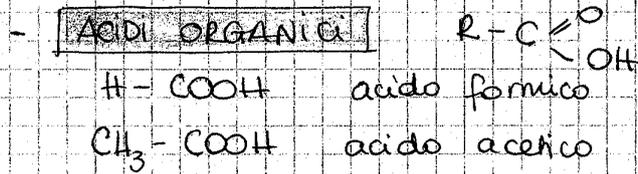
per far avvenire questa reazione  
 necessario di un AMBIENTE ACIDO

Svolgiamo la redox Ⓜ:

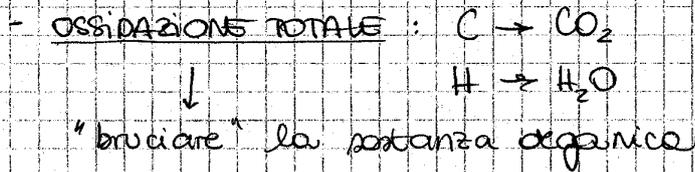




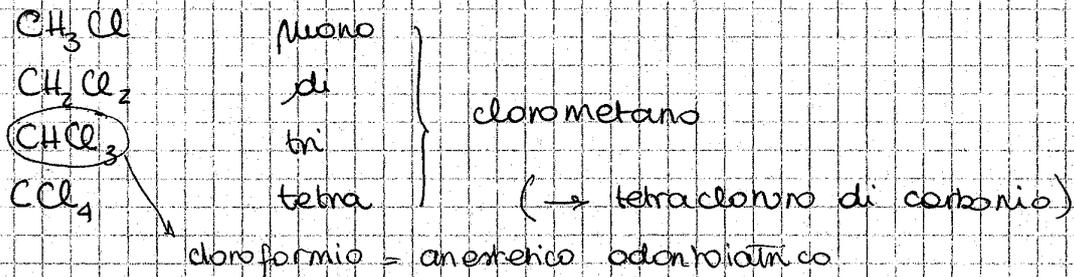
⇒ secondo stadio di ossidazione di una SO, molto meno reattivi degli alcoli (solo per R piccoli)



⇒ terzo stadio di ossidazione di una SO



→ combinazioni con gli alogeni: IDROCARBURI ALOGENATI

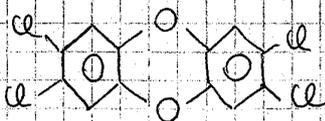


In generale tutti gli idr. alogenati sono:

- ottimi solventi (rimuovono lo "sporco")
- calore latente
- temperatura di ebollizione non molto alte

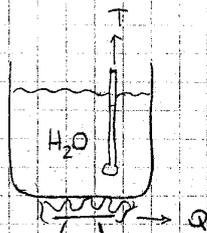
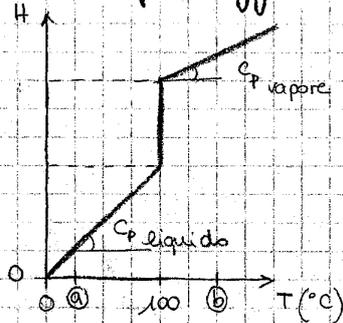
Il problema è che non sono molto volatili, quindi entrano in atm: il Cl è + stabile, quindi vive in atm per temp. molto lunghi, consuma l'O<sub>3</sub> (combinandosi con lui) ma non si consuma lui.

Lo stesso discorso vale per i CFC, per la trielina o per i freon.



2,3,7,8 - TCDD

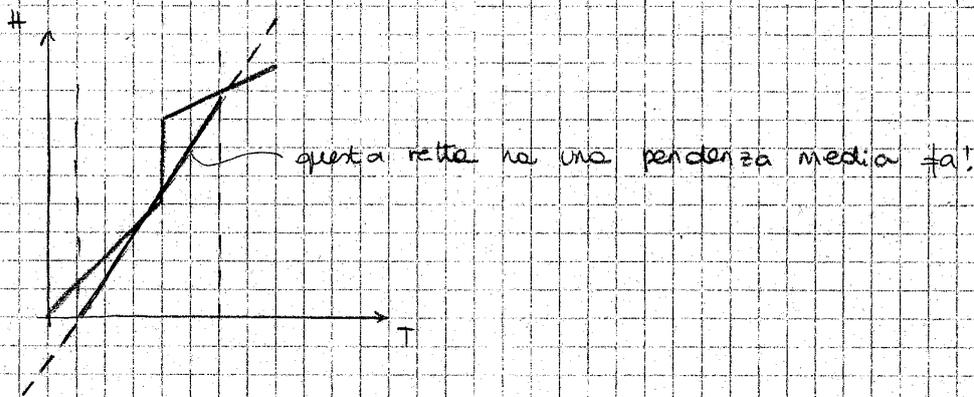
nei passaggi di fase: entrano in gioco le entalpie latenti



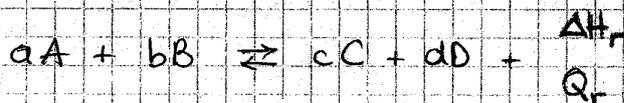
calore specifico H<sub>2</sub>O = 4,186 J

Fino a 100°C il grafico è una retta, a 100°C l'acqua inizia a bollire e la T rimane costante, perché fino a quando coesistono le due fasi (passaggio di stato) la T non aumenta (CALORE LATENTE). Quando tutto il sistema è passato allo stato vapore, fornendo ancora energia, otteniamo una seconda retta con pendenza diversa dalla prima.

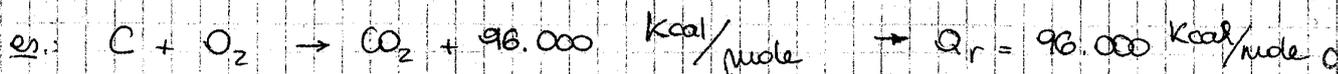
Non si può scrivere  $\Delta H = \int_a^b C_p dT$  avente come estremi i 2 punti a e b perché la retta avrebbe una pendenza media, quindi non corrispondente a realtà e dipendente da T.



La reazione chimica avviene se passa da uno stato <sup>energetico</sup> più alto ad un altro più basso: quindi ogni reazione si porta dietro una differenza di energia.



CALORE → positivo se ceduto verso l'est.  
→ negativo se assorbito





$$K = K_0 e^{-E_a/RT}$$

→ per far sì che K aumenti poco:

1) agire sulla temperatura: se  $\uparrow T$ ,  $\uparrow K$

↳ le condizioni di combustione non sono una garanzia a aumentare K

2) agire sull'energia di attivazione: trattamenti catalitici, che consentono di fare avvenire alcune reazioni a temperature più basse con una resa elevata

Una reazione che rilascia calore (prodotti a livello energetico più basso dei reagenti) ha una K favorita, quindi più alta a basse T.



elevate  $V_{reazione}$   
elevate temperature

+

elevati gradi di conversione  
basse temperature

↓

l'equilibrio (K) è una  
condizione intermedia tra le due

Una grande parte di sistemi che si studiano sono in fase acquosa (o liquide in generale), quindi ci interessano quelle sostanze che sono in grado di reagire con l'acqua, cioè di dissociarsi: acidi, basi, ...

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$[.] = \text{g/mol} \cdot \text{l}$$

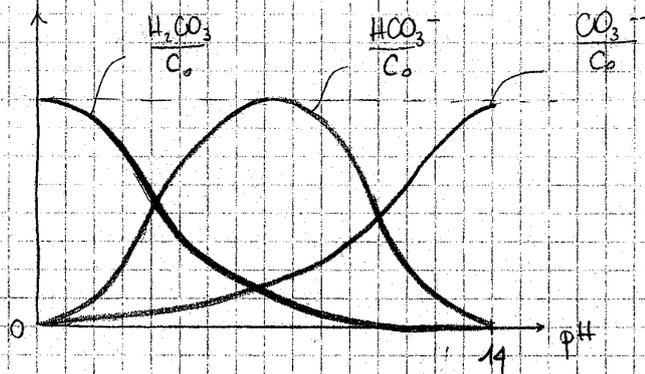


solvente polare (poco)

$$K_L = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$\Rightarrow K_w = [H^+][OH^-] \approx 10^{-14} \quad (\text{a } T_{amb})$$

costante a T cost



es: acqua contenente  $\text{CaCO}_3$  (poco solubile) e  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (molto solubile)  
 → basifico l'acqua e ottengo precipitazione dei carbonati

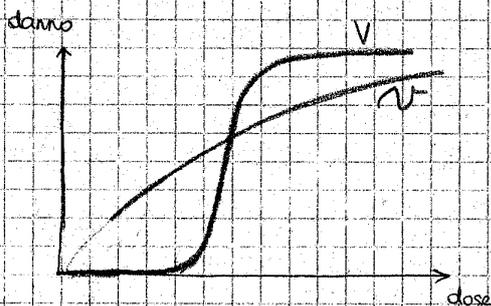
22/09/08

TOSSICOLOGIA INDUSTRIALE

3 vie  $\left\{ \begin{array}{l} \text{inalazione} \\ \text{ingestione} \\ \text{contatto} \end{array} \right.$

una volta che la sostanza viene immessa nell'organismo può generare delle reazioni chimiche

→ Curve dose-danno

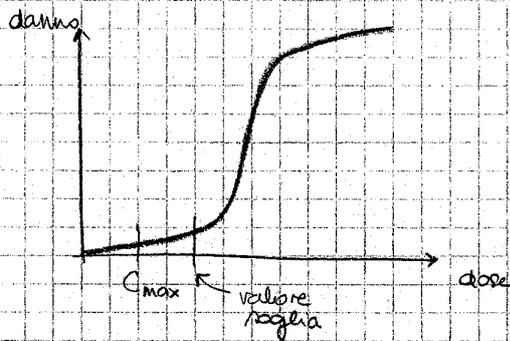


dose  $\left\{ \begin{array}{l} \text{inalazione} \\ \text{ingestione} \\ \text{contatto} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{mg/m}^3 \text{ per un certo tempo di esposizione} \\ \text{mg/kg peso corporeo} \end{array} \right.$

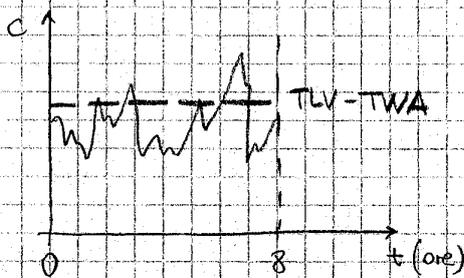
Per il DANNO la questione è più complicata: bisogna prima individuare l'organismo-bersaglio

Per le sostanze cancerogene è importante evitare l'impiego o utilizzarle in sistemi chiusi in modo tale che non vi sia contatto

**CONCENTRAZIONE MASSIMA** - livello max possibile / tollerabile da persone che lavorano in quel determinato ambiente.



Se prendiamo un qualunque lavoro con un turno lavorativo di 8h

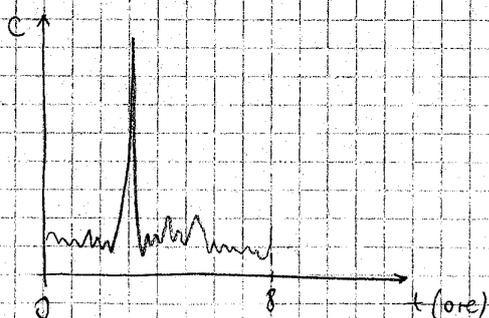


L'igiene industriale individua due parametri:

- concentrazione media nell'arco delle 8h che, supposto costante, possa ritenersi accettabile = TLV-TWA (valore limite soglia - media pesata nel tempo)

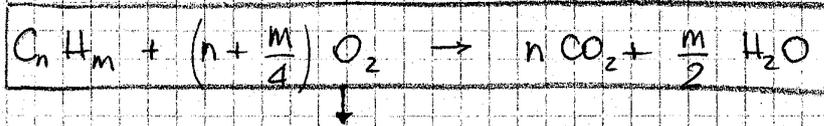
↳ praticamente si effettua l'integrale della sup. reale intercorrente e se esso non supera l'area del TLV-TWA è considerato accettabile

- TLV-STEL = conc. max. accettabile della durata di non più di un quarto d'ora nell'arco delle 8h lavorative



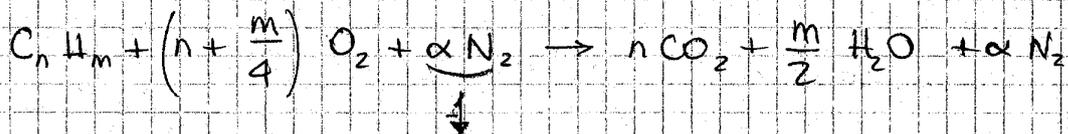
COMBUSTIBILE = sostanza <sup>H organico</sup> utilizzata per sviluppare calore  
 es:  $CH_4$

prodotti di totale combustione:  $CO_2$  e  $H_2O$

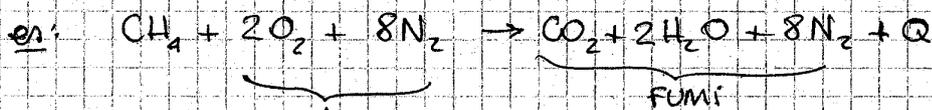


il comburente più usato è l'ARIA, quindi si utilizza soprattutto l' $O_2$  dell'aria

