



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1832A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: D'Angelo Deva

MATERIA: Ingegneria sanitaria ambientale - prof. Onofrio,
Fiore

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

prof. Onofrio
(solo Teoria)

Nome *Name*

DEVA D'ANGELO
Cognome *Surname*

Materia *Subject*

Classe *Class*

Scuola *School*

Indirizzo *Address*

Telefono *Phone*

Cellulare *Mobilephone*

e - mail



⇒ Quando le 2 reazioni si pongono correlare grandezze tabellari con K_p ,
 che permette di capire le condizioni reali del sistema:



⇒ NOTO K_p , si calcola la composizione del sistema in equilibrio

Tutte le reazioni avvengono se c'è una certa energia di attivazione,
 indicata nella costante cinetica $k \rightarrow$ Legge di Arrhenius: $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

⇒ Si può influire su: $\uparrow T$ oppure $\downarrow E_a$ (catalizzatori)

LIMITI DI INFIAMMABILITÀ

Livelli di concentrazione min e max che avvenga la reazione
 considerando l'aria come comburente.

Intervallo d'infiammabilità dipende dalla T (di solito, misuro a T_{amb})

La reazione di combustione avviene sempre in fase gassosa (indipendentemente
 dalla fase del combustibile) $\Rightarrow X_{lim}$ dipende da φ

⇒ Si determina la Temperatura d'infiammabilità

Grafico dei limiti d'infiammabilità:

se $\uparrow T \rightarrow \uparrow$ intervallo, sempre + ampio

Per miscela gassose, si cerca di stabilire i limiti di infiammabilità
 come rapporto tra 100 e la somma del rapporto tra le p parziali
 ed i limiti inf. del composto. $\Lambda = \frac{1}{\frac{L_i}{P_i} + \dots}$

T d'infiammabilità = T_{min} in cui i vapori liberati, sono in grado di
 mescolarsi con l'aria e dare una miscela in grado di infradarsi,
 in presenza di un mezzo.

Innesco = fornire energia \rightarrow molto bassa, $\sim 10^{-4} J$ (es. scintilla elettrostatica)

Temperatura di autoaccensione = Tolla quale la miscela combustibile-
 comburente si accende senza bisogno di innesco

POTERE CALORIFICO

Quantità di energia sviluppata dalla combustione nell'unità di
 combustibile.

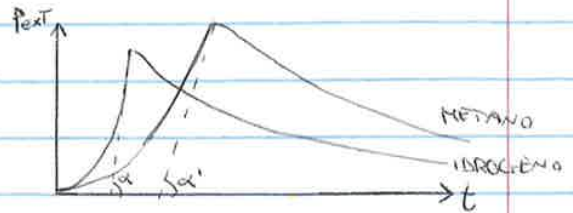
Se il combustibile contiene H \rightarrow si crea H_2O :



Combustione può diventare esplosione solo maneggiando delle condizioni in cui è prevista (pietre caldaie piene di ossigeno + cedere CH_4 residuo).

ESPLOSIONI: EFFETTO DELLA SOSTANZA

Grafici = prate scure di esplosione, esaminando le variazioni di p.



2 condizioni presenti:

- Transitorio: si ha $p \gg p_{\text{livello}}$ di equilibrio, se il fenomeno evolve attraverso onde di pressione. Valori max dipendono dal sistema (carico della sua geometria). Non ottimale, max qualche decina di bar.

- Equilibrio finale: più stabilità, (curve orizzontali) calcolabile da:

- $pV = nRT \rightarrow$ tutto noto tranne T e p (da ricavare, obiettivo)

- $n \Delta H = Q =$ quantità di Q E sviluppata dal sistema

Per avere $T = \Delta T =$ innalzamento dovuto alla reazione:



$$\Rightarrow \Delta T = \frac{n \Delta H_r}{m_{CO_2} \cdot C_{V_{CO_2}} + m_{H_2O} \cdot C_{V_{H_2O}} + m_{N_2} \cdot C_{V_{N_2}}}$$

In transitorio: pendenza max (della max tangente alla curva):

$\alpha = \frac{dp}{dt} \rightarrow$ velocità di aumento della p, con cui si muove l'onda d'urto

Velocità molto alte \Rightarrow difficile progettare sistemi in grado di contenere

Tale velocità, è difficile rispetto a resistere ad alte p.

ESPLOSIONE DI POLVERI

Fenomeno complesso, la forma della fase solida è importante se le reazioni avvengono sulla superficie esterna dei granelli di polvere (col contatto aria-solida).

\Rightarrow importanti i rapporti $\frac{S}{V}$ della polvere.

Sfera: $\frac{S}{V} = \frac{6}{\text{diametro}}$

Tali polveri = tutte le sostanze solide che possono essere ossidate, come tutte le sostanze organiche di origine naturale.

Polveri in ingenti \rightarrow in certe condizioni potrebbero esplodere (concentrazioni minime o decime di $\frac{g}{m^3}$).

Regola della Cera: miscela 2 sistemi A e B

con un segreto. Percentuali dei composti nel sistema intermedio (es. P):

$$P_B = \frac{AP}{AB} \cdot q_{tot}$$

$$P_A = \frac{BP}{AB} \cdot q_{tot}$$

Nella penultima si applica tale regola:

per sapere quanto C c'è in P₂:

$$(q_c)_{P_2} = \frac{P_2 C}{BC} \cdot q_{tot}$$

Se sono in P₂ e devo trasportare la miscela

→ piccola quantità aria → Retta verso COMBURENTE → Entra in penultima.

Per avere una miscela nitrosa c'è aria o aria a frate di ingran
 di aria: ossigeno C (mente) fia a P₂, de deriva da retta T_g e penultima.
 (E₁, miscela non è in grado di sviluppare abbastanza calore ×
autosostentarsi).

mentozione = effetto + alto con materiali con calore specifico + elevato.

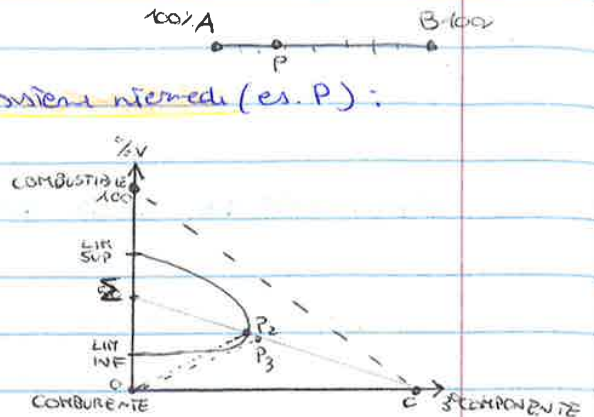
SOSTANZE ESTINGUENTI

Grande categoria = CFC, prodotti x scopi antinquinamento

Compartimenti tipica →

(L, F = proprietà inibite di derivazione di radicali liberi

Fosfori = additivi estinguenti noto noti.

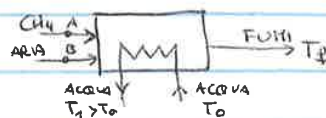


BILANCIO ENALPICO IN UN SISTEMA STAZIONARIO

Caldaia con serpentina: sistema in cui si

brucia combustibile x scaldare un fluido

Dal sistema escono fumi (= gas di scarico) con T_f .



Nota: composti in ingresso e reazione:



H_p: - ossidazione totale di C e di H

- N si comporta come inerente

} valide con grandi quantitativi
in gioco

Si possono scrivere bilanci:

• di materia = flussi x ciascuna componente

• entalpici = ~~sono~~ serve definire le condizioni in cui opera il sistema.

Sistemi: operano in 2 possibili condizioni:

• Stazionario = tutte le caratteristiche utili a descrivere il sistema non variano nel tempo

• Non stazionario = caratteristiche variabili, può essere anche un transitorio tra 2 stati stazionari

In condizioni stazionarie: accumulo = nullo.

BILANCI DI MATERIA

Per l'aria → separo N da O₂

• CH₄: $F_{\text{CH}_4} + g = \text{esce}$

dove: - esce = 0, e tutto consumato

- g è negativo, e incarna di tutto il reattore entrante.

Posizio = definibile in $\left[\frac{\text{mol}}{\text{h}}\right]$, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right]$, $\left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}\right]$ → riferito ad un livello di p e T, x_e estendo gas vazio le sue caratteristiche

• N = inerente, se si genera se si accumula

• O = tutto ciò che entra è consumato, bilancio uguale alla CH₄

• CO₂ = ~~0 + g~~ $F_{\text{out}} - 0 + g = F_{\text{out}}$

Non entra nulla, tutto ciò che si genera esce.

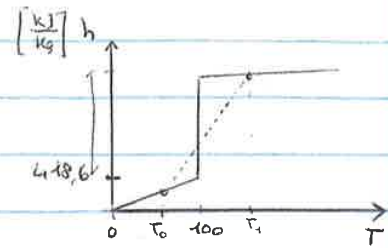
• H₂O → uguale alla CO₂

Questi erano bilanci dei singoli componenti. Si può anche fare un bilancio di massa globale.

Calore latente di evaporazione = $518 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$

Memo: $1 \frac{\text{cal}}{\text{kg}} = 4186 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$

Se nel trasformatore c'è una trasformazione di fase, non si può usare c_p = pendenza della retta che unisce i punti, non ha significato fisico



⇒ il cammino va diviso nei vari tratti:

$$H_{12} = m \cdot (c_p \cdot 100 + \lambda + c_v \cdot (T - 100))$$

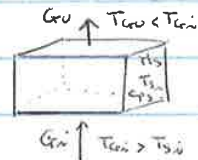
Tutti i termini presenti nel bilancio sono positivi, xbe si usa convenzione: energia presa dal sistema è positiva.

BILANCIO ENTALPICO IN UN SISTEMA NON STAZIONARIO

Solido di massa M_s e calore specifico c_{ps} ,

che ad $t=0$ ha $T = T_{s,i}$

G : flusso di aria calda che investe il corpo, con $T_{a,i}$.



Nel sistema non si genera e non si consuma nulla (non ci sono reazioni):

$$H_{12} = H_{a,u} + \text{Accumulo}$$

Condizione d'ingresso del gas può essere assunta costante ⇒ $H_{12} = \text{cost}$

⇒ Bilancio: $G_{a,i} \cdot p \cdot c_{pa} \cdot T_{a,i} = G_{a,u} \cdot p \cdot c_{pa} \cdot T_{a,u} + M_s \cdot c_{ps} \cdot \frac{\Delta T_s}{\Delta t}$

Questo è un trasferimento di proprietà (calore) ⇒ serve rispettare il bilancio e condizione di trasporto

CONDIZIONI DI TRASPORTO

Trasporto di calore: $\dot{Q} = U \cdot A \cdot (T_1 - T_2)$

dove: U = trasmissione termica, coeffic. di scambio termico globale

A = superficie di scambio

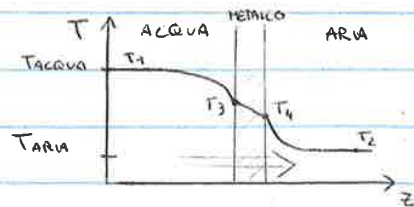
Tale flusso è uguale in ciascun mezzo.

$$\dot{Q} = h_{aerua} \cdot A \cdot (T_1 - T_3) = \frac{k}{s} \cdot (T_3 - T_4) = h_{aerua} \cdot A \cdot (T_4 - T_2)$$

dove: h = coeffic. di scambio termico Emmore

k = conducibilità termica del metallo

s = spessore del metallo



Le condizioni di trasporto fanno parte della cinetica del sistema.