COMBUSTIONE REALE:



bisogna aggiungere l'azoto che l'aria è formata da N: se consideriamo un volume di aria,  $\frac{1}{5}$  sarà  $O_2$  e  $\frac{4}{5}$  saranno di  $N_2$



10 moli di aria: si dice che l'aria stechiometrica è di 10 litri d'aria per litro di metano

I fumi stechiometrici sono 11 litri per litro di metano

ARIA / FUMI STECHIOMETRICI = volumi di aria/fumi per bruciare in modo completo il combustibile

POTERE CALORIFICO = quantità di calore che si sviluppa dalla combustione completa dell'unità di combustibile

↳  $\left[\frac{J}{m^3}\right]$  gas oppure  $\left[\frac{J}{kg}\right]$  solidi/liquidi

Se siamo a  $T_{amb} = T_e$  il primo termine a numeratore è trascurabile (perché è piccolo rispetto al secondo)

$$T_{AD} = \frac{\dot{m}_c \cdot p \cdot c \cdot i}{\dot{m}_f \cdot C_{pp}}$$

Se non siamo a  $T_{amb} = T_e$  ha più senso calcolare  $T_u - T_e$

Prendiamo il GASOLIO (= miscela di idrocarburi paraffinici) e prendiamo come elemento rappresentativo il DECANO ( $C_{10}H_{22}$ )



$$p.c.i. = 10.000 \text{ Kcal/kg} = 41860 \text{ KJ/kg}$$

$$\rho \approx 0,82 \text{ Kg/l}$$

$$PM = 142$$

$$\frac{1000 \text{ gr}}{142} = 7,04 \text{ moli}$$

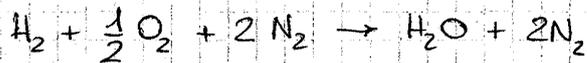
1 mole di  $C_{10}H_{22}$  produce 83 moli di fumi

$$1 \text{ Kg di gasolio produce } 584,32 \text{ moli di fumi} \times 22,414 = \\ = 13089 \text{ Nm}^3/\text{Kg di fumi}$$

Buciendo 1 Kg di gasolio ottengo 10.000 Kcal che vengono assorbite dai fumi, quindi  $10.000 \text{ Kcal} = \dot{m}_f C_p \cdot \Delta T$ . Inoltre:

$$\frac{10.000 \text{ Kcal}}{13 \cdot 0,3} = \Delta T = 2564^\circ C$$

L'innalzamento termico prodotto dal solo origine è molto + alto di quello prodotto dall'aria.



Quando nella miscela è presente una quantità d'aria sufficiente per bruciare tutto l'H, la reazione è in rapporto stechiometrico.

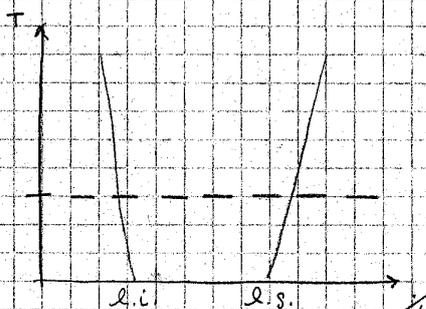
$$\frac{1}{3.5} = 28\% \rightarrow H$$

- se  $[H] > 28\%$  = MISCELA RICCA di COMBUSTIBILE  $\rightarrow$  come prodotti di reazione avrò  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $H_2$  in eccesso
- se  $[H] < 28\%$  = MISCELA RICCA di COMBURENTE  $\rightarrow$  rimarrà dell'aria in eccesso

es:  $CH_4$  aria  
 l.i.i.: 9%  
 l.i.s.: 16%

$\rightarrow$  INTERVALLO più RISTRETTO  $\Rightarrow$  il maneggio di miscela aria-metano è meno pericoloso del maneggio di miscela idrogeno-aria

$\Rightarrow$  la TEMPERATURA che influisce sui limiti è la temperatura di innescio (poi il sistema si porterà ad una sua temperatura)

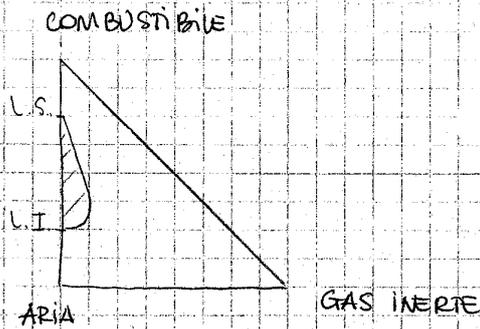


### COMBUSTIBILI LIQUIDI

esiste un limite di infiammabilità anche per i comb. liquidi, ma x convenzione il l.i.i. si esprime in temperatura = TEMPERATURA di INFIAMMABILITÀ, perché tutte le combustioni avvengono in stato gassoso

TENSIONE di VAPORE ( $\pi$ ) rappresenta la pressione del vapore saturo, cioè la p generata dalla sostanza allo stato vapore in presenza del proprio liquido  $\rightarrow \pi$  è funzione della temperatura

Le pensole di infiammabilità dipendono dal tipo di inerte utilizzato:  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  (vapor d'acqua) ...



Pensole di infiammabilità in presenza di una sostanza che estingue la reazione (es. CFC)

↓  
 queste sostanze disattivano i radicali e spengono la reazione

La possibilità che la combustione avvenga dipende anche dalla superficie di contatto tra solido e comburente

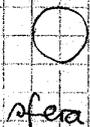


$$\frac{sup}{V} = \frac{6}{d}$$

→ se avvicinano l'Al aumentiamo notevolmente la sup di contatto

es: farine, polvere di cacao/caffè → solidi con grandissima superficie di contatto → possono esplodere facilmente

La possibilità che la combustione avvenga dipende anche dalla forma delle particelle



≠



↓

molto + infiammabile (cfrico)

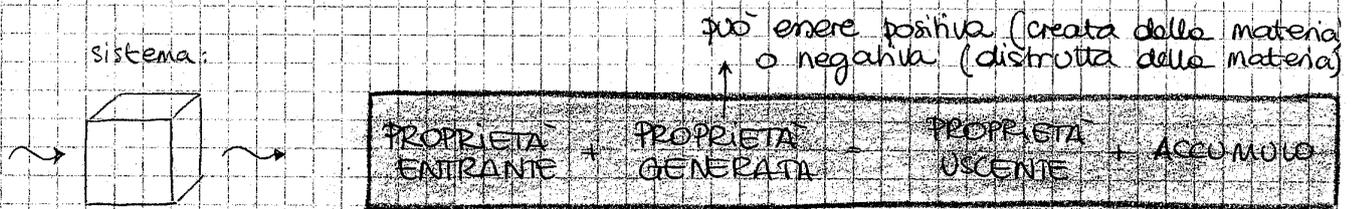
Esistono delle tabelle che riportano:

- la concentrazione di infiammabilità ( $C_{inf}$ ) in  $g/m^3$
- $\frac{dp}{dt}$  (velocità con cui la pressione aumenta)

# BILANCIO

Equazione che correla una condizione iniziale e una condizione finale, indispensabile per capire come evolvono i sistemi e che può essere scritto per qualsiasi proprietà.

- bilanci di massa
- bilanci di energia

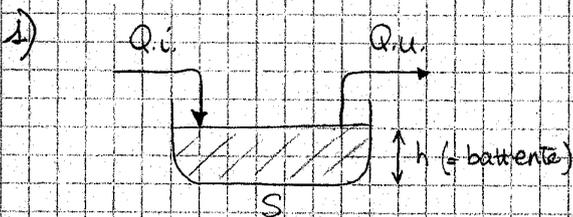


ACCUMULO = variazione della proprietà all'interno del sistema

es: massa  $\rightarrow m = Vc \rightarrow \frac{dm}{dt} = \frac{d(Vc)}{dt}$

$\rightarrow \frac{dm}{dt} = V \frac{dc}{dt} \quad (\text{a } V = \text{cost})$

esemp:



se c'è accumulo varia il volume nel tempo  $\rightarrow \frac{dV}{dt}$

$$Q_i + 0 = Q_u + S \frac{dh}{dt}$$

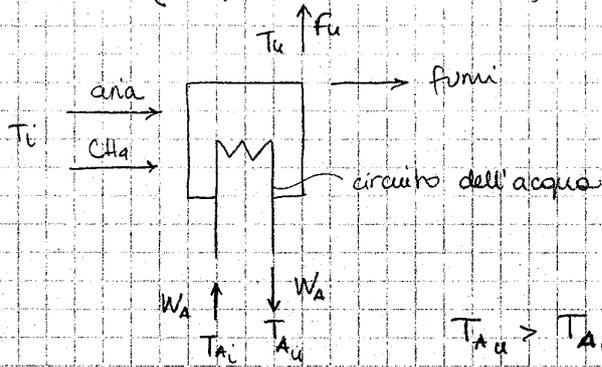
$\rightarrow \text{se } \frac{dh}{dt} > 0 : Q_i > Q_u$   
 $\text{se } \frac{dh}{dt} < 0 : Q_i < Q_u$

Un sistema opera in CONDIZIONI STAZIONARIE quando le sue proprietà non variano nel tempo

es:  $\frac{dh}{dt} = 0 \rightarrow \text{condiz. staz.}$

Un sistema opera in CONDIZIONI NON STAZIONARIE se vi è una variazione di proprietà nel tempo

4) CAUDAIA (comprende un bruciatore)

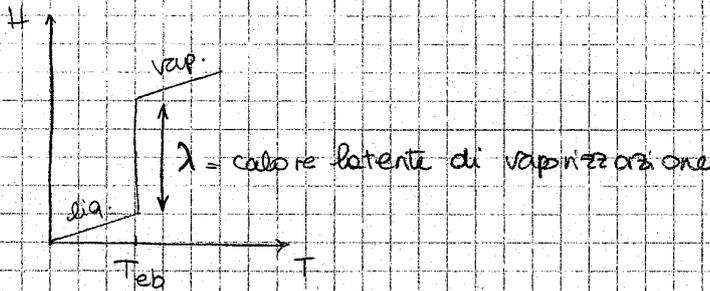


a = aria  
A = Acqua

$$F_a \rho_a c_{pa} T_i + F_{CH_4} \rho_{CH_4} c_{pCH_4} T_i + W_A c_{pA} T_{A_i} + F_{CH_4} p.c.i. = F_f \rho_f c_{pf} T_u + W_A c_{pA} T_{A_u} + Q_{irr}$$

flusso in ingresso (portata) flusso in uscita (portata)

Diverso è il caso dei GENERATORI di VAPORE, nel quale entra acqua allo stato liquido e esce allo stato vapore quindi, avviene un passaggio di fase:



$$F_a \rho_a c_{pa} T_i + F_{CH_4} \rho_{CH_4} c_{pCH_4} T_i + W_A c_{pA} T_{A_i} + F_{CH_4} p.c.i. = F_f \rho_f c_{pf} T_u + (h_u W_A) + Q_{irr}$$

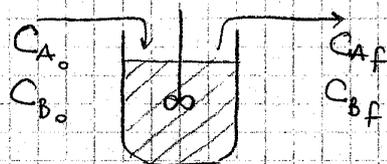
$W_A (c_{pl} T_{eb} + \lambda + c_{pv} (T_u - T_{eb}))$

RESA = RENDIMENTO = rapporto omogeneo fra ciò che ottengo e ciò che ho impegnato (speso) oppure fra ciò che potrei ottenere teoricamente

$0 < \eta < 1$

$$\eta = \frac{W_A (h_u - h_i)}{(F_a \rho_a c_{pa} T_i + F_{CH_4} \rho_{CH_4} c_{pCH_4} T_i) + F_{CH_4} p.c.i.} \rightarrow \eta_e$$

→ se i due fluidi entrano a  $T_{amb}$  possono essere trascurabili



$$v = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

Bilancio di materia al reattore (di termini omogenei  $\rightarrow$  rispetto ad A/B)

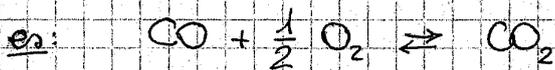
NB - accumulo nullo che siamo in condiz. stazionarie

reag)  $f C_{A_0} - v_A V = f C_{A_f}$  oppure  $f C_{B_0} - v_B V = f C_{B_f}$

↑ velocità reaz.  
↓ volume reattore

QUANTITÀ di REAGENTE che si CONSUMA

prod)  $v_C V = f C_{C_f}$  oppure  $v_D V = f C_{D_f}$



$$v_{CO} = - \frac{dC_{CO}}{dt}$$

La velocità di reazione dell'ossigeno sarà pari alle <sup>metà della</sup> velocità della CO  $\rightarrow v_{O_2} = \frac{1}{2} v_{CO}$

GRADO di CONVERSIONE (x)  $\rightarrow$  resa di conversione

$$x = \frac{n^{\circ} \text{ moli che hanno reagito}}{n^{\circ} \text{ moli in ingresso}}$$

Nel nostro caso le moli entranti sono  $f C_{A_0}$ , le moli in uscita sono  $f C_{A_f} = f C_{A_0} (1-x)$  e le moli che hanno reagito sono  $f C_{A_0} x$

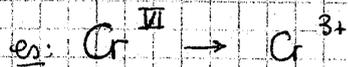
Nell'esempio della reazione che genera  $CO_2$ :

- quantità di CO rimanente =  $f C_{CO_{iniz.}} (1-x)$
- quantità di CO reagita =  $f C_{CO_{iniz.}} x$
- quantità di  $CO_2$  prodotta =  $f C_{CO_{iniz.}} x$
- quantità di  $O_2$  reagita =  $\frac{1}{2} f C_{CO_{iniz.}} x$

Il vantaggio dell'approx è che si elimina il tempo morto del reattore discontinuo (carico/scarico del reattore), mentre lo vantaggio è che il reattore continuo lavora a velocità inferiori. Si utilizza un reattore discontinuo per:

- reazioni molto lente
- esigenze di controllo

(es: produzione di un antibiotico x fermentazione)



↓  
fortemente tossico:

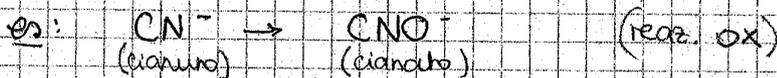
limiti di accettabilità:

- 0,6 mg/l x acque di scarico
- 0,05 mg/l x acque potabili

$$y = 1 - \frac{0,6}{100.000} = 99,9... \%$$

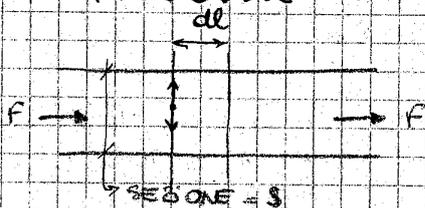
→ RESA COMPLETA di REAZIONE!

↳ questa reazione è molto delicata quindi è meglio utilizzare un reattore discontinuo per controllare il carico del reattore.



HCN = ACIDO CIANIDRICO → altamente tossico

### ③ • A PISTONE (PLUG-FLOW REACTOR)



$$U_{flusso} = \frac{F}{S} \text{ (portata)}$$

$$\downarrow = \frac{dl}{dt}$$

velocità con cui il reattore viene attraversato

Il sistema è completamente agitato in senso trasversale, mentre non vi è agitazione longitudinale

↓  
2 sezioni adiacenti non si mescolano le proprietà

↓  
le proprietà cambiano al cambiare del tempo

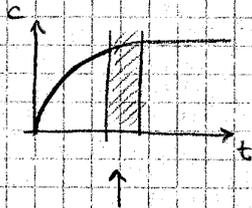
↳ questo tipo di reattore si studia come un reattore discontinuo (pur essendo continuo poiché entra ed esce un flusso continuamente)

$$F_{Cp} = VK [C_{A0} (1-x)]^\alpha$$

concentr. prodotti

concentraz. in uscita = concentraz. del reattore

Più aumenta il tempo, più aumenta la conversione, fino ad un certo punto però: quindi ho un guadagno marginale



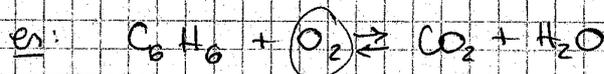
in questa zona pur aumentando il tempo non si ha un grosso aumento di produzione: di solito quindi i reattori si dimensionano per valori precedenti

Prendiamo una generica reazione:  $A + B \rightarrow C + D$

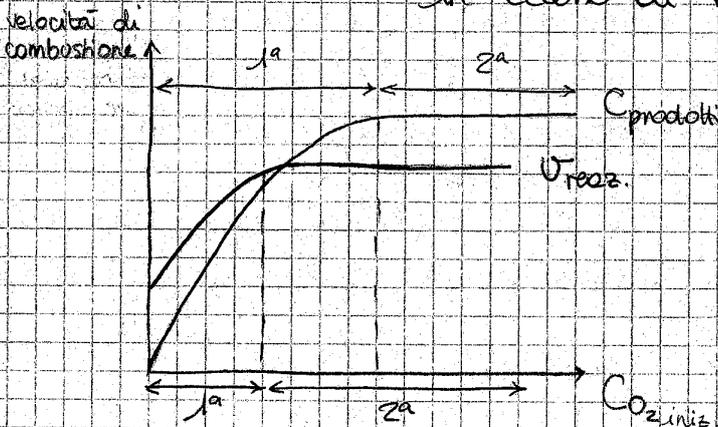
e scriviamo la  $v_{reaz.}$  nel senso della scomparsa di un reagente

$$-\frac{dc_A}{dt} = K C_A^\alpha C_B^\beta$$

Sovente un reagente è più importante di un altro, nel senso che abbiamo + controllo su quel reagente o ci costa di più

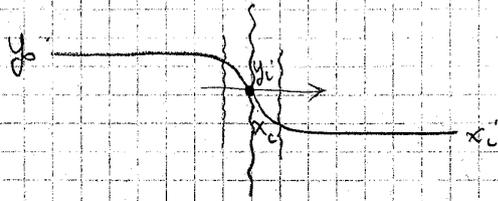


di ossigeno ne dispone molto xché lo prendiamo dall'aria, quindi x consumare interamente il benzene è bene lavorare in eccesso di ossigeno



PRIMA PARTE = il parametro è LIMITANTE sul sistema <sup>nel senso</sup> che se lo agisco su di esso il sistema si muove

SECONDA PARTE = il parametro NON è LIMITANTE sul sistema nel senso che se lo agisco su di esso, il sistema si



$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{dC}{dx}$$

↓  
diffusività molecolare

La variaz. nel temp di una proprietà è proporzionale ad un coefficiente (D) e alla variazione nello spazio.

$$N = K_G A (y_g - y_l) = K_L A (x_c - x_l)$$

02.10.2008

## EQUILIBRI Fisici

- si instaurano tra fasi ≠
  - vengono usati + per trasferire materiale tra fasi ≠
- es: spostano inquinanti da fase liq. a fase solida

### EQUILIBRIO FASE LIQUIDA - FASE VAPORE : DISTILLAZIONE

TENSIONE di VAPORE = pressione del vapore saturo

- dipende dalla T e dal h<sub>ps</sub> di sostanza
- quando tensione di vapore = P<sub>tot</sub> ⇒ ebolliz.

EBOLLIZIONE : se si fornisce calore al sistema, la T del sistema rimane costante fino a quando tutto il componente non si è trasformato interamente in vapore.

Tutto questo è valido per sostanze pure!

Nel caso di miscela di + componenti, completamente miscibili in fase liquida, si può scrivere:

$$P_A = \pi_A x_A = y_A P_{tot} \rightarrow \pi_A = \text{tensione vapore}$$

$$\rightarrow x_A = \text{frazione molare in fase liq.}$$

} **RAOULT**

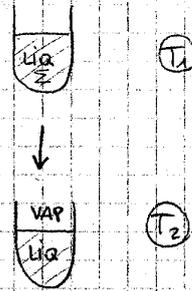
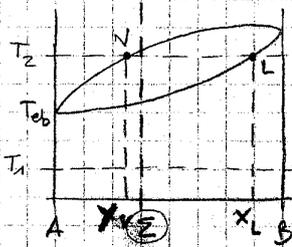
LEGGE di RAOULT

$$P_B = \pi_B x_B = y_B P_{tot}$$

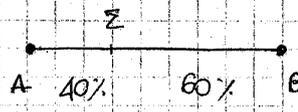
$$P_n = \pi_n x_n = y_n P_{tot} \Rightarrow \sum p_i = P_{tot}$$

$$\sum x_i = 1 \quad \text{e} \quad \sum y_i = 1$$

Supponiamo di avere del liquido in un recipiente di composizione  $\Sigma$  alla temperatura  $T_1 \rightarrow$  scaldando, il sistema raggiungerà la minima  $T_{eb}$ , quindi inizierà ad esserci del vapore alla temperatura  $T_2$



→ Regole della leva



$$\frac{BZ}{AB} = \text{percentuale di A}$$

$$\frac{AZ}{AB} = \text{percentuale di B}$$

Anche il segmento V-L può essere rappresentativo del sistema e possiamo dire che la quantità di liq. è:

$$\rightarrow \text{qntà L} = \text{qntà } \Sigma \frac{VZ}{VL}$$

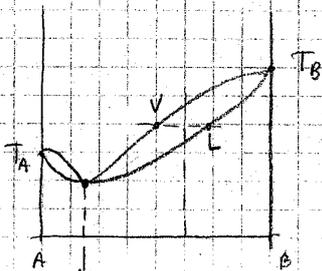
analogamente la quantità del vapore è:

$$\rightarrow \text{qntà V} = \text{qntà } \Sigma \frac{\Sigma L}{VL}$$

- (NB.)
- { componente + volatile  $\rightarrow$  bolle a T più bassa
  - { componente - volatile  $\rightarrow$  bolle a T più alta

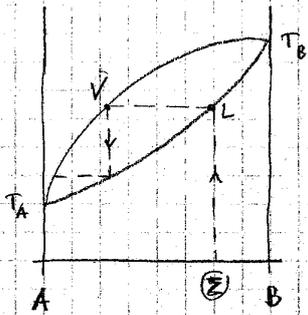
I sistemi possono avere comportamenti diversi:

\*

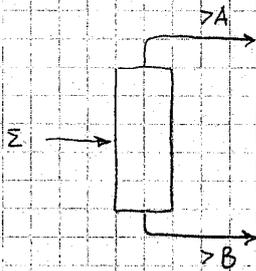


→  $T_{eb}$  è minore della minima temperatura di A o B

TEMPERATURA AZEOTROPICA  $\rightarrow$  AZEOTROPO DI MINIMA

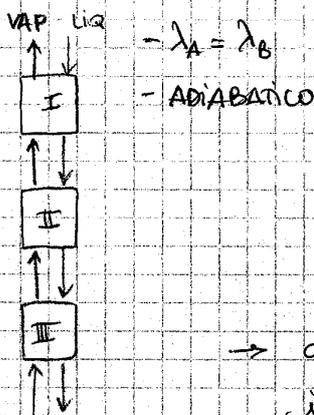


Con numerosi processi di evaporazione e condensazione posso SEPARARE i COMPONENTI = DISTILLAZIONE  
 → posso al limite ottenere A puro e B puro



Quando si ha a che fare con successive fasi di un identico processo si tratta di fare delle OPERAZIONI a STADIO

STADIO di EQUILIBRIO = vi entrano dei flussi non in equilibrio tra loro, ma al suo interno avvengono degli scambi di materia/energia in modo tale che i flussi uscenti siano in equilibrio tra loro.



⇒ L, V cost

→ affinché siano stadi di equilibrio i flussi in uscita devono essere in equilibrio, quindi l'unico modo x disporre gli stadi è in contro corrente e in serie per entrambi i flussi

Lo scopo dei processi di distillazione è far passare il componente meno volatile alla fase liquida (→ cessione del calore latente di vaporizz.) e il componente + volatile alla fase gassosa (→ acquisizione del calore latente di vaporizz.)

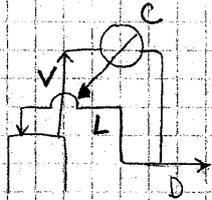
Se supponiamo che  $\lambda_A = \lambda_B$ , quando A passa alla fase vapore prende il calore non dall'esterno (sistemi adiabatici) ma dal componente B che condensa e quindi ne assorbe una quantità pari a quella che condensa ⇒ la portata totale del sistema è COSTANTE

Il flusso di vapore nella zona di arricchimento viene scisso in due dopo essere stato condensato:

- parte viene reimmersa nel riflusso
- parte va a formare il distillato ( $x_D$ )

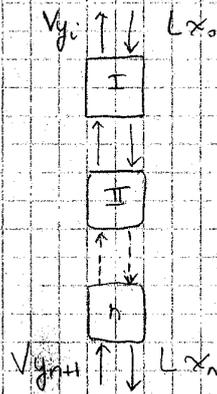
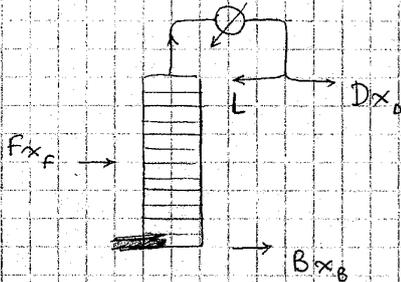
Il punto  $x_D = y_1$  ( $\rightarrow (x_D, y_1)$ ) è la testa della colonna e appartiene alla retta di lavoro

Costruendo una serie di gradini che vanno da  $x_D$  a  $x_F$  posso contare il numero di stadi che servono per realizzare il distillato



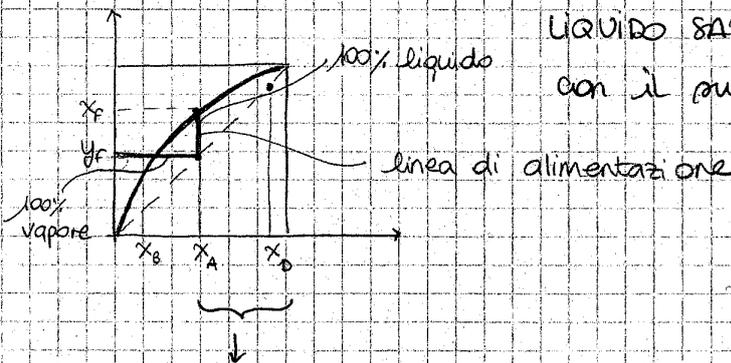
$$\frac{L}{V} = 1$$

significa che tutto il liquido (derivato dal vapore condensato) viene reimmerso in circolo e non abbiamo distillato



06/10/2008

$$y_{n+1} = y_i + \frac{L}{V} (x_n - x_o)$$



LIQUIDO SATURO = liquido in equilibrio con il suo vapore

x passare dalla composizione del distillato a quella dell'alimentazione sono necessari un numero infinito di passaggi (1° limite)

Questo tipo di colonna è CONTINUA, cioè viene alimentata in continuo → L e V sono costanti (quindi sul grafico disegniamo una retta)

[NB: se L e V non fossero costanti:

$$\begin{cases} Lx_0 + Vy_2 = L'x_1 + Vy_1 \\ L + V' = L' + V \\ y = f(x) \\ L(x_0 - x_1)\lambda_A = V[(1 - y_2) - (1 - y_1)]\lambda_B \end{cases} \rightarrow \text{sistema relativo ad uno stadio}$$

e otterremmo una spezzata che varia pendenza ad ogni stadio ( $\neq$  retta!)