BILANCIO DI UN REATTORE MONOSTADIO IDEALE ISOTERMICO

Sistema: reattore Cavitato a 500°C ed 1 atm.

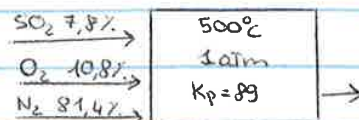
Si mette una miscela con composizione nota.

Si fa avvenire la reazione:



Dove $K_p = 89$

Considera il reattore:



- Ideale = raggiunge condizioni di equilibrio termodinamico

- Isotermico = in reattore è isoterma

Obiettivo = determinare la composizione della gas miscela.

1. Scrivere bilanci di materia riferiti a 2 condizioni: iniziale e equilibrio

Non si sa a priori la condizione della gas miscela, si sa solo che si

formano x moli di SO_3 , che vengono tolte da SO_2 e $\frac{1}{2} \text{O}_2$

Si fa una matrice. Equilibrio chimico tra gas \Rightarrow uso moli o m^3

	SO_2	O_2	N_2	SO_3	TOT
IN	7,8	10,8	81,4	/	100
OUT	$7,8 - x$	$10,8 - \frac{x}{2}$	81,4	x	$100 - \frac{x}{2}$

Totale: parte da 1,5 mol e ne sintetizzo 1: $1 \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 1 \text{SO}_3$

2. Porre le condizioni di equilibrio termodinamico (esplicitare K_p):

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{Y_{\text{SO}_3} \cdot P}{Y_{\text{SO}_2} \cdot P \cdot (Y_{\text{O}_2} \cdot P)^{1/2}} = \frac{Y_{\text{SO}_3}}{(Y_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot Y_{\text{SO}_2}} \cdot P^{-1/2}$$

$$\Rightarrow K_p = 89 = \left(P^{-1/2}\right) \cdot \frac{\frac{x}{100 - \frac{x}{2}}}{\left(\frac{10,8 - \frac{x}{2}}{100 - \frac{x}{2}}\right)^{1/2} \cdot \frac{7,8 - x}{100 - \frac{x}{2}}}$$

Qui: $p = 1 \text{ atm} \rightarrow$ nota

3. Si può cercare una soluzione numerica all'equazione oppure trovare una soluzione per via grafica.

Si definisce intervallo di variabilità dell'incognita:

$$x \in [0, 7,8] \quad \text{dove } 7,8 = \% \text{SO}_2 \text{ presente.}$$

Insediando nell'equazione valori di x appartenenti all'intervallo

si trova la curva, che deve avere andamento monotono

Curva ha questo andamento \rightarrow 2 zone distinte:

- Al variare di a , x_2 varia in modo significativo

$\Rightarrow a =$ parametro limitante nel sistema

- La risposta del sistema è piccola, a non è il limitante

\Rightarrow Si capisce fin dove opportuno agire nel sistema.

\Rightarrow Trovo le condizioni ottimali

Se lo scopo è convertire tutto FeO a Fe :

- Spingo l'operazione sin dove ha effetti significativi

- Agisco su certe componenti: $\downarrow T$ e $\downarrow p_{\text{tot}}$ (alta spesa).

CONSIDERAZIONE

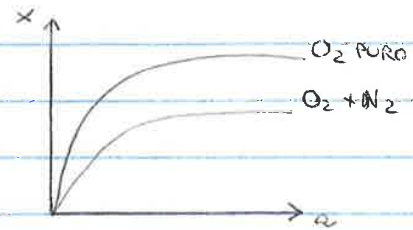
Iniettando aria, FeO meno $4a$ di $\text{N}_2 \rightarrow$ niente \Rightarrow dilata il sistema

$\Rightarrow \downarrow$ pressioni parziali degli altri gas

Aggiungendo solo O_2 puro \Rightarrow è come comprimere

il sistema $\Rightarrow \uparrow$ conversione a parità

di volume aggiunto



SISTEMA TERMICO PER LA PRODUZIONE DI FERRO

Due reazioni presenti:



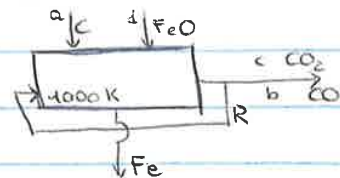
Non c'è variazione di volume: 1 mol $\text{CO} \rightarrow$ 1 mol CO_2



CO = gas fortemente tossico, serve come riducente del FeO

Sistema: gas in uscita contiene sia

CO che $\text{CO}_2 \Rightarrow$ Riciclato \times produrre di nuovo CO



Fusione del ferro = 1540°K

Obiettivo: dare condizioni \times consumare tutto il FeO ed il C in ingresso

Bilancio complessivo del sistema: si considerano i quantitativi entranti:

- FeO = quantitativo unitario = 1 mol

- C = a = quantità richiesta

\hookrightarrow diventa in parte CO e in parte CO_2

ton di C necessarie: $M_C = M_{FeO} \cdot \frac{MW_C \cdot (c+b)}{MW_{FeO}} = 1000 \text{ kg} \cdot \frac{12 \text{ knol}}{72 \text{ knol}} \cdot 0,78 = 0,13 \text{ t}_c$

Per determinare R:

1 mol di FeO \Rightarrow 24,44 mol di R

$\Rightarrow 1000 \text{ kg} \cdot \frac{24,44 \text{ knol}}{72 \text{ knol}} \cdot \frac{\text{VOLUME NORMALE}}{22,414} = 7600 \text{ Nm}^3$ (cond. z normali)

in condizioni operative: $T = 1000 \text{ K} \Rightarrow$ proporzione.

$\Rightarrow 7600 \cdot \frac{1000}{273} = 25.900 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ = valore reale di dove circolare ^{in condizioni reali}

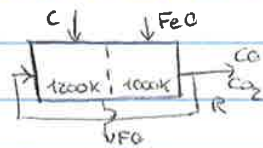
Velocità usata per far circolare il gas: $v \sim \sqrt{\frac{1000}{\text{densità}}} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$

Trovo quindi la sezione necessaria per il ricircolo:

$Q = S \cdot v \Rightarrow S = \frac{Q}{v} = \frac{25.900 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{10 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = \frac{7,22 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{10 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 0,7 \text{ m}$

\Rightarrow Troppo grande, difficile \Rightarrow Serve \downarrow portata agendo sulla T.

Sì, può fare un pre-riscaldamento dove far avvenire la reazione 2 a temperatura superiore (e' endotermica) $\Rightarrow \uparrow K$



CINETICA DI REAZIONE

Scrittura della velocità di reazione.

Variatione del numero complessivo di moli nel sistema: $\frac{dN}{dt} = \frac{d(V \cdot c)}{dt}$

dove: $N = V \cdot c \rightarrow$ n° moli complessive nel sistema

$V =$ volume

$c =$ concentrazione

Se $V = \text{cost} \Rightarrow V \cdot \frac{dc}{dt}$

Data la reazione chimica: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

\Rightarrow La cinetica del prodotto C e':

$\frac{dN_c}{dt} = \frac{d}{c} \frac{dN_p}{dt} = -\frac{a}{c} \frac{dN_1}{dt} = -\frac{b}{c} \frac{dN_2}{dt}$

Con reattivi:

$\frac{dc}{dt} = K \cdot c_a^a \cdot c_b^b \rightarrow$ presenza di entrambi i reagenti

dove: $K =$ costante di Arrhenius

Posibile avere espressioni + difficili \rightarrow es. cinetica biologica di crescita batterica

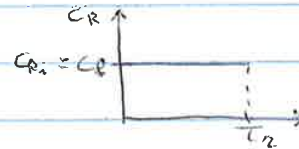
$K =$ unità di misura tali da avere: $\left[\frac{dc}{dt} \right] = \frac{\text{mol}}{\text{e} \cdot \text{h}}$

Nota $V \Rightarrow$ Tempo di permanenza: $T = \frac{V}{F} = T_{\text{REAZIONE}}$

\Rightarrow Si capisce la condizione di obblimento.

a. Prodotto:

$$0 + V \frac{dc_p}{dt} = F \cdot c_p \Rightarrow \frac{dc_p}{dt} = -\frac{F}{V} \frac{dc_p}{dt}$$



PRODUTTIVITA' DEI REATTORI

Quantità di prodotto (o di reagenti che scompaiono) per unità di Tempo.

Per CSTR, in condizione stazionaria: $\text{Produttività} = F \cdot c_p$

ESEMPIO: REATTORE DISCONTINUO

Istante iniziale \rightarrow Piano di reagenti: c_{R0}



Bilancio di materia del reagente, con $V = \text{cost}$:

$$0 - V \frac{dc_R}{dt} = 0 + V \frac{dc_R}{dt}$$

$$\Rightarrow -V K c_R^\alpha = V \frac{dc_R}{dt}$$

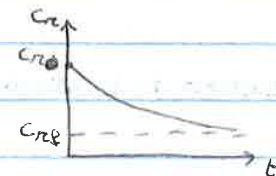
Bilancio del prodotto: $V K c_R^\alpha = \frac{F}{V} \cdot V \frac{dc_p}{dt}$

Si risolve: $\int_0^{t_2} dt = - \int_{c_{R0}}^{c_{Rf}} \frac{dc_R}{K c_R^\alpha}$

\Rightarrow Si calcola il t_2 necessario per far avvenire la conversione prefissata (fino a c_{Rf}), oppure dato un t_2 vedo fino a che punto arriva la conversione.

Se $\alpha > 0 \Rightarrow$ velocità dipende dalla concentrazione.

\Rightarrow Velocità \downarrow progressivamente, solo alla fine diventa pari alla velocità del CSTR.



Produttività:

$$\text{Prod} = \frac{V \cdot c_p}{t_r + t_m} = \frac{V (c_{R0} - c_{Rf})}{t_r + t_m}$$

\rightarrow Serva rispetto al prodotto e al reagente

dove: t_r : tempo di reazione

t_m : tempo morto (necessario a caricare e scaricare il reattore)

MASSIMI DI PRODUTTIVITA'

importanti applicazioni in processi di sintesi di sostanze.

Per calcolare il max: derivare produttività e porge = 0

Oppure, traccia curva di c_p in funzione del tempo (esempio per $\alpha > 0$)

Si considera anche t_m a monte. Traccio la T_0 della curva passante per $t_m \Rightarrow$ il punto sulla curva è il massimo, dove $\frac{V c_p}{t_r + t_m} = \text{max}$



Reazione generica:



dove: $\overline{\Delta H}_R$ = entalpia di reazione

Condizioni di equilibrio:

$$K_p = \frac{P_c^c P_d^d}{P_A^a P_B^b} = f(T)$$

Espressioni cinetiche:

$$-\frac{dc_A}{dt} = K c_A^a c_B^b, \text{ dove } K = f(T)$$

Dim. del T_i = nota

Da valutare: - la conversione raggiunta

- T_R = temperatura di reazione all'interno.

Primo passo: conoscere il calore di reazione (entalpia di reazione $\rightarrow \overline{\Delta H}_R$ (perché riferito a condizioni standard))

\Rightarrow Si ricava da entalpia di formazione del composto = entalpie che si svilupperebbero dalla reazione chimica di formazione di un composto a partire dagli elementi che lo compongono. $\rightarrow \overline{\Delta H}_f^\circ$

h_p = entalpia di formazione degli elementi = nulla

Poss. essere reazioni talmente note o ipotetiche $\rightarrow 2Na + S + 2O_2 \rightarrow Na_2SO_4$

Entalpie di reazione = tabulate, per condizioni standard (occhio: a volte 20° , altre 25°):

$$\overline{\Delta H}_R^\circ = c \cdot \overline{\Delta H}_{f_c}^\circ + d \cdot \overline{\Delta H}_{f_d}^\circ - a \cdot \overline{\Delta H}_{f_A}^\circ - b \cdot \overline{\Delta H}_{f_B}^\circ$$

dove: c e $\overline{\Delta H}_{f_c}^\circ$ sono moltiplicate x i rispettivi coefficienti

Considerazione: i calori di reazione sono diversi a $T \neq T_{standard}$:

$$(\overline{\Delta H}_R)_T = \overline{\Delta H}_R^\circ + (\text{contributi entalpici dovuti al riscaldamento dei prodotti}) - (\text{contributi entalpici dovuti al riscaldamento dei reagenti})$$

$$\Rightarrow (\overline{\Delta H}_R)_T = \overline{\Delta H}_R^\circ + c \cdot c_p^c (T - T^\circ) + d \cdot c_p^d (T - T^\circ) - a \cdot c_p^a (T - T^\circ) - b \cdot c_p^b (T - T^\circ)$$

dove: c_p = calori specifici molari

$$\Delta H = \left[\frac{J}{mol} \right]$$

T_R = incognita, supponiamo sia nota. Non è noto il percorso $T_0 \rightarrow T_R$,

ma usando le entalpie \rightarrow funzioni di stato \Rightarrow valore indipendente dal cammino.

Si possono fare 2 h_p principali, con lo stesso risultato energetico:

EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA

Acqua = polare \Rightarrow Se deriva c'è un composto con una parte organica ed una catanica, si chiama formando ioni (de panna + prevedere su forma ndmciata)

Condizioni di accettabilità in ambiente \rightarrow TUA DLgs 152/06:

Limiti x gli ioni in termini di concentrazione, separati x funzione e uso d'acqua: in funzione i limiti sono + alti, se prevede di avere trattamenti alla fine. Per composti tossici i limiti sono uguali (impatti di depurazione non riesca a rimuoverli).

Elementi metallici in acqua = sostanze persistenti, non suscettibili a fenomeni di degradazione naturale.

Biomassa in ambiente = presenza di metalli in piccole quantità \rightarrow microelementi.

PRECIPITAZIONE CHIMICA - COAGULAZIONE

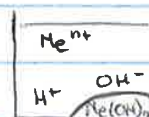
Buona parte degli elementi metallici può reagire formando idrossidi:



Costante chimica:

$$K = \frac{[Me(OH)_n]}{[Me^{n+}][OH^{-}]^n} = f(T)$$

Sistema saturato = contemporaneamente presenti fasi disciolta e solida



A $T = cost$, $[Me(OH)_n] = cost \rightarrow$ idrossido sciolto in acqua ndmciata

\Rightarrow Quel termine è inglobato in $K \rightarrow K_{ps} =$ prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [Me^{n+}][OH^{-}]^n$$

Per sistemi saturati, a $T = cost \Rightarrow K_{ps} = cost$

Usando: $K_w = [H^{+}][OH^{-}]$

$$\Rightarrow K_{ps} = [Me^{n+}] \cdot \left(\frac{K_w}{[H^{+}]}\right)^n$$

Si vuole determinare la concentrazione di ioni in soluzione:

$$[Me^{n+}] = [H^{+}]^n \cdot \frac{K_{ps}}{(K_w)^n}$$

Definisco: $K = \frac{K_{ps}}{(K_w)^n}$

$$\Rightarrow [Me^{n+}] = K [H^{+}]^n$$

$$\Rightarrow \log [Me^{n+}] = \log K + n \log [H^{+}]$$

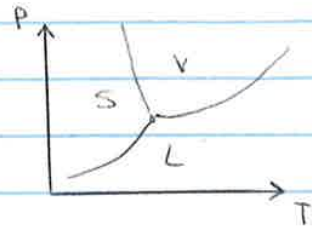
$$\Rightarrow \log [Me^{n+}] = \log K - n pH$$

EQUILIBRI FASE LIQUIDA - VAPORE

SISTEMA MONOFASE

Un solo componente. Variando T e $p \Rightarrow$ varia la fase.

- Studio del sistema:
- bilanci di materia
 - scritture di equilibrio
 - esami entalpici



Sistemi semplici = rappresentabili con scritture analitiche

SISTEMI BIFASE - RELAZIONE DI RAOULT, $T = \text{cost}$

Sistemi a 2 componenti: fase L e V

Relazione di Raoult: relazione tra la composizione di un liquido e la composizione di un vapore in equilibrio con il liquido, in hp di comportamento ideale:

$$p_A = \pi_A \cdot x_A = y_A \cdot P_{\text{tot}}$$

dove: p_A = pressione parziale

$$\pi_A = v p_A$$

Bilancio di materia tra i 2 componenti: $x_A + x_B = 1$

$$y_A + y_B = 1$$

Questa scrittura permette di studiare le condizioni di equilibrio del sistema

Grafico: ascissa = composizione di miscela L.

$\pi_{A,B}$ = pressioni di vapore dei liquidi puri.

$$y_B = \frac{\pi_B}{P_{\text{tot}}} \cdot x_B \Rightarrow y_B \text{ è funzione con } x_B \text{ (a } T = \text{cost)}$$

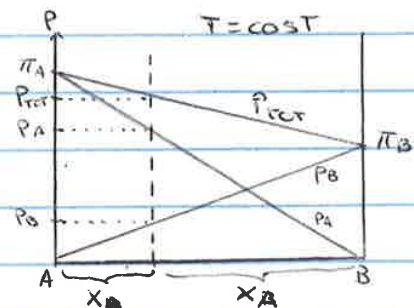
$$P_{\text{tot}} = p_A + p_B$$

Dato una composizione x_A, x_B

\Rightarrow leggo sulle ordinate P_{tot}, p_A, p_B

\Rightarrow Ricavo la composizione del vapore a quella $T = \text{cost}$:

$$y_A = \frac{p_A}{P_{\text{tot}}} \quad y_B = \frac{p_B}{P_{\text{tot}}}$$



SISTEMI BIFASE - RAPPRESENTAZIONE GRAFICA A $P_{\text{tot}} = \text{cost}$

Se $v P_{\text{tot}} \equiv P_{\text{tot}} \Rightarrow$ condizione di ebollizione del sistema

Vediamo come varia il sistema al variare di T e della composizione, con $P_{\text{tot}} = \text{cost}$

CURVA AZEOTROPICA

Sistemi con curve di stato diverse:

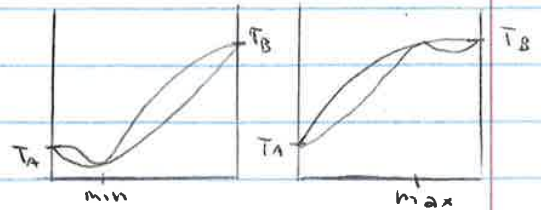
C'è un intervallo di composizioni in cui

la miscela ha $T_{ebollizione} < T_A < T_B$

Nel punto in cui le 2 linee si uniscono,

ve L hanno la stessa composizione,

\Rightarrow Si comporta da liquido puro



Esempio: miscela acqua - acido etilico \rightarrow Min = 95% C_2H_5OH , 5% H_2O

Non si riesce a distillare fra il puro una miscela in composizione azeotropica

Acido etilico + acido acetico \rightarrow acetato di etilico (estere)

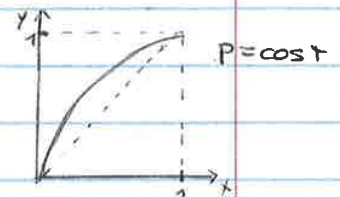


\Rightarrow Acetato di etilico forma un azeotropo di MIN con l'acqua

DIAGRAMMA DI EQUILIBRIO LIQUIDO/VAPORE

Si rappresenta il diagramma del componente +
voluntà della miscela

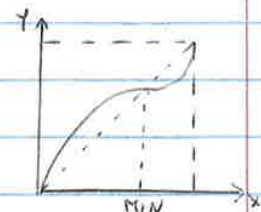
Ogni punto della curva è in equilibrio \Rightarrow Sistemi
alla $T_{ebollizione}$



Miscela azeotropica: nel min, $x=y$

\Rightarrow Pura nella diagonale

(Esempio per azeotropo di minimo)



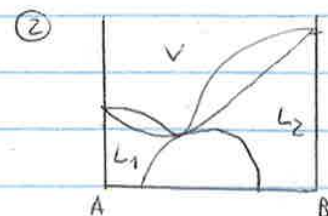
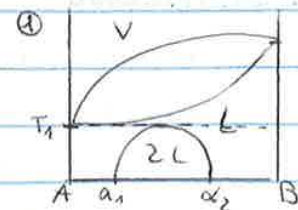
SISTEMI NON COMPLETAMENTE MISCIBILI

1. I 2 liquidi non sono totalmente miscibili

\Rightarrow 2L = zona in cui ci sono 2 fasi liquide separate

$\Delta T > T_1 \Rightarrow$ totalmente miscibili in fase L

2. Componenti parzialmente miscibili in fase L



COLONNA DI DISTILLAZIONE

Successione di stadi controcorrente

$F \cdot x_F$ = flusso continuo di alimentazione da dist. chiara

$D \cdot x_D$ = dist. chiara di simile ottenuto

$B \cdot x_B$ = corpo di fondo, composizione povera del componente + volatile, non conosciuto.

Diagramma: si parte da x_F noto, e si sceglie una condizione di qualità $= x_D$, per avere una certa purezza del componente + volatile.

Bilancio di materia complessivo del sistema:

$$F = D + B$$

Bilancio del componente:

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B$$

Condizione di reso: impongo di estrarre una certa quantità di dist. chiara:

$$\eta = \frac{D \cdot x_D}{F \cdot x_F}$$

→ Con le 3 equazioni posso trovare le 3 magnete D, B, x_B

Distillatore → 2 zone:

- Zona di arricchimento → flussi V e L
- Zona di esaurimento → flussi V' e L'

ZONA DI ARRICCHIMENTO

Manca il vapore e condensato e ristretto meglio, una parte è rimpiata nella colonna come riflusso → $L \cdot x_D$ (x l'ultimo del distillato)

Composizione del vapore in alto: $y_1 = x_D = x_D$

→ Retta di lavoro passa per il punto (x_D, y_1) ed ha pendenza $\frac{L}{V}$

→ Data tale retta, posso trovare i vari:

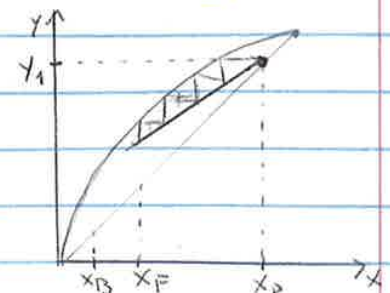
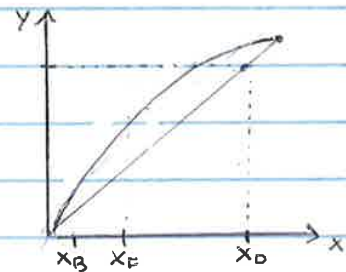
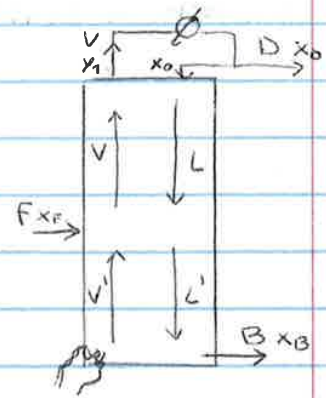
gradini, ciascuno dei quali è uno stadio

Gradini ma continui passaggi da retta di

lavoro a curva di equilibrio

n° gradini = n° stadi necessari

→ Posto da x_F e definito quanti stadi sono necessari a arrivare a x_D

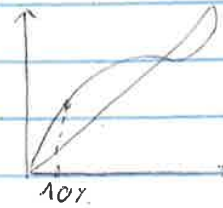


Il liquido scende verso il basso.