Esistono però anche sistemi DISCONTINUI:

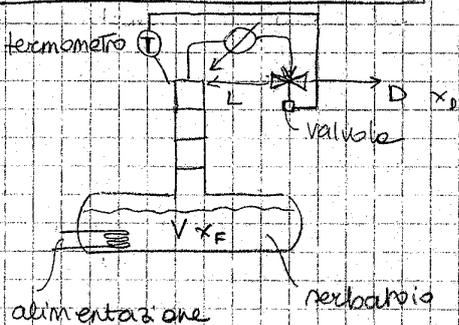
es: recupero di solventi da bagni esausti (= che ha già sciolto materiale estraneo)

SOLVENTE ESAUSTO  $\left\{ \begin{array}{l} 90\% \text{ solvente} \\ 10\% \text{ sporco (oli, sostanze grasse...)} \end{array} \right.$

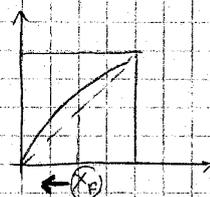
↳ non è riutilizzabile a lavare altre parti perché le impurezze vi si depositerebbero

- soluzioni:
- 1) buttare il bagno e preparare uno nuovo
  - 2) distillare il bagno per eliminare lo sporco, si crea un fondo di sporco  
→ il solvente bolle a temperature inferiori degli oli e del grasso

Distillatore discontinuo:



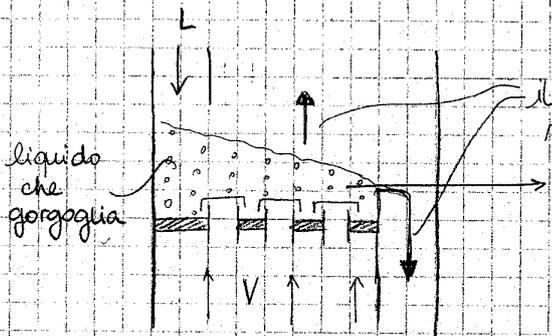
Questo tipo di sistema ha solo la ZONA di ARRICCIAMENTO



Mano a mano che la distillazione procede avrò sempre più  $x_D$  e sempre meno  $x_F$ , cioè la composizione iniziale cambia

Nello stadio devono entrare in contatto due fasi (liquide/vapore) che si scambiano materia in modo tale che all'uscita i flussi siano in equilibrio tra loro.

Prendiamo un corpo cilindrico all'interno del quale sia presente una superficie piana forata con delle "campanelle" (= tubi coperti da un coperchietto)



### COLONNA A PIATTI A CAMPANELLE

il vapore che esce e il liquido che scende saranno quasi in equilibrio

in questa fase avviene il contatto tra fasi dove avviene lo SCAMBIO di MATERIA

La velocità con cui il vapore sale deve essere tale da permettere un buon gorgogliamento, ma non eccessivo da trascinare del liquido

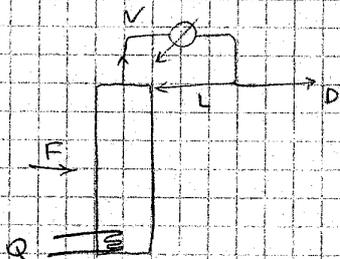
→ aumentando/diminuendo la portata cambia il diametro della colonna

$$N_{eff} = \frac{N_{teorici}}{M}$$

→  $N_{eff}$  = NUMERO di STADI EFFETTIVI

La colonna di distillazione ha 2 esigenze:

- assorbire calore  $Q$  → GENERATORE di CALORE
- condensare vapore  $V$  → CONDENSATORE



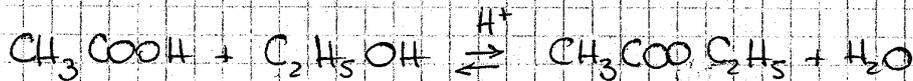
↓  
 queste due esigenze si possono compensare assicurando che la temperatura di condensazione dei gas dipende dalla pressione

↓  
 recuperiamo il calore prodotto dalla condensazione x alimentare il sistema

es: solventi aprotici x stampare etichette per uso alimentare, che deve essere compatibile con l'alimento:

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow$  estere che deriva dall'acido acetico e dall'alcol etilico

dopo la stampa, in un forno apposito il solvente evapora (=fumi):  
 x riutilizzare il solvente x altre stampe è necessario che il solvente puro, invece uscendo dal forno il solvente si mescola con l'acqua e l'immagine stampata verrebbe sfocata  $\rightarrow$  è necessario distillare il solvente + acqua condensati: ottengo in 2 compartimenti acqua e solvente



il solvente ottenuto dal processo di distillazione può essere riutilizzato fino a quando l'acido acetico non raggiunge un livello di acidità troppo elevato

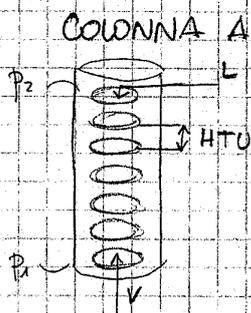
Un modo economico per far avvenire il contatto tra vapore e liquido è quello di utilizzare dei corpi di RIEMPIMENTO, che hanno una grande superficie per unità di volume e sono caratterizzati da un certo grado di vuoto

es: anelli

$$\epsilon = \frac{\text{volume vuoto}}{V_{\text{tot}}} \quad n \text{ porosità (n)}$$



hanno una superficie doppia (int/ext.)

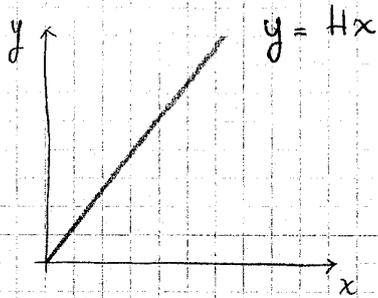


Sia il liquido sia il vapore si fraccionano grazie agli anelli, dove avviene il contatto.

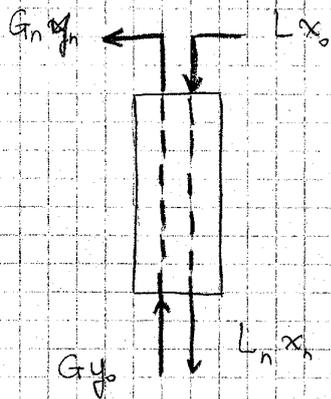
HTU = Height Transfer Unit

$\rightarrow$  caratteristica della forma del corpo di riempimento

La colonna a riempimento è molto utilizzata in campo ambientale;



Immaginiamo il sistema:  $N$  colonne a stadi



→ stadi in controcorrente e a stadi in serie per entrambi i flussi

Vogliamo che il liquido uscente dalla colonna contenga una concentrazione maggiore del componente, mentre il gas uscente ne deve contenere una quantità minore.

A differenza della distillazione, le portate sono diverse

$G'$   
 $L'$  } = portate di componenti che non si trasferiscono

es: gas contenente HCl:

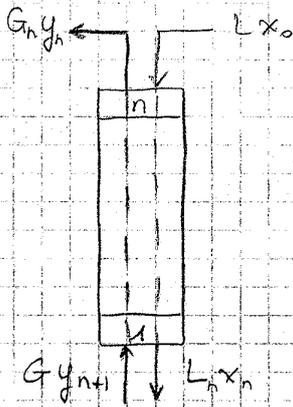
- la portata sarà  $G$

- possiamo scrivere anche la variabile  $y' = \frac{y}{1-y}$  che rappresenta il n° di moli del componente rispetto al n° totale di moli di tutti gli altri componenti, tranne di quello che non si trasferisce, costituenti la corrente gassosa.

ma lo stesso discorso vale per la fase liquido:

$$L'$$

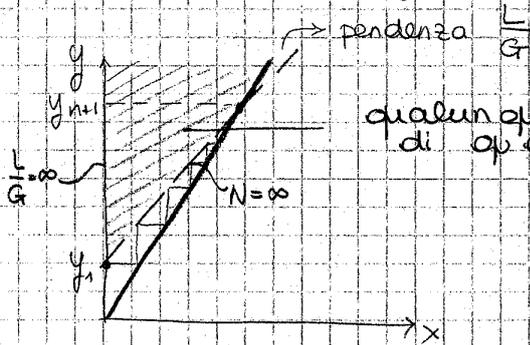
$$x' = \frac{x}{1-x}$$



Generalmente conosciamo:

- $y_{n+1}$
  - $y_1$
- } informazioni di partenza

Ipotizziamo di alimentare la colonna con ACQUA PURA (acqua senza l'elemento inquinante)



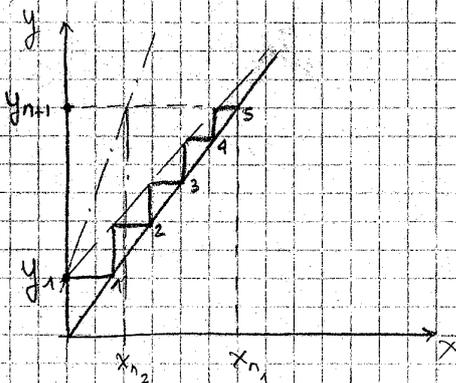
qualsiasi retta che si trova all'interno di questa zona è reale

→ indica la TESTA della colonna

Per il punto  $y_1$  passano infinite rette: vogliamo conoscere l'intervallo in cui si trova la retta.

- se consideriamo la retta verticale  $x=0$  → rette a pendenza  $\infty$  →  $\frac{L}{G} = \infty$  → limite: condizione non realizzabile = condizione di levaggio infinito
- se tracciamo una retta inclinata e tracciamo il numero di stadi vedremo che il  $N$  è  $\infty$

⇒ abbiamo trovato l'intervallo

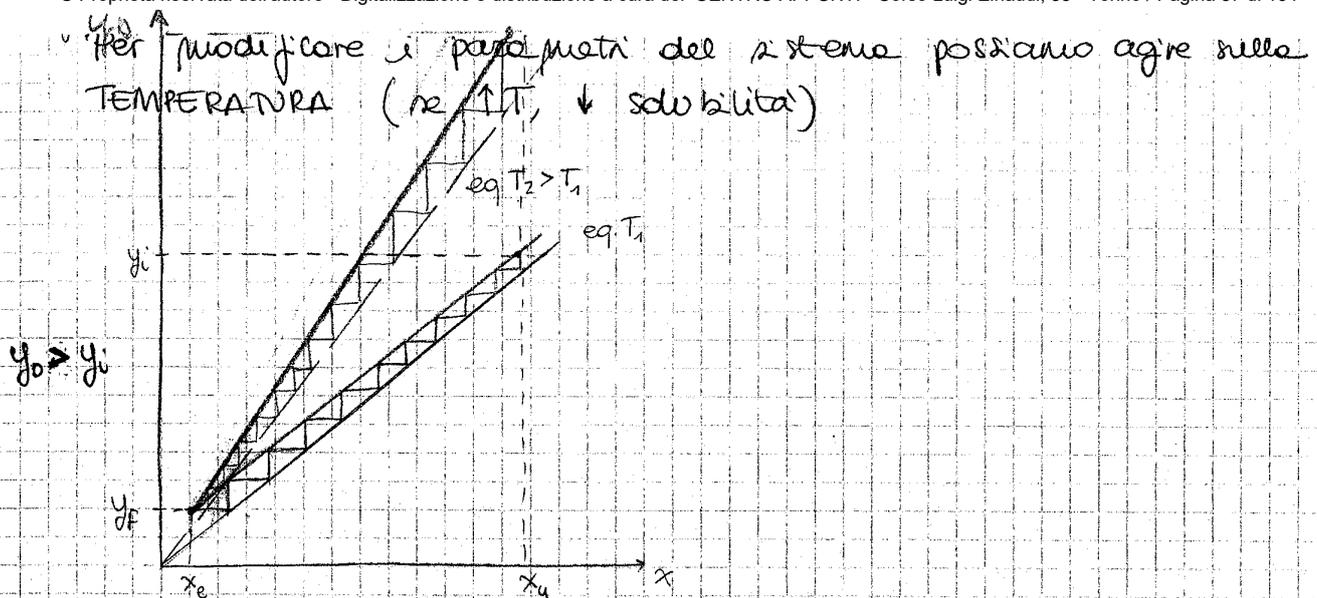


Se aumenta l'inclinazione →

→ la colonna diventa + bassa e larga → la concentrazione  $x_n$  diminuisce ( $x_{n+2} < x_{n+1}$ )

$$G(y_{n+1} - y_1) = L(x_n - x_0)$$

Quindi la concentrazione nel liquido diminuisce, se aumenta la pendenza



Questi sistemi possono essere usati in entrambe le direzioni:

- estrazione da fase gassosa → immissione di sostanza nella fase liquida → reimmissione in una fase gassosa (LAVAGGIO - STRIPPAGGIO)
- estrazione da fase liquida → immissione in una fase gassosa → reimmissione in una fase liquida (STRIPPAGGIO - LAVAGGIO)

es: Le calze di nylon sono realizzate da quando si conosce la VISCOSA come tessuto, che è formato a partire da un bagno ipro-ammoniacale che però non può essere scaricato perché troppo concentrato (= inquinante)



Se aggiungo una base più forte dell'ammoniaca (soda) l'equilibrio si sposta a dx: questa miscela viene introdotta in un impianto di deserbimento - amorbidente.

Per quanto riguarda il rame invece, una volta eliminata l'ammoniaca, esso precipita sotto forma di  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  da cui si ottiene  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$  - l'ossido di rame viene poi destinato al mercato

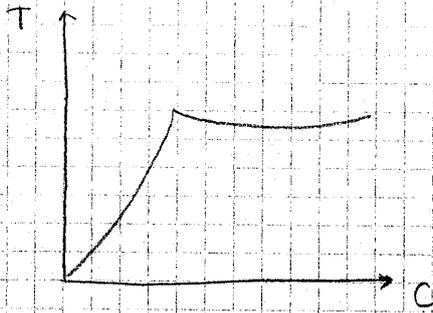
→ VERDE RAME = essendo il rame rosso è anche un antibatterico e antiparassitario

⇒ finora abbiamo compiuto una operazione di SPOSTAMENTO FISICO della sostanza da una fase ad un'altra

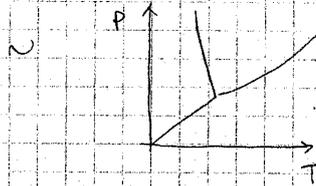
# EQUILIBRI LIQUIDO - SOLIDO

10.10.2005

Si può descrivere per componenti singoli o per più componenti



→ diagramma del SOLFATO di SOLO

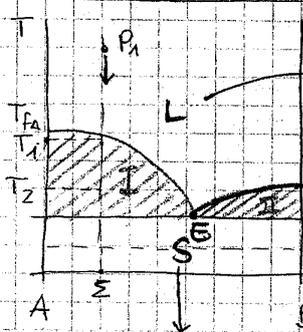


ACQUA

Se ad una sostanza pura si aggiunge un'altra sostanza, avremo dei diagrammi con due componenti:

## CURVA di CRISTALLIZZAZIONE

\*



→ fase liquida

T<sub>f</sub> = temperatura di fusione

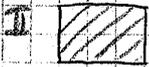
linea di inizio cristallizzazione

due componenti totalmente immiscibili in fase solida:  
fase A e fase B distinte

Se raffreddiamo la fase liquida (P<sub>1</sub> ↓) da un liquido otteniamo un inizio di cristallizzazione alla temperatura T<sub>1</sub>



= intervallo in cui si può produrre A puro mantenendo B in soluzione = CAMPO di CRISTALLIZZAZIONE di A



= CAMPO di CRISTALLIZZAZIONE di B

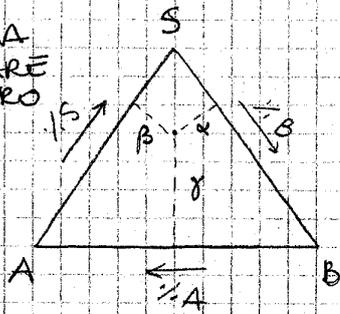
E = EUTETICO

Normalmente però si parte da soluzioni acquose nelle quali troviamo disciolti due componenti da cui si vuole ricavare i due componenti puri

↳ questi sistemi però sono in realtà a 3 componenti:

- 2 componenti → soluti (A e B)
- 1 componente → solvente (S)

DIAGRAMMA TRIANGOLARE EQUILATERO



Si utilizza questo particolare tipo di diagramma perché il triangolo equilatero ha una particolare proprietà:

$$\alpha + \beta + \gamma = \text{cost}$$

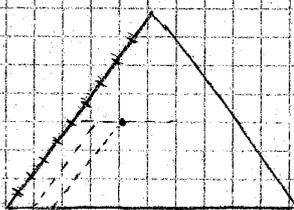
quindi un punto del diagramma ci permette di ricavare la composizione di A e B e di S

$$\% A = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma}$$

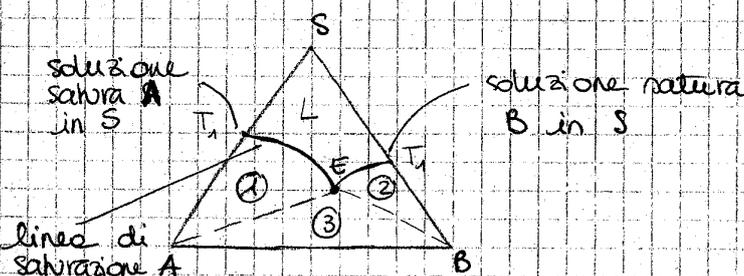
$$\% B = \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}$$

$$\% S = \frac{\gamma}{\alpha + \beta + \gamma}$$

ma lettura:

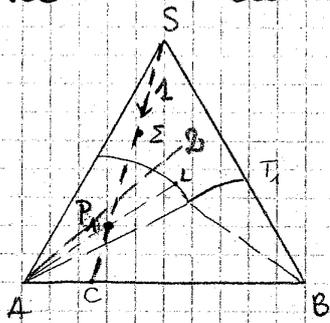


Questi diagrammi possono rappresentarsi con delle ISOTERME:



1. campo di cristallizzazione di A
2. campo di cristallizzazione di B
3. sistema di 3 fasi

- CONCENTRARE la SOLUZIONE : CRISTALLIZZAZIONE PER EVAPORAZIONE ISOTERMA



Per concentrare la soluzione si fa evaporare del solvente, mentre i composti inorganici A e B rimangono in soluzione: la composizione  $\Sigma$  dovrà allontanarsi dal vertice S mantenendo però costante il rapporto tra A e B ( $\rightarrow$  la linea  $\frac{1}{-}$  è proprio la linea su cui A mantiene costante A/B)

Nel punto  $P_1$  il solido presente come corpo di fondo è A puro mentre il liquido è L; se l'inclinazione aumenta ( $\frac{2}{-}$ ) aumenta la quantità di A che viene segregata.

in  $\Sigma$  :

$$\begin{cases} q_S = \text{quantità } \Sigma \frac{\Sigma C}{SC} \\ q_{(A+B)} = \text{quantità } \Sigma \frac{S\Sigma}{SC} \end{cases}$$

in  $P_1$  :

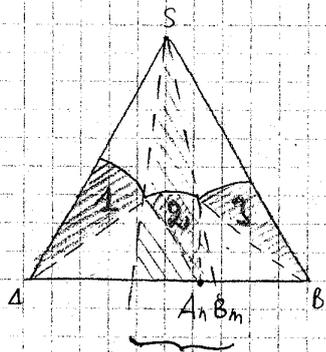
$$\begin{cases} q_S = q_{P_1} \frac{P_1 C}{SC} \\ q_{(A+B)} = q_{P_1} \frac{P_1 S}{SC} \end{cases} = \text{ché non evapora nulla né di A, né di B}$$

$$(q_S)_{in\Sigma} - (q_S)_{inP_1} = q_\Sigma - q_{P_1} = \text{quantità di solvente che abbiamo sottratto al sistema (= solvente evaporato)}$$

$$q_{S \text{ evaporato}} = q_\Sigma \frac{\Sigma P_1}{S P_1}$$

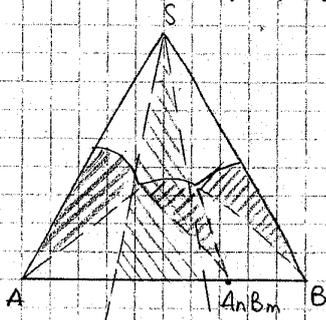
- l'evaporazione del solvente comporta la fornitura di energia (tramite il calore latente di vaporizzazione) che, se non vi è fornitura di energia dall'esterno, viene sottratto al sistema stesso, comportando un effetto di raffreddamento
- ↳ quest'ultimo processo è una combinazione dei due precedenti

\* A, B = sali inorganici → formano un composto chimico (AnBm)  
 S = acqua

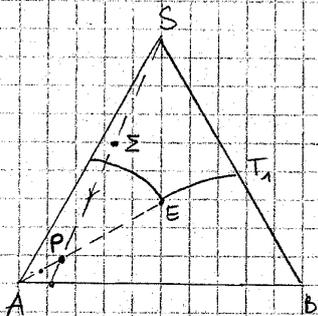


-  = campo di cristallizzazione di A
-  = campo di cristallizzazione di B
-  = campo di cristallizzazione di AnBm

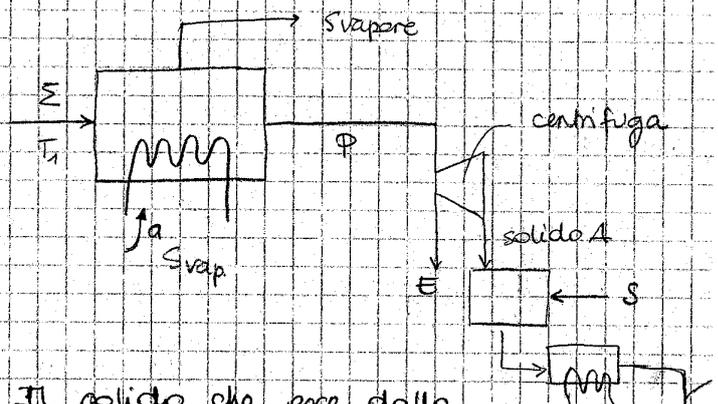
SALI A FUSIONE CONGRUENTE = contenuti nelle composiz. di partenza



SALI A FUSIONE INCONGRUENTE



$$S \text{ origine} = q \frac{EP}{SP}$$



Il solido che esce dalla centrifuga non è A puro, perché quando si centrifuga un liquido ecc. quello che si ottiene è un solido ancora imbevuto di liquido (= acqua madre): il punto che troviamo è un punto che si muove sulla retta convergente A ad E.

per ottenere il componente puro è necessario far diluire il solvente, poi evaporarlo, si centrifuga

L'inconveniente di questi diagrammi però è dato dal fatto che non sono finiti ( $\rightarrow$  i componenti puri tendono all'infinito) quindi non è possibile applicare la regola della leva.

$P_3$  = oltre cristallizza anche l'altro minerale

$P_4$  = soluzione a due fasi (satura + corpo di fondo)

$P_2$  = inizia la cristallizzazione del materiale

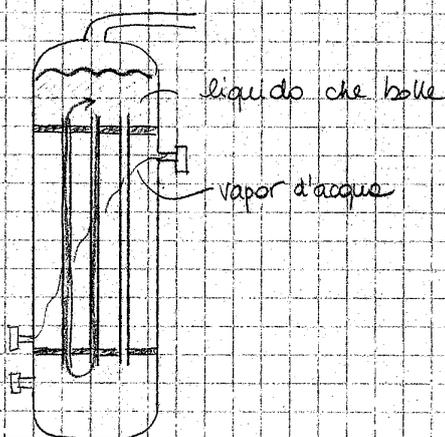
$P_1$  = è tutto liquido

La cristallizzazione ha largo uso anche in campo ambientale:

es: in metalmeccanica si usano delle macchine ad aspirazione di trucioli; queste macchine richiedono due operazioni:

- lubrificazione
- raffreddamento  $\rightarrow$  perché l'attrito fa riscaldare le macchine
  - $\hookrightarrow$  il raffreddamento si realizza con emulsioni di olio refrigeranti che devono essere scambiati attraverso questo procedimento di cristallizzazione, altrimenti l'olio, l'acqua e il calore faciliterebbero la fermentazione batterica ( $\rightarrow$  di solito si aggiunge del boro a evitare la fermentazione):
    - 1) filtrazione con membrane ultrafini a separare l'acqua dall'olio (composti colloidali)
    - 2) l'acqua contenente il boro viene concentrata e fatta evaporare fino ad ottenere cristalli di borato, che vengono in seguito riciclati e utilizzati come disinfettanti

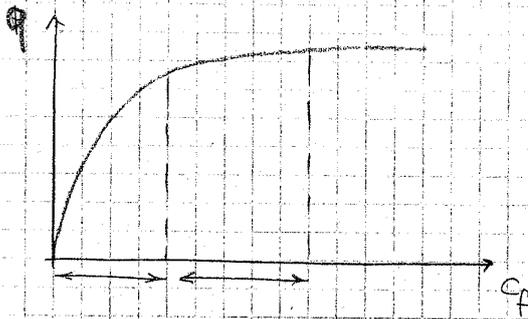
### COLONNE GASSATE



$\rightarrow$  Vogliamo far bollire un liquido grazie alla circolazione del liquido nel tubicino e contemporaneamente grazie allo scambio di calore con il vapor d'acqua.

Dopo un certo tempo si formano dei cristalli e se ne possono formare fino a chiudere addirittura l'ingresso del tub.