Curva $\left\{ \begin{array}{l} \text{molto schiacciata} \rightarrow \uparrow \text{no stadi} \\ \text{poco schiacciata} \rightarrow \downarrow \text{no stadi} \end{array} \right.$

Acqua - alcool etilico al 10%:

faccia bollire tale soluzione \Rightarrow esce un vapore con alta tensione di vapore in un solo stadio (grazie alla forma della curva).



APPLICAZIONE

In campo ambientale \rightarrow Recupero di materie prime o positive da rifiuti.

Es: Verniciature \rightarrow Solventi sono puliti con solventi (soprattutto organici)

\Rightarrow Si genera solvente sporco che ha una $\%$ modesta del materiale runano

Ten solvente \ll Ten vernice \Rightarrow Possibile distillare se prende solvente puro da un residuo + concentrato $\Rightarrow \downarrow$ volume

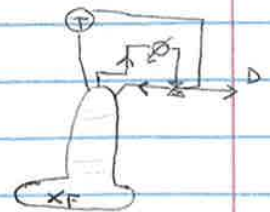
Condizioni x poterlo fare:

1. Solvente non deve decomporsi nella distillazione
2. Miscela azeotropica uscente dev'essere UT. Azeotropica
3. Evitare rischio di esplosioni (solventi organici sono infiammabili)

Si usano distillatori discontinui (rifiuti hanno quantità insufficiente x processi continui).

Si introduce miscela, si riscalda dal basso fino a ebollire.

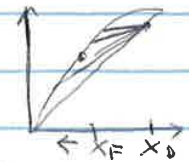
Nel tempo, evaporazione fa spostare la concentrazione verso x_D , mentre $\downarrow x_F$ e va verso s_x



Miscelando la T dell'etere a stadi, si può \uparrow reflusso, \Rightarrow Si varia il miscelato

$\Rightarrow \uparrow$ pendenza $\frac{L}{V}$

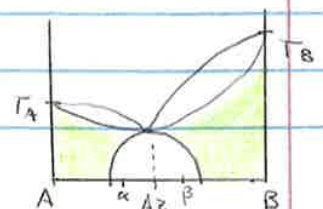
\hookrightarrow La faccia se vedo che $\uparrow T$, che indica impoverimento di x_F



DISTILLAZIONE AZEOTROPICA

Si usano x sostanze con quel diagramma di stato

Principio di base: se si distilla una miscela



Per equilibri L-V, si era fatto hp di passaggio L → V per avere portate cost.

Qui non c'è l'elemento di un passaggio L → G, → 2 Approcci possibili:

1. Costi zero:

- G = portata complessiva che entra nel sistema, fatta dalle liquore + altri componenti meriti (non partecipano all'equilibrio).
- L = portata di liquido: solo la parte riguardante y voce, il resto è costi
- G' = portata delle sostanze che non sono trasferite:
 $G' = G(1-y)$ dove $(1-y)$ = frazione moli dei componenti meriti
- L' = portata di liquido delle sostanze non mobili:
 $L' = L(1-x)$

Si sa che G' ed L' sono costanti.

Senza fare una trasformazione di variabili:

$$\left\{ \begin{array}{l} G' = \frac{\text{moli I}}{h} \\ y' = \frac{\text{moli A}}{\text{moli I}} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} G = \frac{\text{moli Tot}}{h} \\ y = \frac{\text{moli A}}{\text{moli Tot}} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow G' y' = \frac{\text{moli A}}{h} \quad \Rightarrow G y = \frac{\text{moli A}}{h}$$

$$\Rightarrow G y = G' y'$$

$$\Rightarrow y' = \frac{y}{1-y}$$

Facendo tutto per il liquido, invece: $x' = \frac{x}{1-x}$

⇒ Passare ad un sistema definito da grandezze G', x', y', L'

⇒ Tali grandezze restano costanti. Le concentrazioni sono espresse al netto del componente di cui ci occupiamo.

2. Ipotesi tipicamente ambientale, x trattamento di correnti aeriformi.

Condizioni di accettabilità delle sostanze inquinanti nell'atmosfera (valori in uscita dai camini):

- Sust. senza particolari problemi di tossicità → ~ 100 $\frac{\text{ng}}{\text{Nm}^3}$
- Sust + ipertossici (es SO₂) → ~ 10-50 $\frac{\text{ng}}{\text{Nm}^3}$
- Sust onerosa + ipertossici → ~ 1 $\frac{\text{ng}}{\text{Nm}^3}$
- Diossine → ~ 0,1-0,5 $\frac{\text{ng}}{\text{Nm}^3}$

Data una corrente che va trattata e rientrare nei limiti, si usa un sistema con trasferimento di fase

• Se la retta opera in y_{n+1} sulla retta di equilibrio,
e poi disegna gli stadi: $n^{\circ} \text{stadi} \rightarrow \infty$

• Se la retta opera ha pendenza < retta di equilibrio,
non si raggiunge l'obiettivo \Rightarrow Devo avere $\frac{L}{G} > H$

• Al limite, e' pari ad \pm retta verticale $\Rightarrow \frac{L}{G} \geq \infty$

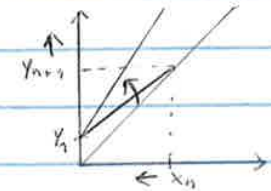
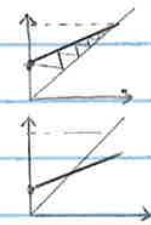
Dal grafico si vede che L varia poco $\Rightarrow L \approx \text{cost}$

Più $\uparrow y_{n+1} \Rightarrow \uparrow$ pendenza retta di lavoro

$\Rightarrow \uparrow \frac{L}{G} \Rightarrow \downarrow x_n \Rightarrow$ liquido arricchito

Per far $\uparrow x_n$ (concentrare il liquido) \Rightarrow devo $\downarrow \frac{L}{G}$

$\Rightarrow \uparrow n^{\circ} \text{stadi}$ (ma non si convergono mai a condizioni di equilibrio con l'ingreso).



Questi sistemi operano a condizioni isoterme ($T = \text{cost}$)

Trasferimento di materia avviene solo in direzione $G \rightarrow L$

COLONNE DI DESORBIMENTO (STRIPPING)

Processo opposto: trasferisce la sostanza da L a G separatore

Es. soluzione cupro-ammoniacale (ione $\text{Cu} = \text{NH}_4^+$)
soluzione cupro-ammoniacale (ione $\text{Cu} = \text{NH}_4^+$)

Colonna = successione di stadi monocorrente

Valgono bp per avere G e $L \approx \text{cost}$

Nota = x_i = condizione in ingresso

x_f = condizione accettabile in uscita dal trattamento

Si può fare bp: $y_0 = 0$ (fase separatore = aria, prova di richiama con NH_3)

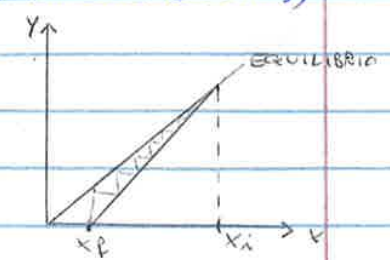
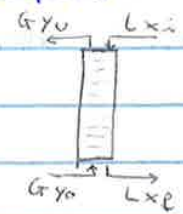
\Rightarrow Nota il punto (x_f, y_0) sulla retta di lavoro

Compo della retta = compo del desorbimento (inverso)

Condiz. limite della retta di lavoro = intersezione
con retta di equilibrio in x_i ($n^{\circ} \text{stadi} \infty$)

2^o condiz. limite = orizzontale

Se \uparrow pendenza (retta si avvicina al limite) $\Rightarrow \uparrow n^{\circ} \text{stadi}$



COLONNE REALI

Stadi reali = approssimare l'equilibrio senza regg. liquido

$$\Rightarrow N_{\text{reali}} = \frac{N_{\text{teorici}}}{\eta}$$

\Rightarrow Si definisce il no degli stadi reali e valore dell'efficienza

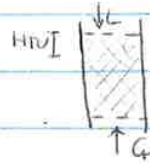
COLONNE A RIEMPIIMENTO

Colonne cilindriche con all'interno dei corpi solidi o sfera

rinforzo \Rightarrow \uparrow Superficie specifica \Rightarrow \uparrow contatto

Possibile usare: corpi o sfera

anelli di rasping



Si definisce l'altezza del riempimento il cui comportamento è quello di uno stadio: $HTU =$ Altezza dell'Unità di Trasferimento

\Rightarrow La colonna avrà altezza: $H_{\text{tot}} = HTU \cdot N_{\text{reali}}$

Per definire la portata G di funzionamento

\Rightarrow Minus le perdite di carico Δp al volume di G ,

riservata con $v_s = \frac{\text{PORTATA}}{\text{SEZIONE}} \rightarrow$ Velocità superficiale

Per $v_s = 0 \Rightarrow \Delta p = 0$

Se $\uparrow v_s \Rightarrow \uparrow \Delta p$ lineare (moto laminare)

Più di Flooding (alleggerito) = variazioni delle perdite

Più di Loading = la colonna non è in grado di far passare G

\Rightarrow pendenza diventa ∞

Se nella colonna è presente il liquido L , lo spazio a disposizione per il gas $\Rightarrow \uparrow$ carico $\Delta p \Rightarrow \uparrow$ perdite

Si vuole lavorare con alte velocità di trasferimento senza avere carichi eccessivi \Rightarrow Si arriva all'80% del Flooding

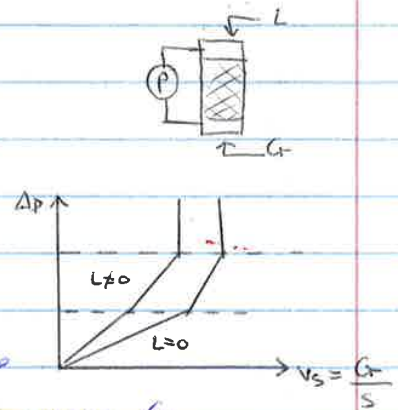
Flooding = calcolabile in base di corpi fisici, geometrici, riempimento, ...