È però adatta per studiare tratti della curva soprastante, approssimabili con una retta.



$$q = \frac{\alpha \cdot C}{\beta + \gamma C}$$

LEGGE di LANGMUIR

Fissando su un solido uno strato di molecole di soluto, la velocità con cui le molecole vengono trasferite dal solvente al solido è proporzionale allo spazio non occupato del solido. La velocità con cui le molecole passano dal solido al solvente è proporzionale alla superficie occupata del solido.

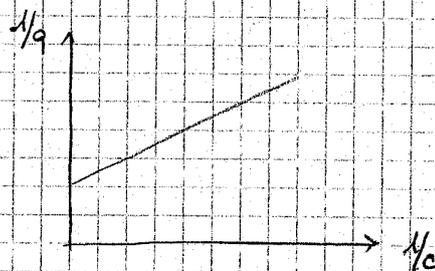
} VELOCITÀ ADSORBIMENTO → proporzionale alla sup. libera del solido  
 } VELOCITÀ DESORBIMENTO → proporzionale alla sup. occupata del solido

Per  $C$  molto grande,  $\beta$  diventa trascurabile rispetto a  $\gamma C$ , quindi questa legge è in grado di valutare anche la saturazione del solido

Interpolazione lineare della legge di Langmuir:

$$\frac{1}{q} = \frac{\beta}{\alpha C} + \frac{\gamma}{\alpha}$$

$$\frac{1}{q} = \ln \frac{1}{C}$$



Le sostanze solide coinvolte nel processo di adsorbimento di soluto non sono sotto forma ionica e possono essere sia naturali sia artificiali:

- $SiO_2$
- $CaCl_2$  → idrofili

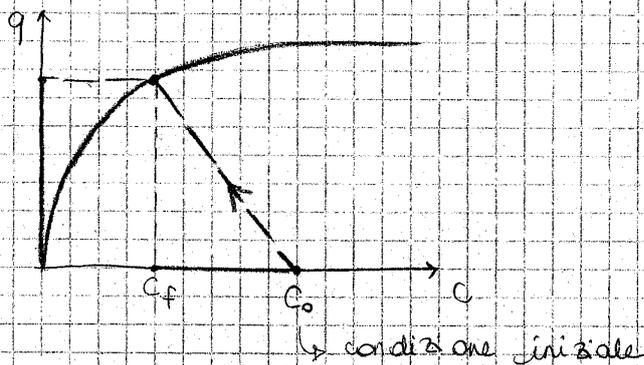
Questi canali aumentano in maniera esponenziale la superficie del solido. Ripetendo l'esperimento, ottengo un'isoterma di adsorbimento decisamente più alta.

La velocità con cui si trasferisce la materia dipende dalla TURBOLENZA; all'interno del canale, però, i moti turbolenti non avviano, quindi il trasferimento di materia avviene grazie a moti di diffusione molecolare: questo comporta dei tempi molto lunghi e il raggiungimento dell'equilibrio.

Le isoterme di adsorbimento possono anche essere tracciate in base a:

- velocità di attraversamento (v. turbolenta)
- tempo di contatto

→ non sono delle curve di equilibrio però!

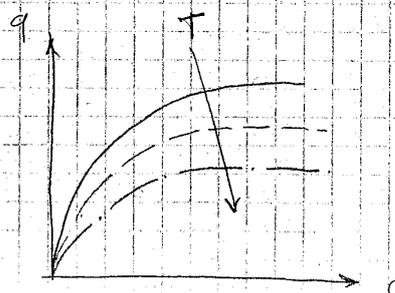


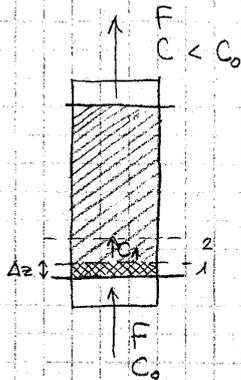
$$\frac{q}{C - C_f} = \frac{V}{G}$$

↘ pendenza della linea

Conoscendo la concentrazione a cui voglio arrivare ( $C_f$ ) è sufficiente tracciare la retta congiungente  $C_f$  sulla curva isoterma con la condizione iniziale ( $C_0$ ); in seguito è sufficiente misurare la pendenza della retta tracciata.

Se varia la temperatura, varia anche l'isoterma, poiché è funzione della temperatura





$F$  = portata (costante nel tempo)  $[m^3/h]$

$C_0$  = concentrazione in ingresso

$S$  = sezione del letto adsorbente

$\rho$  = densità propria dell'adsorbente  $[kg/m^3]$

$\varepsilon$  = porosità o grado di vuoto

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume vuoto}}{\text{Volume totale}}$$

Prendiamo un intervallo di tempo per cui il flusso arriva al primo strato  $\Delta z$  di adsorbente e supponiamo che l'andamento di questo sistema sia  $q$  e facciamo il bilancio:



$$F \Delta t = S \Delta z \cdot \varepsilon$$

→ quantità di fase fluida necessaria × riempire lo straterello

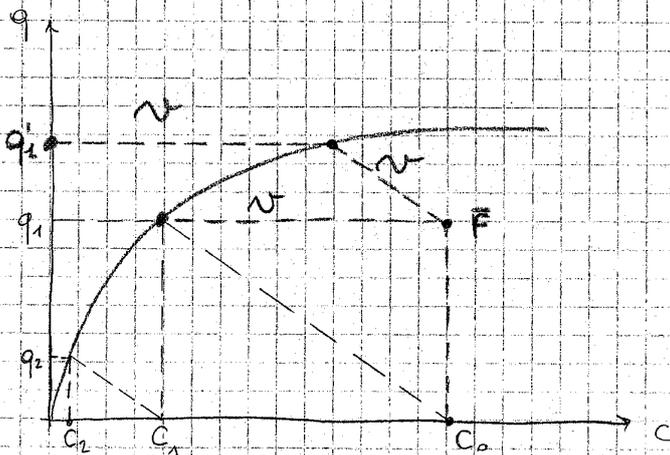
$$F \Delta t (C_0 - C_1) = S \Delta z \varepsilon (C_0 - C_1) = \overbrace{S \Delta z}^{V_{tot}} (1 - \varepsilon) \rho q_1$$

↓ quantità di fase fluida che è passata nel solido

$V_{tot}$  di solido presente nel volume

$$S \Delta z \varepsilon (C_0 - C_1) = S \Delta z (1 - \varepsilon) \rho q_1$$

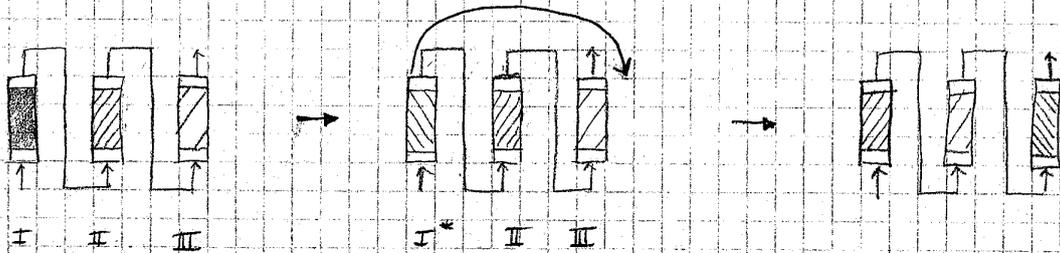
$$\varepsilon (C_0 - C_1) = (1 - \varepsilon) \rho q_1 \rightarrow \frac{q_1}{(C_0 - C_1)} = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \rho}$$



$q_1$  = capacità di adsorbimento del primo strato al secondo tempo di annessamento

Il primo stadio avrà esaurito tutta la capacità adsorbente, il secondo avrà un residuo di adsorbente, il terzo avrà un residuo ancora maggiore.

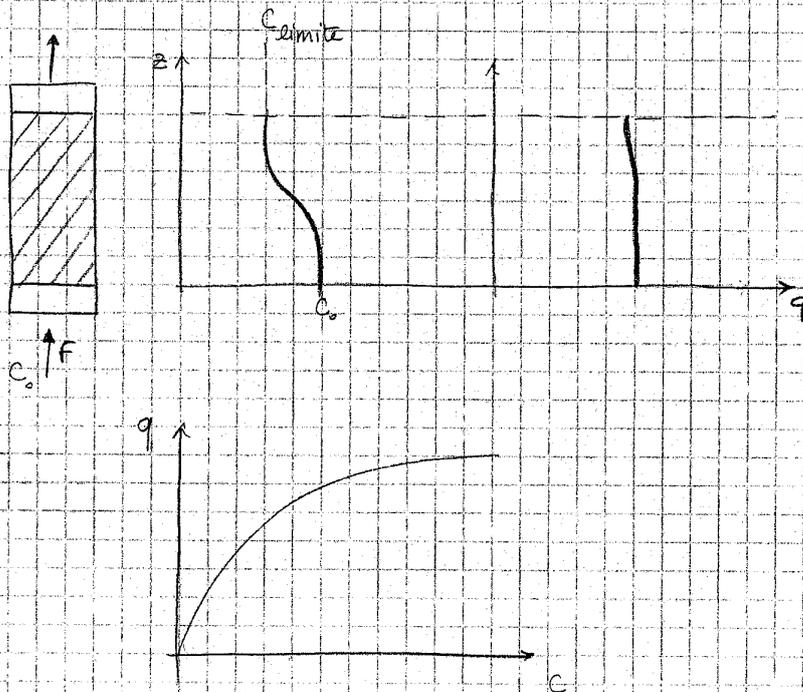
Per ottimizzare questo procedimento sono allora possibile sostituire l'adsorbente nello stadio I e poi sono scambiare la posizione degli stadi in modo tale da alimentare il sistema a partire dallo stadio II:



Nel caso di fluido gassoso, la concentrazione viene espressa dalla pressione parziale ( $P_{\text{parziale}} = P_{\text{tot}} y$ ), perché la concentrazione in fase gassosa sarebbe la frazione molare  $y$ .

Se voglio favorire l'adsorbimento sono lavorare ad alte pressioni, mentre per favorire il desorbimento è meglio lavorare a basse pressioni.

20.10.2008



Il fenomeno di adsorbimento è reversibile, quindi si parla di fenomeno di ELUZIONE (o rigenerazione delle colonne)

# SCHEMA DI PROCESSO IMPIANTO DI RECUPERO SOLVENTE

USATO PER ARIE CHE CONTENGONO SOSTANZE ORGANICHE (commento anche al recupero di queste sostanze e rispetto i limiti di ricambio)

fa passare alla fase liquida il vapor d'acqua attraverso una circolazione di acqua più fredda

la parte organica contenuta in la sott. organica

refredda l'acqua attraverso l'evaporazione

separa l'acqua a FORNINA

DECANTATORE

ACQUA

CONDENSATORE

ESICCATORE

S.O.V. ESICCATO

LIQUEFATTO

CaCl<sub>2</sub> = COCCIOLO DI CALCIO

TORRE EVAPORATIVA

ACQUA DI RETE

RIABILITATORE

VAPORE

ADSORBITORE

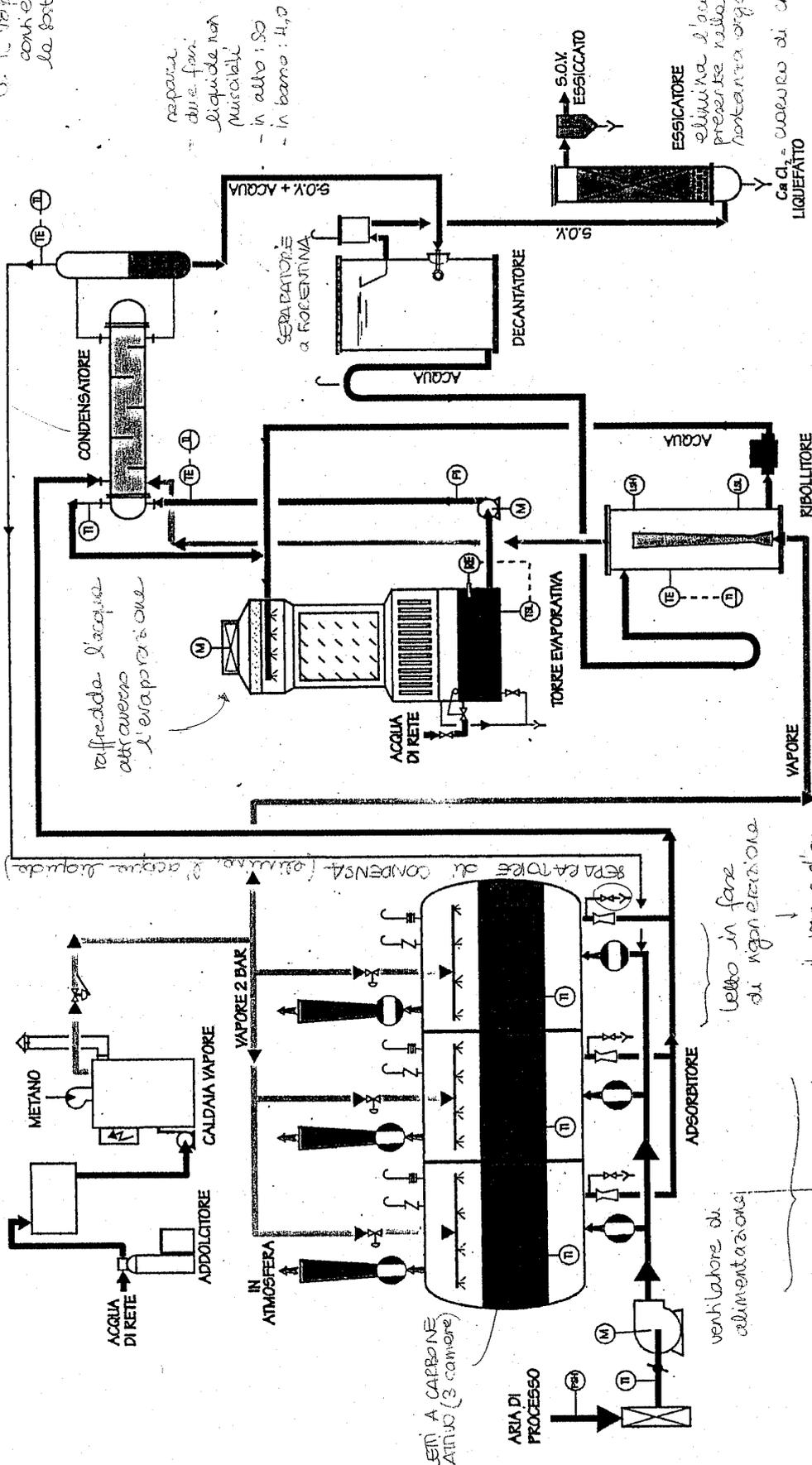
VAPORE 2 BAR

CALDAIA VAPORE

VENTILATORE DI ALIMENTAZIONE

LETTO A CARBONE ATTIVO (3 camere)