Complesso necessario:

• $\uparrow v_s \Rightarrow \uparrow \Delta p \Rightarrow \uparrow$ energia necessaria $\Rightarrow \uparrow$ costo diretto

• $\uparrow v_s \Rightarrow \downarrow$ sezione $\Rightarrow \downarrow$ costo di ammortamento dell'impianto

\Rightarrow Si produce l'ammortamento in un certo orario e si può lavorare in condizioni ottimali (di solito è 80-85% del flooding).



SOSTANZE ADSORBENTI E PROCESSI DI ATTIVAZIONE

Possibili sostanze:

- SiO_2 e $\text{SiO}_2 \rightarrow$ Siderita e forma gel con H_2O
- CaCl_2 (ossido di calcio) \rightarrow Siderita
- Carbone Attivo \rightarrow il vuoto macro e meso

Matrice o base di C, ottenuta da prodotti di raffinazione organica di vario tipo (senza processo di produzione del coke)

La produzione non basta, anche poco \Rightarrow serve attivazione:

nel reattore ad alta T ($\sim 800^\circ\text{C}$) in presenza di ossidante
 idrossidazione

\Rightarrow Reagisce solo le parti + attive del sistema, che prosegue la reazione formando dei pori

\Rightarrow Se superficie risultante \gg di prima \rightarrow continuo sviluppo di $\frac{m^2}{g}$

\Rightarrow Prestazioni di adsorbimento molto incrementate

- Resine = α tocchi molecolari: porosità particolare che distinguono tra diverse molecole di gas con dimensioni diverse. Molto costose.

ESPRESSIONI ANALITICHE

Per approssimare le curve ricavate da grandi numeri di prove.

FREUNDLICH

$$q = k \cdot c^{1/n} \quad \rightarrow \text{Proposta da interpretazione dei dati sperimentali}$$

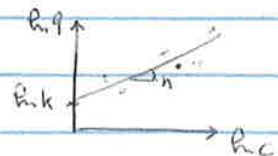
Non ha l'ossimetro. Formula usata per 2 ragioni:

- Se $n=1 \Rightarrow$ facile

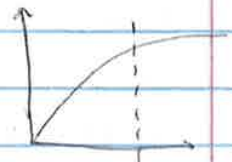
- Possibile scrivere: $\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln c$

\Rightarrow Bastano 5 misure sperimentali \times ottenere la retta interpretata

\Rightarrow Ricava i coefficienti n e k



Non avendo ordinato, non segue bene il rapporto del sistema \Rightarrow Si analizza solo il campo con basse concentrazioni, 1^o parte della curva.



LANGMUIR

$$q = \frac{c}{b+dc} \quad \rightarrow \text{parte da principio} = \text{foratura superficiale}$$

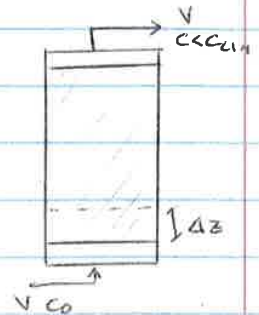
COLONNE DI ADSORBIMENTO

Unire + stadi in serie ha vantaggi. Ma la differenza tra le q \downarrow \Rightarrow scem-
 ante alla convenienza di aggiungere stadi

Colonna di adsorbimento: contiene e adsorbente fissa
 (difficile manovrarla).

Il componente da adsorbire è fatto circolare e denso
 fra cui ottiene $c < c_{sat}$

c_0 = condizione in ingresso della corrente



Considero uno spessore Δz della colonna

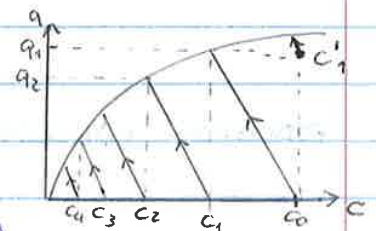
\Rightarrow Massa di adsorbente contenuta: $\Delta m = S \cdot \Delta z \cdot (1 - \epsilon) \cdot \rho_s$

dove: $S = \pi r^2 l$

ρ_s = densità del solido

ϵ = porosità $\Rightarrow 1 - \epsilon$ = volume pieno

Se mezzo il Δz nella corrente, dopo 1 po' la corrente
 raggiunge condizioni di riferimento (equil. o pseudo-equil.).



\Rightarrow Bilancio: $\Delta V (c_0 - c_1) = \Delta m \cdot q_1$

dove: c_1 = concentraz. del fluido, dopo aver raggiunto l'equilibrio

$\Delta V = S \cdot \Delta z \cdot \epsilon \rightarrow$ volume vuoto o sempre vuoto.

\Rightarrow È la Peca relativa al 1° stadio, pendenza $\frac{\Delta V}{\Delta m}$

Si può vedere anche così:

Al $t=0$, la successione di stadi (Δz)

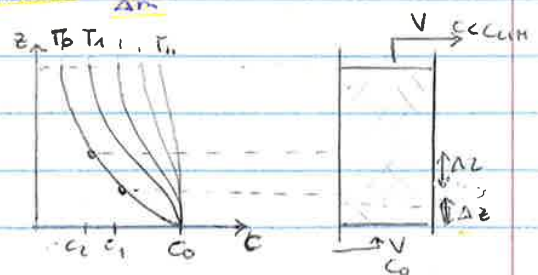
fa k_c (percorso c_1 vite piena).

Arrivato il liquido lungo, senza introdurre

di nuovo \Rightarrow Ad ogni T_x , la sezione si trova

omegna in fluido a c_0 , avendo x_0 già espressa in capacità q_1

\Rightarrow quella risposta da c_1 , idem gli altri stadi.



Ogni curva successiva T_{x+1} si avvicina sempre più alla curva verticale
 che indica la saturazione del solido

RIGENERAZIONE

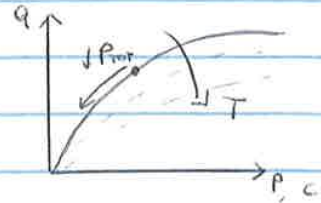
Processo reversibile \Rightarrow la sostanza può essere ceduta.

Colonna sottile a contatto con fluido a concentraz. nulla

Curve isoterme. Se $T \Rightarrow$ può cadere adiabatico.

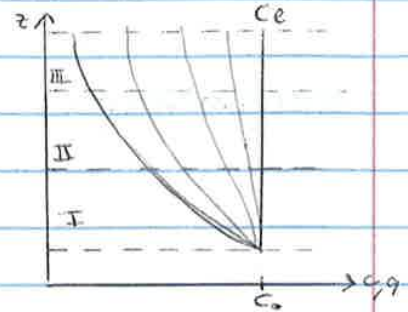
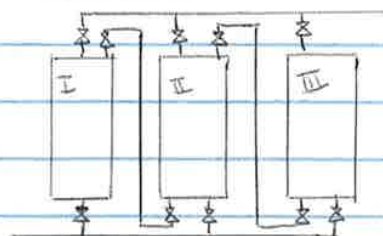
S_1 può essere su T o su P_{tot} x z e forma:

$\downarrow P_{tot} \Rightarrow \downarrow p \Rightarrow$ il sistema si sposta verso
l'origine $\Rightarrow \downarrow$ capacità di adsorbimento



LETTI DI ADSORBIMENTO FRAZIONATI

$z =$ condizione limite
alla quale si rigenera
Necessità di rigenerazione
di una colona ~ 1 mese



Si può frazionare z

letto costante = 3 unità collegate in serie

Quando la 1° colona è saturo, si rigenera, e nel frattempo sostituisce
con un'altra, e tutta l'aria \Rightarrow sfrutta il max la capacità di tutti
e 3 gli stadi

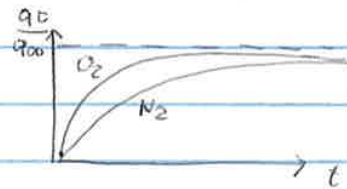
PSA (PRESSURE SWING ADSORBER)

Separazione di O_2 e N_2 di aria.

$q_t =$ capacità espletata nel tempo t

$q_e =$ capacità espletata all'equilibrio

\Rightarrow Curve costanti, \neq tra O_2 ed N_2



CA è r affine ad $O_2 \Rightarrow$ sfruttabile x separare i gas in modo semplice e
in tempi contenuti (~ 2 min)

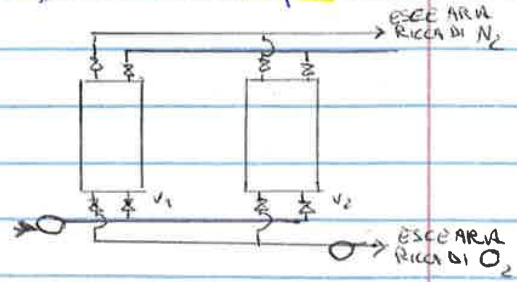
Rigenerazione = parametri fissi, su P_{tot}

\Rightarrow 2 colone x alternare fase adsorbente (alta P_{tot})

e fase di rigenerazione (in pressione)

Si può usare CA oppure zeoliti = sintetici,

+ affini a N_2 che a O_2



Applicazioni industriali = necessità di alte concentrazioni di O_2 x aerazione,
x trattamento di grandi quantità di inquinato con problemi di spazio.

→ Se affetto lo viene equilibrio in un ambiente che favorisce la

reazione opposta

Resine cariche di Ca^{++} (Mg^{++}) a contatto con alta concentrazione di Na^+

→ Equilibrio va a SX → Rigenerazione

Resine anioniche ⇒ tutto analogo, 2 tipi di resine:

$R-Cl$, $R-OH$

Addolcimento ⇒ ↓ durezza ⇒ ↓ capacità di deposizione di sali dall'acqua

Demineralizzazione → resinaria: quando si usa acqua e la si fa evaporare

⇒ per evitare deposizione di sali, serve usare resine che resistano

Ca e Mg con H^+ e OH^-

ELIMINAZIONE DI ALTRI IONI

Resine usate x ↓ concentraz di ioni metallici (tossici) → Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , ...

Livelli accettabili molto bassi ⇒ Scambio ionico garantisce raggiungimento

⇒ Batterie di resine combinate x il trattamento delle acque di falda inquinata

Senza poi rigenerare ⇒ Povere inquinato di nuovo in fase liquida, che sarà

~ 3 ordg + concentrato, in volume molto inferiori.

CAPACITÀ DELLA RESINA

Definizione: $q = \frac{mg CaCO_3}{l_{RESINA}}$ (x resine ioniche)

q è dato dal produttore, ma varia a seconda delle condizioni di lavoro.

q può essere trasformata rispetto al peso equivalente dello ione di interesse:

$$q_A = \frac{mg CaCO_3}{l_{RESINA}} \cdot \frac{P_A}{P_{CaCO_3}}$$

dove P_A = peso equivalente

PROGETTAZIONE DI UN IMPIANTO

1° cosa = determinare le dimensioni della colonna di scambio resinaria x trattare il flusso merore.

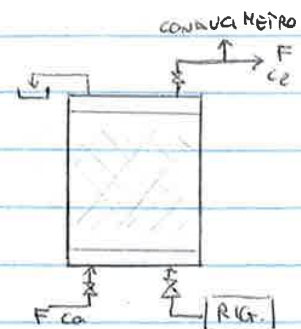
Bilancio:

$$F \cdot (c_0 - c_f) \cdot t = V_{RESINA} \cdot q$$

dove: F = portata

c_f = concentraz finale voluta

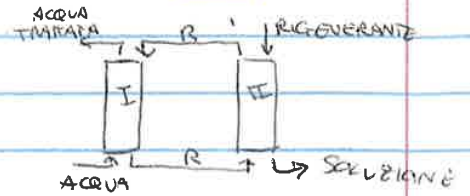
t = tempo di esercizio utile



SISTEMI CONTINUI

Per rigenerare, serve interrompere le operazioni \Rightarrow Almeno 2 colonne da
 ottenere \Rightarrow Raddoppio investimenti.