ARIA DI PROCESSO



refredda l'acqua attraverso l'evaporazione

separa l'acqua a FORNINA

DECANTATORE

ACQUA

CONDENSATORE

ESICCATORE

S.O.V. ESICCATO

LIQUEFATTO

CaCl<sub>2</sub> = COCCIOLO DI CALCIO

TORRE EVAPORATIVA

ACQUA DI RETE

RIABILITATORE

VAPORE

ADSORBITORE

VAPORE 2 BAR

CALDAIA VAPORE

VENTILATORE DI ALIMENTAZIONE

LETTO A CARBONE ATTIVO (3 camere)

ARIA DI PROCESSO

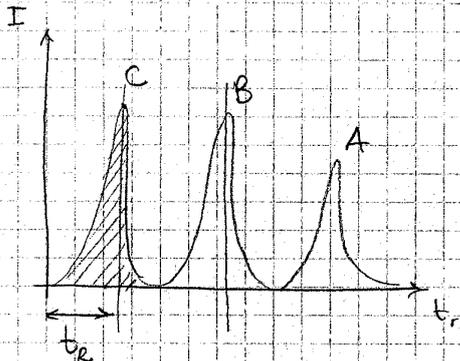
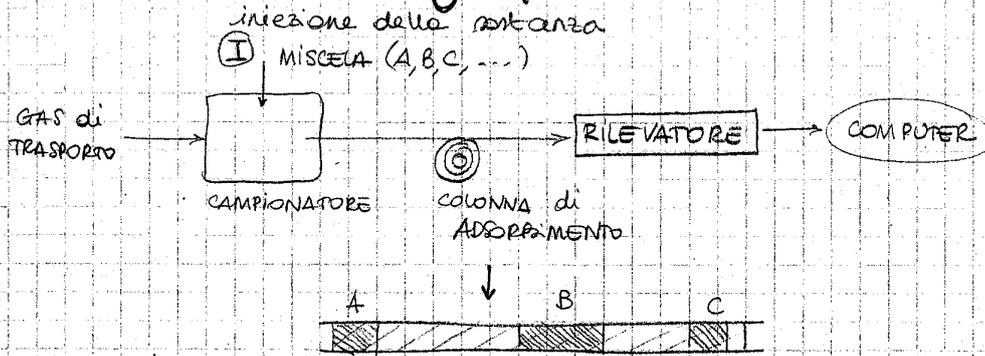
SISTEMA di STRIPPAGGIO = vengono riportate in fase gassosa alcune frazioni organiche contenute nel solvente

il vapor d'acqua della caldaia alimenta il letto, lo riscalda e rilascia la sostanza

letto in fase di rigenerazione

in prima due letti adsorbimento operano l'adsorbimento (valvola aperta)

# Gas - Cromatografia



→ metodi di analisi fortemente utilizzati, + per le analisi complete delle miscele organiche

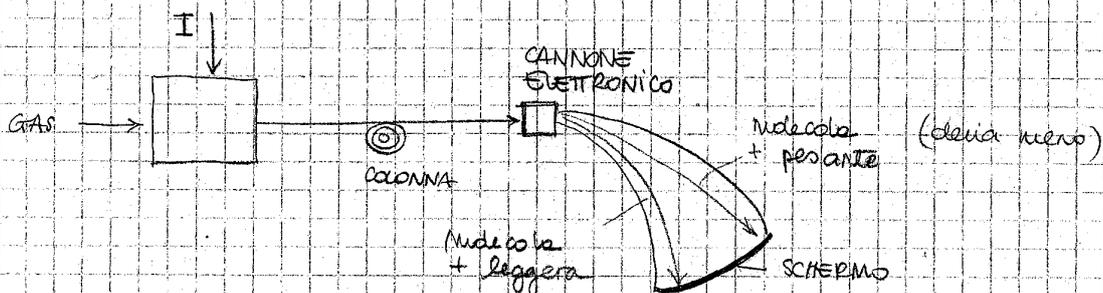
TEMPO di RITENZIONE = tempo trascorso tra l'iniezione e il massimo della curva

→ è un parametro fondamentale perché è caratteristico di ogni sostanza, quindi in base ad esso identifi-co il tipo di sostanza

→ mentre la superficie dei picchi è proporzionale alla quantità di sostanza presente

Vi è un metodo analogo che utilizza un liquido di trasporto al posto del gas: in questo caso si parla di Liquido - Cromatografia, che viene utilizzata per gli ioni in soluzione.

# Gas - Cromatografia di Massa



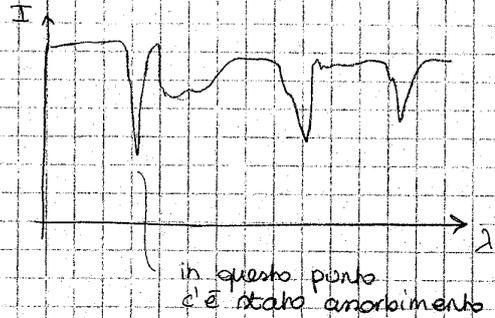
Il cannone spezza le molecole che hanno massa e carica diverse; queste molecole, in base alla massa, deviano di più o di meno

# Spettrometria

→ può essere  $\begin{cases} \text{nell' ultravioletto} \\ \text{nel visibile} \\ \text{nell' infrarosso} \end{cases} \quad \downarrow \lambda \quad \uparrow E$

Si tratta di far attraversare il campione da un raggio con lunghezza d'onda ed energia diversa: la frequenza della radiazione eccita il campione a:

- gruppi molecolari → IR
- molecole → VIS
- atomi → UV



Da uno spettrometro all'infrarosso si può dedurre la struttura di una sostanza: infatti si monitorano certi gruppi molecolari (CO, CC, COH...).

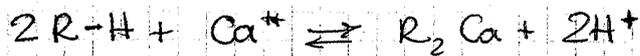
Lo spettrometro del visibile deriva da un certo reagente di un colore caratteristico per una certa sostanza: è una spettrometria a colori che si basa sulle intensità.

Lo spettrometro UV è simile a quello IR, solo che avendo energia maggiore, è a livello atomico.

Lo spettrometro a raggi X invece indica quanti elettroni sono presenti.

## Assorbimento Atomico

Si prende una soluzione acquosa contenente degli elementi disciolti e alimentata da una fiamma, in modo tale che la soluzione passi tutta allo stato aeriforme. La fiamma viene attraversata da una radiazione a base metallica (Na, Hg, Cr...): se quel metallo è presente nel campione, la radiazione verrà assorbita in modo rilevante. L'assorbimento è proporzionale alle quantità di sostanza presente (si arriva a concentrazioni di ppb)



PROCESSO di DEMINERALIZZAZIONE

(aumenta la potenza salina dell'acqua)

Trattandosi di equilibri chimici è possibile scrivere una costante di equilibrio:

$$K = \frac{[R_2Ca][H^+]^2}{[RH]^2[Ca^{++}]}$$

$$\frac{[R_2Ca]}{[Ca^{++}]} = K \frac{[RH]^2}{[H^+]^2}$$

indica la percentuale di resina di calcio che è passata in soluzione

→ dipende dal pH

CAPACITÀ di SCAMBIO = quantità di sostanza che la resina è in grado di fissare su sé stessa

$$\rightarrow \left[ \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{l resina}} \right]$$

Nel campo ambientale, l'applicazione delle resine è molto vasta, ad esempio per la rimozione degli ioni dei metalli pesanti (Zn, Pb, Cu...)

→ si tratta di un procedimento da una fase liquida ad una fase solida → poi la resina per essere rigenerata deve produrre una nuova fase liquida contenente lo ione rimosso e quest'acqua di scarico (in volume minore rispetto alla prima soluzione) non può essere eliminata

Anche le resine anioniche sono utili per il fissaggio degli anioni, come ad esempio il cromo ( $CrO_4^{--}$ )

es:  $Cr^{6+}$  CROMO ESASVALENTE

limite di scarico nelle falde: 5ppb

↓  
vengono utilizzate rese anioniche perché  $Cr^{6+}$  forma in acqua lo ione cromato

es:  $NO_3^-$

IONE NITRATO: + portato dai concimi, ero viene dilavato e finisce nelle falde

limite di potabilità: 40 ppb

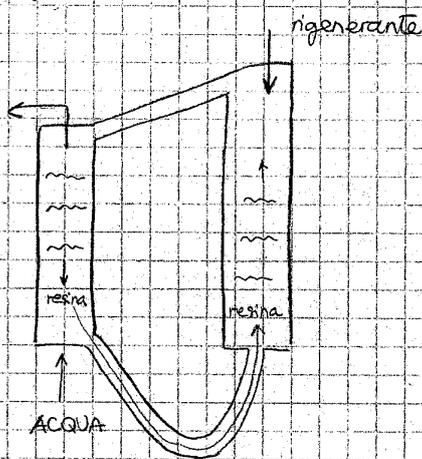
poiché  $NO_3^-$  non è molto solubile, si utilizzano resine anioniche per fissare lo ione

Il dimensionamento della colonna consiste nel valutare il volume di resina da utilizzare per un tempo che ci sia comodo (→ dopo questo tempo la resina va rigenerata). Vi sono quindi due impieghi:

- uso intensivo: rigenerazione frequente
- uso lento: rigenerazione periodica ma in tempi lunghi

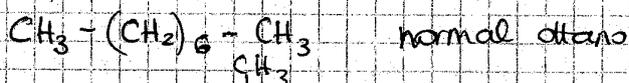
È un processo reversibile e non presenta condizioni particolari che lo inibiscano, tranne tutto ciò che può inibire la superficie della resina (come, ad esempio, solidi sospesi in soluzione). In qualsiasi caso, alcune sostanze come gli acidi portano ad un lento decadimento della resina che, dopo un certo numero di impieghi, va sostituita.

Per la potabilizzazione delle acque primarie (quelle da distribuire alla popolazione, quindi con una notevole portata) si sta pensando ad impianti continui (altrimenti sarebbe necessario cambiare molto frequentemente le resine, con la conseguente interruzione del processo per la rigenerazione) con circolazione di resina:

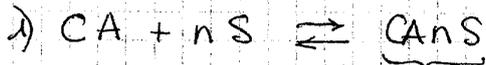


Nella prima parte della colonna la resina si muove verso il basso mentre il liquido viene fatto scorrere verso l'alto; poi la resina viene recuperata, rigenerata e fatta scorrere verso l'alto mentre il liquido scorre verso il basso.

Questo impianto è però particolarmente difficile da realizzare: si sta cercando di utilizzare la tecnologia già impiegata per la produzione della benzina (→ circolazione solido-gas)



La sostanza viene estratta in forma INDISSOCIATA



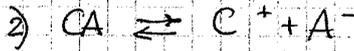
C = catione

A = anione

CA = forma indissociata

ADDOTTO = la sostanza si complessa con i solventi org.