\Rightarrow Ricerca di altri sistemi, ad es. for curatore
 la resina da 1 colonna di operazioni od 1
 di rigenerazione



FORZA DELLE RESINE

Dipende dal gruppo funzionale, dalla costante di dissociazione
 \Rightarrow Forza voluta in funzione dell'elettronegatività dello ione che si
 vuole adsorbire nel processo.

pH IN USCITA DAL PROCESSO

Scambio cationico = libera H^+ \Rightarrow $pH_{out} < pH_{in}$

Scambio anionico = libera OH^- \Rightarrow $pH_{out} > pH_{in}$

pH_{out} potrebbe essere non accettabile \Rightarrow Neutralizzazione

Ma e^- anche possibile forze entranti gli ioni consuntivi, ovvero
 \Rightarrow Le variazioni di pH si neutralizzano

DANNEGGIAMENTO DELLA RESINA

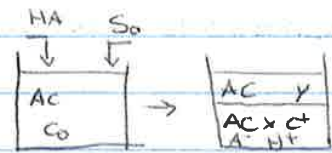
Durante il ciclo ionico-rigenerazione:

- Intossicazione, perdita di capacità dovuta alla presenza di impurezze
 nelle acque (soprattutto SS)
 - Rottura e azione meccanica, formazione di gruaglie che possono uscire
 con l'acqua \Rightarrow perdita di resina
- \Rightarrow Può essere necessario fare filtrazione preliminare ed evitare velocità
troppo elevate dell'acqua.

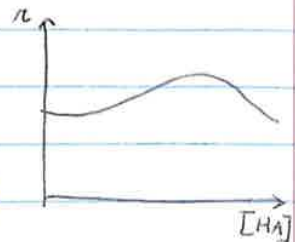
APPLICAZIONI AMBIENTALI

- Umi di benzoni (Zed.T.) come barriera e rimozione di ioni metallici,
 in acqua, e evitare la dispersione in ambiente (tramite il percolato)
- Rimozione di Cr^{6+} (ione bicromato CrO_4^{2-}) \rightarrow limite = $5 \frac{mg}{l}$
 Problema altro diffuso. Non biodegradabile.
 Resine R-OH oppure R-Cl \Rightarrow forma ione $CaCO_3$.
 Problema = con forze del liquido rigenerante cui e stato trasferito:
se conten ~ ppm \Rightarrow riduzione e precipitazione (Cr^{3+})

Si studia il coeff. di partizione α , introducendo una fase organica (un sale o un acido).



Curva risultante = 2 parti, separate da una condizione di α_{max} :



1° Parte: le reazioni sono spostate verso Sx

=> ↑ presenza di forma indissociata (Effetto salante)



Pero, muovendo l'Ac presente:

- Nel solvente: $y = [AC]$

- Nella soluzione acquosa: non si distingue forma dissociata da indissociata

=> α apparente = rapporto tra la concentraz. in fase organica e in fase acquosa. Non è $\alpha = cost$ => Non rispetta Nernst

Per trovare α apparente o α reale, scrivo l'equilibrio, in cui la K ha valore reale => polo ricavo $[AC]$:

$$K = \frac{[A^-][C^+]}{[AC]}$$

2° Parte: Estrazione oviera con formazione di addotti tra solvente e componenti, non per reazioni chimiche:



Ma c'è anche estrazione del 3° componente circolante:



=> Ac in certa misura in più, la competizione è tale da sfruttare il solvente S od AC

Con reati: serve trovare α_{max} apparte, a sfruttare diversi solventi e 3° aspetti e trovare le condizioni che massimizzano l'estrazione.

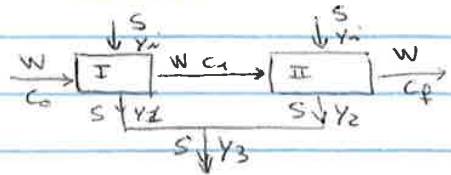
ESTRAZIONE: COLONNE A STADI INCONTROCORRENTE

Processi hanno 2 stadi:

- Componente estratta da soluzione acquosa a solvente organico
 - Componente riportato ad una soluzione acquosa (+ facilmente gestibile)
- => Si usano sostanze con α non troppo alti (la 2° fase sarebbe difficile).

Distrib. → Diff. velocità meccaniche a forze colineari ⇒ Sistemi dinamici

Oppure: stadi successivi in serie per un flusso ed in parallelo per l'altro.



Bilancio di massa di I:

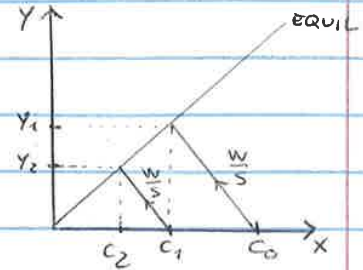
$$Wc_0 + S y_1 = Wc_1 + S y_2$$

$$\Rightarrow W(c_0 - c_1) = S(y_1 - y_2)$$

$$\Rightarrow \frac{y_1 - y_2}{c_0 - c_1} = \frac{W}{S}$$

⇒ Tracciando la retta con tale pendenza, Trovo le condiz all'equilibrio in uscita dallo

stadio I.

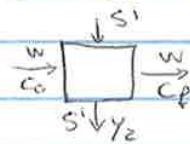


Stadio II: parte da $(c_1, 0)$, Traccio retta $\parallel \frac{W}{S} \Rightarrow$ Trovo (c_2, y_2) , con $c_2 = c_f$

Confronto con il sistema monostadio:

Retta ha pendenza inferiore, si ha: $S' > 2S$

ed anche: $y_2 > y_1$



⇒ Con 2 stadi si usa meno solvente e la concentrazione estratta è + grande.

⇒ Si possono fare 2 o 3 stadi, che riduce l'consumo di solvente e il rapporto.

Quindi:

- Equilibrio e bilanci ⇒ Si trovano le portate
- Si considerano tempi
- Si considerano volumi

Questa cosa dev'essere un forno (pareti calentate con la stessa T dell'interno) e non una caldaia (pareti fredde, scambio calore).

• SEZIONI DI SCAMBIO TERMICO → Funi per aria in tubi, da scaldare calore (ad acqua o altri fluidi), lungo percorso ($\uparrow T$ percorso) contate curve (= separare polveri)

• DEPURAZIONE DEI FUMI → Torii, ammodernamenti.

Scopo = rimuovere gli inquinati nella corteia scorfona e renderla scaricabile matrice fero. Materiali molto eterogenei → vari trattamenti in serie.

POSSIBILI PROCESSI TERMICI

• COMBUSTIONE

Lavora in eccesso di O_2 . Produce + E di tutti gli altri processi.

Prodotti: CO_2 , H_2O , O_2 in eccesso, N_2 in eccesso, fase solida (polveri, cenere, scorie).

• GASSIFICAZIONE

Modifica al rapporto comburente/combustibile → $\downarrow O_2$, solto stechiometrico.

Reazione x eccellenza: $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$

Il combustibile è ossidato solo parzialmente → il potere energetico del combustibile è esaurito solo parzialmente.

$T > 800^\circ C$

Pro: + serve meno Aria → $\downarrow V$ gas prodotti.

+ Prodotto gassoso e combustibile → Non è scaricato in atmosfera e trattato x ottenere un gas combustibile da usare.

• PIROLISI

in assenza di O_2 , ambiente nera. Processo di crack interno, rottura delle molecole ad opera delle T ($T > 500^\circ C$) → Rilascio di sostanze:

- Volatili = composti, alla stata scorfona, idrocarburi + saturi

- Sostanze dovute al cracking = H, CO

Processo matto x fond. di lavorazione (es. catrame) in industria petrolifera

Pro: + frazione volatile può essere riciclizzata

+ frazione volatile può produrre combustibile gassoso o liquido

2. ASSETTO COGENERATIVO

Espansione del vapore nella turbina pro-energe frizionato

⇒ Si preleva vapore ad una p intermedia, a cui corrisponde una alta

T di condensazione ⇒ Sufficiente a essere usata come retore Termica.

Tubo saldato = rete in cui circola acqua a 90°, e va a saldare i circuiti

di riscaldamento delle cinte, torna nella fredda ed e⁻ condensata.

Rendimento e⁻ del pro elettrico → Soluzione migliore, ne serve grandi

mezzi, a rete di distribuzione e disponibilità di utenze

vive e concentrate.

TIPOLOGIE DI FORNI

• FORNO A GRIGLIA

Quasi sempre usato in combustione

Rifiuto da trattare è disperso sulla griglia mobile (con rotore a spinteri)

Combustione (aria) deriva dal basso.

Materiale nella griglia brucia, serve gestire in modo che a fine percorso

il materiale si esaurisca (bruci tutto).

Corso voluntario = quantità di E liberata in unità di tempo e Volume camera.

Potenza Termica = portata · PCI

Disegni di griglie ⇒ Dati dai costruttori, ricavati con know-how ed
esperienza (sono le parti delicate dell'impianto).

Valore sopra la griglia → controllo di T e di X_{O2} (dev'esse cost).

Pro: + tratta rifiuti di varie dimensioni

+ si può gestire aria, regolando a 2° di con e⁻ verso il rifiuto

nella griglia (letto da 1 m) → in forni grandi

• FORNO A TAMBURO ROTANTE

Cilindro metallico rivestito da materiale reflettente

Materiale irradiato ad 4 estremità, avanza grazie alle rotazione

del cilindro. Si possono garantire alti tempi di permanenza.

pro: + condensato ⇒ T molto alte

+ facile gestire tempo di permanenza, con velocità di

Discardia = produce biogas, con CH_4 che va perduto >ve suo calore
all'effetto serra: $100 \times C \rightarrow \begin{cases} 60\% CH_4 \\ 40\% CO_2 \end{cases} \Rightarrow \text{effetto} = 1 \cdot 60 + 21 \cdot 60 \gg 100 CO_2$
 \Rightarrow Peggio di incenerito.

DIOSINE E PCB

Sostanze molto tossiche = dannose \Rightarrow Standard qualitativi, stabili, non reattivi. Si generano all'incenerimento.

Sostanza riferimento x Diosine (fattore = 1): 2,3,7,8 TCDF

PCB = Polichloro bifenili \rightarrow diffuse, possono generare danno.

\hookrightarrow Stato usate nel pma '900, caratteristiche: buona costo, ottimo isolante elettrico.
 \Rightarrow usate in apparecchi elettrici e come sost. refrigerante.

Anche presenti, anche se non + usati.

PCB e Diosine = sostanze referenziali alla degradazione, affini ai grassi

Diosine = possono sintetizzarsi in presenza di alta T, cloro, nella ossidazione

\Rightarrow Se ne forma poco, ma essendo molto pericoloso va controllato

Limite per emissioni diossine da inceneritori $\sim 0,1 \frac{ng}{Nm^3}$

\hookrightarrow Fumi dai cimini vanno raffreddati velocemente a $200^\circ C$ x evitare neoformazione di diossine.

TRATTAMENTO EMISSIONI AERIFORMI

FLUIDODINAMICA

Compressione \rightarrow λ_{comp} = spessore \pm spessore del fluido

Ventilatore \rightarrow λ_{comp} = spessore fluido \rightarrow 2 tipi:

- Mach λ_{vol} = volume \rightarrow danno del rapporto di compressione

\rightarrow Ventilatori \rightarrow bassi rapporti di compressione:

- Mach λ_{vol} ossid.
- alte portate, basse prevalenze
- Mach λ_{vol} centrifughe \rightarrow $\sigma \rightarrow$

danno prevalenze maggiori, grandi portate

Prevalenza \Rightarrow $\Delta p = P_{static} - P_{static} = H$

Carico della portata: PORTATA \cdot PREVALENZA = LAVORO DI COMPRESSIONE

VENTILATORI CENTRIFUGHI

Curva portata - prevalenza

$H = [mm \text{ c.a.}]$

Curve di rendimento = perimetri

Rendimento $\eta = \frac{\text{POTENZA CONFERITA AL FLUIDO}}{\text{POTENZA ASSORBITA ALLA RETE}}$

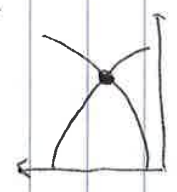
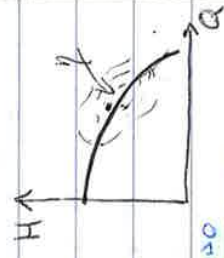
Limfci sono relativi ad un caso $\eta = n^{\circ}$ di giri

Dato \pm motore cui applicare il ventilatore,

rapporto tra le due curve \Rightarrow rendimento = perdita

di carico \Rightarrow l'intersezione e' il pto di

funzionamento del sistema



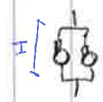
SCHEMA DEI TRATTAMENTI

- Depressione

- Produttore
- zero Cre = confort

VENTILATORI:

- IN PARALLELO



Buono mezzo di variazione

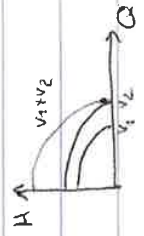
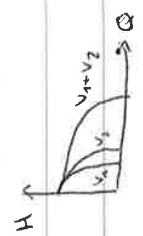
di Q o di costi

- IN SERIE



Non buo, 12 ventilatori stesso funzionamento

esistere con Q stesso, potenza > da evitare



LIMITI ESISTENTI X LE EMISSIONI AERIFORMI

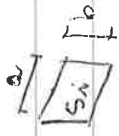
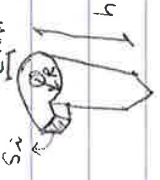
Limiti = specifica (HAST) ≠ specifici:

Aspecifica = individua ≠ proprietà, non in istanza:

- Potenza
- Sost. org. Totale e volatile
- Unitario ≠ a seconda della grandezza delle emissioni.
- Vorono in base a "predecessore" delle sostanze:
- CO, CO2, CH4, H2O, SO2, NOx, NH3, HCN

CICLONE (DEPOLVERISATORE A FORZA CENTRIFUGA)

Migliore apparecchiatura x depolverazione
 Nota curvatura di raggio max = R
 H.p. gas in movimento con v = cost:



$v_t = \text{cost} = \omega R$
 \Rightarrow riduce accel. centrifuga: $a_c = \omega^2 R$
 \Rightarrow Partic. in spinta verso c.c. int., se sbatte nella parete precipita.

Nel caso di partic. abbastanza fini, stokes diventa:

$v_t = \frac{4 \rho_p D_p^2 \omega}{18 \mu}$ \rightarrow verso c.c. esterno (montovani e basso)

$F_{max} =$ distanza da far partic. deve percorrere x perpendic.

$\Rightarrow T = \frac{F_{max}}{v_t} \rightarrow$ Tempo necessario x avere la separazione

Velocità del gas: $v_g = \omega R = \frac{F}{Si}$

Nel T, la gas percorre uno spazio pari a: $L_{gas} = \omega R \cdot T$

Tale cammino è fatto su n-pire circolari: $L_{gas} = n \cdot 2\pi R$

$\Rightarrow L_{gas} = \omega R T = n \cdot 2\pi R$ ($n = n^{\circ}$ giri)

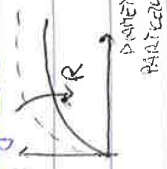
Capacità di affondamento del tubo x garantire T:
 $h > a \cdot b$

Partic. = pesante, x particelle non chieste e x gas freddi

Costituisce i fumi liquidi contenuti, polvere

Se $\downarrow R \Rightarrow \uparrow v_c \Rightarrow \uparrow$ effluvio, no \uparrow perdita di carico

$\rightarrow \uparrow$ energia.



MULTICICLONE

Sistemi statici, di facile esecuzione

Altezza dell'intera vorticosità e flusso in piccoli tubi

Piccole sezioni di passaggio \Rightarrow basso tenore di polvere

\Rightarrow Serve i flussi di depolu. a valle

Effluente: $[C] = 20 - 100 \frac{mg}{m^3}$

Depolverizzazione:

possibile abbinare a reazioni chimiche in liquidi.

- dare particelle ma cavate dal liquido

- polveri biodegradabili \rightarrow assorbire acqua $\rightarrow \uparrow$ peso $\rightarrow \uparrow v_c$

VENTURI SCRUBBER

Torri di assorbimento, sistemi di lavaggio

Venturi: sezione ristretta dove c'è la alta velocità

del miscela \Rightarrow Alta turbolenza.

La sezione è ristretta \Rightarrow Aere velocità di scambio

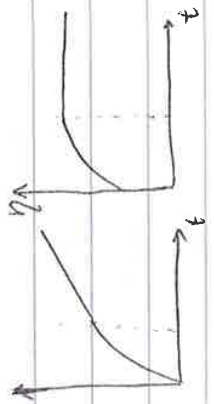
tra le fasi, anche se \rightarrow alta v. frazione il liquido in parti + piccole \Rightarrow \uparrow superficie di contatto

Problema: separazione del liquido spruzzato a valle.

\Rightarrow Si sfrutta effetto centrifuga, + appescezza di particelle tra loro in sequenza

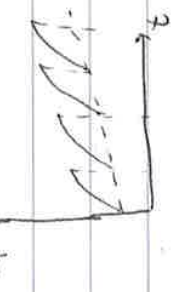
FILTRO ELETTROSTATICO

Cura delle premie
 Inizio $t=0$ $\uparrow t \Rightarrow \uparrow \text{prezzi}$
 $\Rightarrow \uparrow \text{accumulo} \Rightarrow \uparrow \Delta p \Rightarrow \uparrow \eta$
 Dopo 1 po: Δp cresce, η \uparrow



Impieco netto di materiale necessario \uparrow (aumentando η)
 $\Rightarrow \eta$ costi, non migliorati
 $\eta = 1 - \frac{C_v}{C_e}$

Ciel Ap è il limite \times rigenerazione (costo: E doppio)
 grandi e penibile natura)



Sistema rigenerazione: programma
 peggiorata del filtro, servizio
 per la sostituzione

Verificare nuovo o valle:
 - \downarrow usura lavorando su gas deproteato
 - Depressione \Rightarrow no perdite di gas

Filtra polvere in un campo elettrico con un certo potenziale
 \Rightarrow Particelle, in funzione della loro resistività, Δ il corruccio
 elettronegative

\Rightarrow Particelle non attratte da elettricità di segno opposto
 Suo elettrica continua (non alternata)
 Serve campo forte, Tra le polveri $\Delta V \sim \Delta V$ scoria (inutilizzabile)
 Effic di separazione dipende da:

- Vantaggio: $\uparrow V_{max} \Rightarrow \uparrow \eta$

- $\downarrow T \Rightarrow \downarrow \eta$

\Rightarrow Spesa, prova a spruzzare acqua $\times \uparrow V_{max}$ e $\downarrow T$

No espansione anelastica, dipende da regole sost \Rightarrow parte $\times \uparrow$
 Struttura semplice, bene adattata, no esigenze di precisione,
 materiali compatibili col gas

Frequenti scintille \Rightarrow No gas esplosivi

Tensioni max usate = quelle KVolt

Particelle non forte cariche dalla polvere con iniezioni
 Effic \rightarrow Costo ν parte decise di $\frac{m^3}{m^3}$

Dimensioni $\rightarrow A$

Z

CONDENSAZIONE DEI VAPORI

Limiti della norma: ~ centomila di mg/m³

Concentraz. frequent.: 50-20 mg/m³

Condensazione partec. ad 1 atm. f. uelle in equilibrio con il liquido, definito da VP allo I d. presso di condens.

Limiti di ess. sono + bassi dei valori assig. ug. bil.

=> Condensazione C^o Diabolo (metano)

Solo v. vapori non x gas (non condensabili).

ASSORBIMENTO CHIMICO

In concent. variabile, sostanze suscettibili di reazione:

- SO₂, H₂S, ...

- HCl => efficacem. anion con basi: HCl + NaOH => NaCl + H₂O

Possibili basi:

o NaOH = soda: + costo elevato

+ No precipitati

- Alcali met. Tecnici, e base forte

- prezzo alto

o Ca(OH)₂ = calce: + economico da: CaO + H₂O => Ca(OH)₂

+ economico

+ Abbate anche HF (radio aggressiva)

Procedi ad alta T -> posso serare vapore di composti volatili,

=> Possibile condensare con vapore basico

=> Forno acido, (idrometrico)

Pericolo = avvelenare (con Pb, S, Silicane)

=> Se ve gas di condensazione velle + evitare T. di condensazione

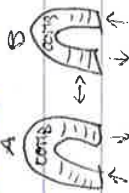
3. COMBUSTORE TECNICO RIGENERATIVO

Una volta termico

3. Cella (= motore di resistenza alla T. quozio termica) con

Ruolo = aumentare calore in T. fase e poi resist. termico

Stato A:



SX = notevole caldo, DX = freddo

Azienda entra a SX, si riscalda, va in corrente

in b. lungo fuso caldo verso DX e riscalda notevole,

era e va al termico

Po, nuovo fuso

Bimpo long superiore a poche esg. (se bene)

collettore -> poche dispersioni

Unico modo di bypass = inutili di dieci di fuso.

=> Metodo 3° stato de fa da termico

Bilancio energetico = al termico.

⊕ EDI ALFONDO ALCOMPLEMENTI

X APPUNTI NESSUNA

DN

ESEMPIO: VALUTAZ. PRELIMINARE X SCELTA DI UN IMPIANTO

Impianto x emisioni certissime da evitare nettamente

Proprietà del CH₃OH:

A. Molto reattivo in acqua => lavaggio

B. Organico => combustibile

C. Organico => Assorbimento in CA

=> Bisogna fare 1 bilancio di massa (dopo aver fatto 1 bilancio di reattivi), considerare gli aspetti economici, e per confronti

DA FARE COME ES

MODIFICA ALLA COMBUSTIONE: RICICLO

Dalle analisi esse de combustive:

- alta entalpia investita
- alti costi di gestione (combustibile) } da escludere

Possibilità = sfruttare i fumi adatti -> riciclarli

incolore e indolore termico (da derivare biocore

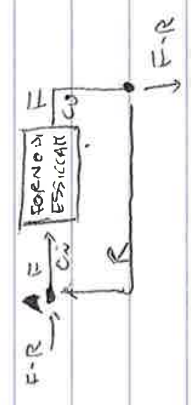
if (H₂) riducono la perdita.