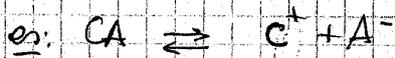
In fase acquosa esiste una dissociazione:



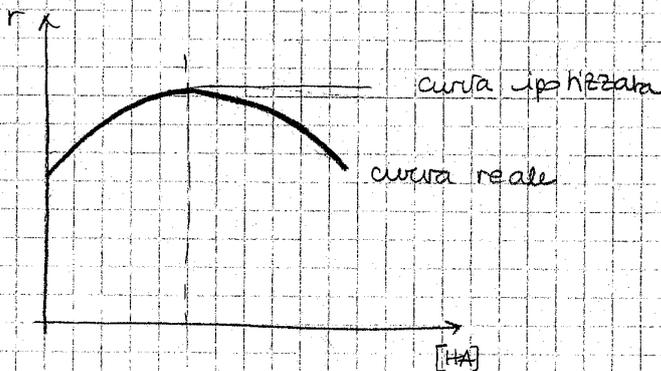
1)  $r = \frac{C_{solvente}}{C_{acqua ind}}$  [C = concentrazione] → segue la legge di Nernst

2)  $\bar{r} = \frac{C_{solvente}}{C_{tot acqua}}$  → NON segue la legge di Nernst  
 ↓  
 coeff. di ripartizione apparente  
 ↓  
 $K = \frac{[C^+][A^-]}{[CA]}$  → l'equilibrio viene modificato agendo sui soliti parametri, quindi cambia anche r

EFFETTO SANANTE = introduco nel mio sistema uno ione composto che abbia uno ione in comune con quelli in soluzione → agisce sull'equilibrio  
 (EFFETTO dello IONE COMUNE)



aggiungendo HA:  $[A^-] \uparrow$  e l'equilibrio si sposta a sinistra



r diminuisce perché quando [HA] diventa importante diminuisce la quantità di solvente da estrarre ( $HA + nS \rightleftharpoons H_nS$ ) e viene estratto anche HA

# INGEGNERIA Sanitaria Ambientale

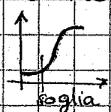
29.10.2008

Le componenti ambientali sono tre: aria, acqua e suolo. L'acqua può essere suddivisa in 3 corpi ricettori: acque superficiali dolci (= fiumi), acque profonde (= falda) e acque marine.

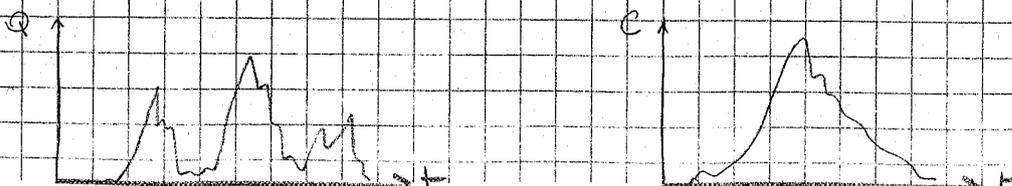
La concentrazione è il parametro che può stabilire se ci troviamo in una situazione di rischio o meno.

La concentrazione limite nelle acque è contenuta nel DL 152/06: per gli scarichi industriali ci sono due valori:

- 1) scarichi in fognatura (= rete di tubazioni pubblica il cui scopo è quello di raccogliere tutti gli scarichi)
- 2) scarichi in corso d'acqua → + bani di quelli in fognatura allo fine della quale c'è un impianto di trattamento.

Questi valori, in tabella, fanno normalmente riferimento ai valori soglia della tossicologia , ipotizzando che in un unico corpo d'acqua vengano immessi diversi reflui per i quali vale la stessa concentrazione limite. Per quei parametri che sono tossici per l'ambiente la concentrazione limite del tipo di scarico era pari al valore della soglia (→ essendo poi raccolta in un fiume, la concentrazione sarebbe stata diluita). Per i parametri non tossici o suscettibili di modificazioni ambientali attraverso processi biochimici, la concentrazione limite è stata posta pari a due volte il valore della soglia. Questo veniva stabilito nella LEGGE MERU (1976), la prima che in Italia si occupò di inquinamento ambientale (e in acqua): queste norme sono tutt'ora vigenti.

Per un'attività produttiva la portata e, di conseguenza, anche la concentrazione variano nel tempo:



03.11.2008

## Sostanze inquinanti

TRATTAMENTI PRIMARI SULLE ACQUE di SCARICO = trattamenti di tipo fisico, quindi semplici e poco onerosi

→ si usano x sostanze separate dalla fase liquida

≠

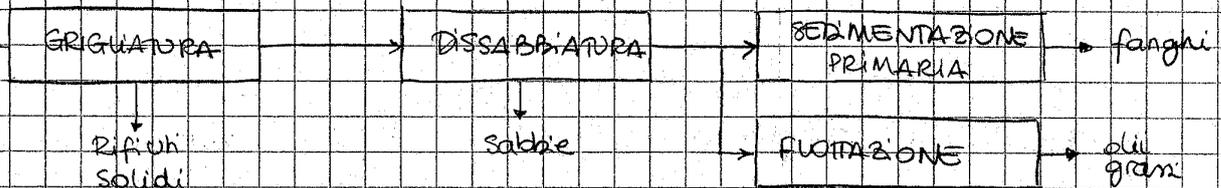
→ sostanze disciolte in un liquido

- inorganiche ⇒ separazione tramite PRECIPITAZIONE
- organiche
  - biodegradabili = costituiscono un supporto per lo sviluppo di microrganismi
  - non biodegradabili

(queste misure si effettuano tramite parametri come BOD o COD)

La BIODEGRADABILITÀ è molto importante sia perché fa parte dei processi naturali, sia perché molto spesso viene applicato un trattamento biodegradabile alle acque (è la via più economica)

### Trattamenti fisici delle acque primarie:



GRIGIATURA = filtra i materiali più grossolani → da qui escono dei solidi inerti (+ rifiuti solidi)

DISSABBIATURA = dissabbia il campione (xché la sabbia potrebbe causare danni all'impianto) → da qui escono delle sabbie

SEDIMENTAZIONE → da qui escono dei fanghi

FLUTTAZIONE → da qui escono delle sostanze grasse (+ olii)



La separazione della particella dipende dalla velocità, che a sua volta è funzione delle dimensioni della particella da separare: per dimensionare un sistema è quindi necessario imporre un livello di sedimentazione (perché in flusso idrico le particelle hanno le più svariate forme e dimensioni)

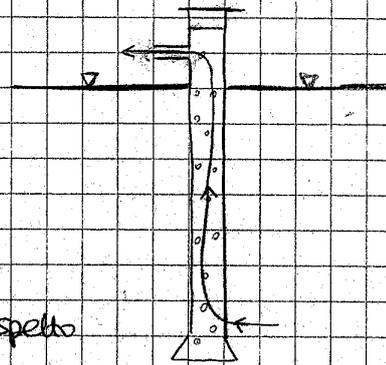
L'esperimento di Stokes però è valido per una particella sferica: normalmente le particelle sono molte

↳ correzione:  $V = V_0 (1 - \phi^n)$  (esperimento sperimentale) ( $\phi$  = densità volumetrica)  
 (si usa x concentrazioni di 1 g/l)

Afinché sedimenti tutta la sostanza, il dimensionamento deve essere fatto in modo tale che il tempo di permanenza sia pari al tempo di sedimentazione

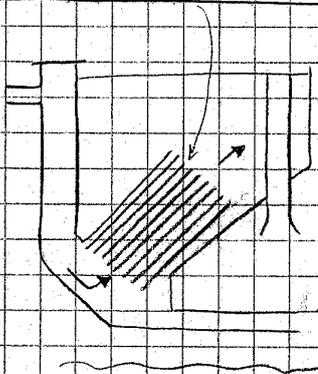
$t = \frac{V}{F}$  (permanenza)

Nei sistemi di separazione c'è una POMPA D'ARIA che è potenzialmente una colonna gasata che serve per muovere dei fanghi: infatti la densità della pompa è minore, quindi il liquido nella pompa è ad un livello più alto rispetto al liquido esterno → si crea quindi un moto di risalita

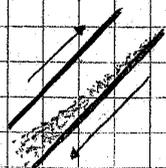


Sedimentatori lamellari

pacchi di sedimentatori a forma di lamella che servono per far sedimentare la sostanza



↳ sono inclinati per permettere lo scivolamento delle particelle verso il basso  
 ↓  
 se il sistema si tappa le particelle vengono riportate in superficie



⇒ il grosso vantaggio è la loro ridotta dimensione

## FLOTTAZIONE

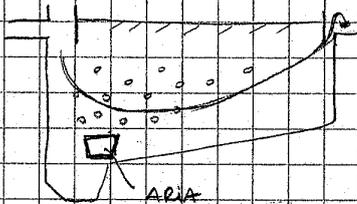
Separazione di fasi più leggere dell'acqua (grani, fibre, polveri)

$$v_{\text{sc}} = \frac{2gD^2}{18\mu}$$

→ differenza di densità tra la particella e il mezzo

otteniamo quindi una separazione verso l'alto (NATURALE)

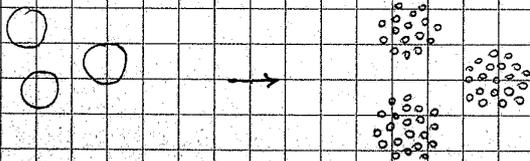
⊕ FLOTTAZIONE FORZATA / MECCANICA (→ vedi scheda "Flotazione p. 57")



iniettando dell'aria nel sistema, le bolle d'aria risalendo trasciano con sé delle sostanze non ancora sedimentate.

- cartiere (separazione di fibre di cellulosa)
- industrie petrolifere (separazione di idrocarburi)

Il metodo migliore, però, è iniettare tramite una rastrelliera dell'acqua satura d'aria perché non è tanto utile avere delle grandi bolle d'aria quanto trasformare quello stesso volume di aria in bolle più piccole in modo tale da aumentare la densità di bolle in acqua.

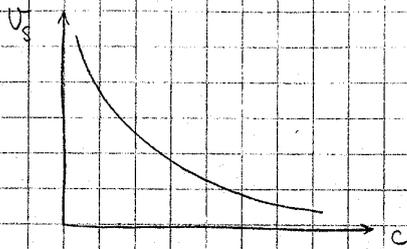


le bolle finissime salgono più rapidamente e quindi hanno una maggiore capacità di separazione.

→ Applicazioni:

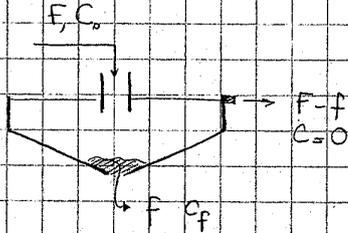
- separazione di grani in industrie alimentari (tratture di caffè)
- separazione di fibre nell'industria cartaria
- separazione di idrocarburi nell'industria petrolchimica

Il tenore di acqua rispetto ad un materiale flottato o rispetto ad un materiale sedimentato è diverso: un sedimentatore separa fanghi con concentrazione di secco dell'1%, mentre con la flottazione arriviamo a concentrazioni di secco del 10%, però il sistema è più delicato (ad es. non è usata per il trattamento di scarichi civili)

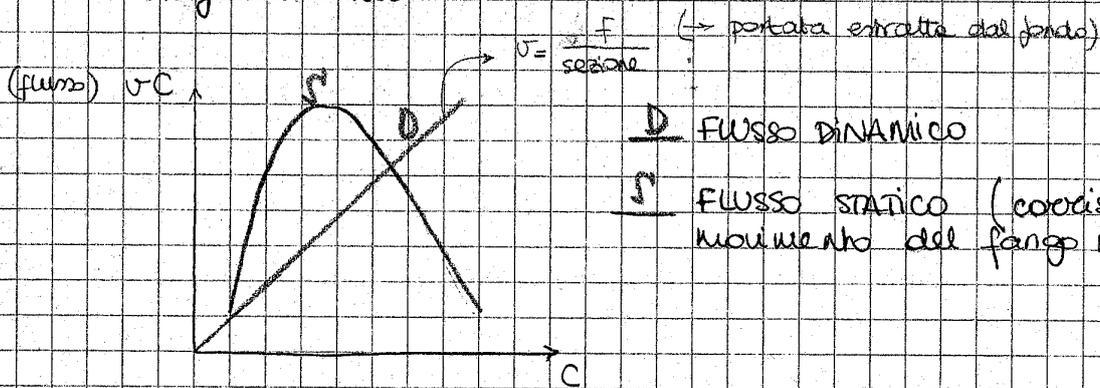
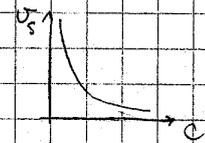


se  $\uparrow C$ ,  $v_s \downarrow$

Studiamo un sistema di sedimentazione circolare del tipo:



riprendiamo la curva trovata sperimentalmente e la ridisegniamo



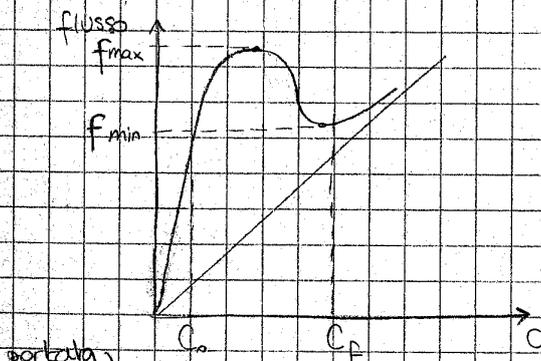
**D** FLUSSO DINAMICO

**S** FLUSSO STATICO (corrisponde al momento del fango nel cilindro)

Nel sedimentatore avvengono due tipi di flussi e dei solidi:

- tipo di naturale deposizione dei solidi ( $\rightarrow$  FLUSSO STATICO)
- tipo indotto dal fatto che dal fondo viene estratta una portata: viene quindi generata una velocità ( $\rightarrow$  FLUSSO DINAMICO)

La curva totale dei due flussi (statico + dinamico) è:



i solidi nel sistema sedimentano come nella curva in figura:

- condizione di massima
- condizione di minima

la condizione critica è rappresentata dal flusso minimo

se  $\frac{FC_0}{\rho \cdot z} < f_{\text{minimo}}$  il sistema consente la sedimentazione