Ochioni onde il materiale e

riciclato (R contiene cu)

B. Bilancio in modo A:

$$R \cdot c_u + (F-R) \cdot c_0 = F \cdot c_i \Rightarrow c_u = \frac{R \cdot c_0}{R}$$



B. Bilancio complessivo del sistema relativo al reattore:

$$q = (F-R) \cdot c_u + (F-R) \cdot c_0$$

dove: q = generazione di calore nel sistema (note)

E₀ = 0 in ambiente

1. 2 bilanci, permesso di esprimere c_u e c₀ al variare di R

↑ R => ↓ bisogno di calore

dall'ext => ↓ q_{CH₄}

Se ↓ potenza => ↓ V, ↑ c₀, ↓ q_{CH₄}

MODIFICA ALL'ASSORBIMENTO: FRAZIONAMENTO IN 2 STADI

Costare ottiene ott. costi di gestione

Una sola stanza:



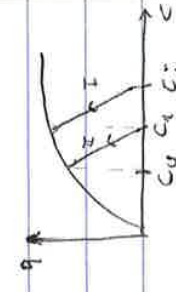
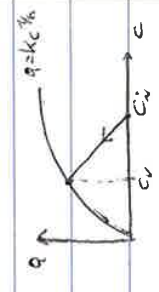
Due stadi in serie, con ident. dei quantit. di CA

nei 2 stadi (Bec/I)



Quando I si esaurisce, lo manda via e

scale più strette => ↓ costo



S

TIPOLOGIE DI INQUINAMENTO

MACRO-MICRO INQUINANTI

- Macro inquinante: sostanza che ripete nell'ambiente in conseguenza della quantità emessa
- Alcunati fine e quelle $\frac{mg}{Nm^3}$
- Microinquinanti: presenza basso nei gas (decine-centinaia $\frac{\mu g}{Nm^3}$), ma sono proprietà d'ipotesi e pericoli, l'alta

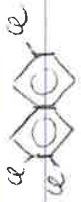
=> Serve ulteriore abbattimento

Categorie di microinquinanti

- Alcuni metalli: mercurio, Ag, Hg, Pb, Cd, ...
- Microinquinanti organo clorurati: sostanze organiche che contengono Cl.

MICRO INQUINANTI ORGANOCICLICI

- PCB: Policloro bifenile



Dati di sostituzione degli H del naftalene, erano usati in apparecchi elettrici, come solventi.

Persistenti e repletton o biodegradazione

Tempi di emivita: decine di anni. A Tansa, piano VA

Tubo da avere: trasporto colico -> trasportati e distribuiti e invece globale.

DIOSSINE: persistenti. Sono 2 o celle benzenici collegati da ponti H.



66+

La Tansa (più che riformato) ci ha

2,3,7,8 Tetra cloro benzo para diossina

PCB e Diossine: ad ipofisi => ipofisi e acido

in grasso => limiti posti in prodotti dietetici (Carie, uova, verdure, ...): $3 \frac{\text{Fentogrammi}}{kg}$ = $3 \cdot 10^{-15} \frac{g}{kg}$

Diossine: sospetti cancerogeni e mutageni

SISTEMI DI DEMOLIZIONE

Varie tecnologie applicate:

POST COMBUSTIONE: serve una combustione controllata

PCB: densificati (verificati e permeabilizzati) a 1300°C,

Laeti (quello secondo), con eccesso di ossigeno

- DIOSSINE: possono avere neofiorazione in fumi reattivi sono raffreddati molto velocemente

=> Rapidissimo raffreddamento dei fumi = spruzzando

acqua nei fumi in corso a 800-900°C della

post combustione

Adattamento su CA -> Spruzzato nei fumi in polvere ed acqua

e poi ripetuto con filtro a norimide. Sistema torionato

EMISSIONE DI DIOSSINE

Prima responsabile: fad alta T

una notevole parte con sostanza organica

$RNH_2 \rightarrow$ catalizzatore di base

$R-SH \rightarrow$ catalizzatore di acido

Impianti di desodorizzazione = successione di stadi di trattamento:

- 1 - Torre di lavaggio con acidi (HCl) + togliere il rame, sfruttando la loro natura chimica
- 2 - Torre leggermente basica, con ossidante NaClO (ipoclorito di sodio) + ossidare la frazione organica e rimuovere parte dei mercaptani (avendo pH basico).

Perce di obotimento < 100%

=> Ci sono altre soluzioni possibili:

- 1. Con livelli di concentrazione non

Troppo alti, si sfrutta la naturale diluizione dell'emissione

Si può emettere in contesti di alta diluizione

Tra emissioni ed emissione un rapporto di diluizione di ~ 10000 - 100000

- 2. Ottimizzazione della corrente miscela

RESE DEI TRATTAMENTI

Ogni processo di trattamento spesso è equinome in un'ultima fase => Come dei rendimenti nei sistemi, perché le



Trasformazioni non sono mai totali

Perce del trattamento $\eta = 1 - \frac{C_u}{C_i}$

- $\eta \sim 90\%$ -> facili da ottimizzare
- $\eta \sim 99\%$ -> Analoghi processi, realizzati in modo + raffinato
- $\eta \sim 99,9\%$ -> Richiedono reazioni chimiche + conversione della sostanza
- $\eta \sim 99,99\%$ -> Per micro inquinanti, serve uno costoso di trattamenti in serie

ANALISI COSTI - BENEFICI

Paragonare:

- costi = del trattamento
- benefici = dati dalle non minime dell'inquinante in ambiente.

Emissioni studi x velatore e esternalità:

Costi esterni = costi sostenuti dalla società (non direttamente dal responsabile dell'emissione)

Parametro economico usato x valutazione: costo netto conseguente all'emissione della sostanza

ESEMPIO: SCHEMA DI UN IMPIANTO DI TRATTAMENTO

Sistema dell'inquinatore di Torino, vari stadi di successione.

SNCR - SELECTIVE NON CATALYTIC REACTOR

Per \downarrow NOx, reazione + acqua e con NH₃:



Questa può avvenire con un processo semplice rete

temperatura \rightarrow SCR SNCR

Selective = reag. a cui avviene e' prodotta da una

combustione, i cui fumi entrano nelle reattori:



Se si nota un determinato intervallo di $T = 875 - 1150^\circ\text{C}$

\Rightarrow la reazione principale decimata e' con NOx,

le altre non interferiscono

NH₃ va miscelato in una porzione del circuito dei fumi

deve da avere la giusta T.

NH₃ = gas tossico, fortemente irritativo \Rightarrow Difficile da maneggiare

\Rightarrow Si usano prodotti in grado di rilasciarlo, ~~es:~~

il principale = urea (biomassa): H₂N-CO-NH₂,

in soluzione acquosa \Rightarrow Spruzzata nei fumi.

Rese di riduzione di NOx: $\sim 60 - 80\%$

Se si parte da [NOx] = 1000 ppm, si arriva a ~ 200 ppm

\Rightarrow Ritenuti non più accettabili.

Problema: NH₃ slip \rightarrow eccesso di NH₃ può finire nei fumi,

inquinando l'ambiente.

H

\Rightarrow Dosaggio del reagente e' delicato e' dipende dalla T: fuso a $T = 1800^\circ\text{C}$, Co. reazione non avviene \Rightarrow NOx non sono ridotti e NH₃ esce.

SCR (SELECTIVE CATALYTIC REACTOR)

Stessa reazione, ma in un reattore con un catalizzatore

\Rightarrow \downarrow T necessaria ($\sim 420 - 500^\circ\text{C}$)

\uparrow rese abbattimento: $\sim 90 - 95\%$

Problema = avere il rapporto di ricambio degli catalizzatori, ma cui

catalizzatori sono una struttura di ossidi

Bassi tempi di permanenza del gas ($\sim 0,5$ secondi)

Serve avere fumi puliti, ~~senza~~ \Rightarrow ridotto

costo del ricambio dei fumi in seguito agli

alti volumi.

Reazione NH₃ + NO_x = esotermica \Rightarrow Alette riscaldano

\Rightarrow S. per recupero termico in uscita

in genere di SCR = avvelenamento del catalizzatore,

può derivare da presenza di S, SO₂

SCR, SNCR = BAT per abbattimento di NOx

CENTRALI ELETTRICHE

Produzione di energia elettrica = coerente con la richiesta

della rete \Rightarrow giorno tra di e notte

TRATTAMENTO ACQUE

SEDIMENTATORE: APPROCCIO DI KYNCH

Stokes - valido con delle hp, per il part. collo fessico.

Reotto: nelle part. collo i cui moti interagiscono

=> V Stokes prof. essere valide solo per concentraz. molto piccole.

Modifica possibile, = correggere v_{00} (Stokes) Tenendo

conto della concentraz. di part. collo -> Espressioni empiriche:

$$v = v_{00}(1 - \phi^n)$$

dove: ϕ = concentraz. e volumetrica

n = coeffic empirico

Sembra che crescere (o forse hp) p e D delle part. collo,

ma non sono note x acqua di Azzara.

=> Altro approccio x dimensionare i sedimentatori:

Flusso di solidi (> Approccio di Kynch)

OSSERVAZIONE

Cilindro in acqua, agitato e lasciato

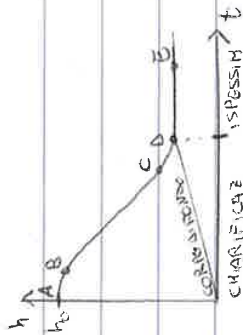
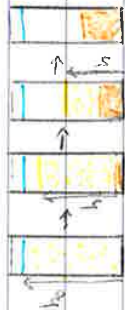
in riposo, diagrammando $h(t)$

nel cilindro avviene interfaccia:

- Acque pulite - miscela con part. collo

- Miscela con part. collo - corpo di fondo

Il caso C, nella versione, e delle f.nc. considerate.



Nelle curve di sedimentazione ci sono 4 parti

• A-B -> smorzamento dell'interfaccia

• B-C -> pendenza costante

• C-D -> pendenza \downarrow nel t

• D-E -> corpo di fondo -> acqua limpida, 1 sola interfaccia.

=> 16 f.nc. per 2 part.:

• Chiarificazione = si produce acqua limpida

• Impermeabilizzazione = il fango si coagula ed espelle acqua.

IPOTESI DI KYNCH

hp: velocità di sedimentazione dipende solo dalla

concentraz. del fango

=> Finito la velocità di sedimentazione è costante, anche se

concentrat. del fango è costante (verificato sulle sperimentazioni)

La derivata della curva di sedimentazione

rappresenta la velocità di interfaccia

Tra acqua limpida e miscela, che

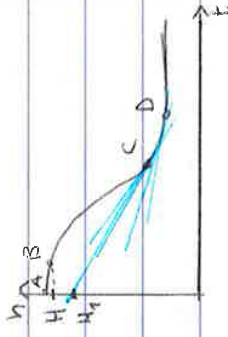
ha velocità \uparrow e decede dal tratto di

curva considerato.

Minimo in B -> $H = \text{quota iniziale dell'interfaccia}$

B-C -> pendenza cost. => corrisponde ad una cost. $v = \text{cost}$

1 -> Fango ha $c_0 = \text{cost}$ f.nc. al punto C



ACQUE DI PRIMA PIOGGIA

Contenuto è presunto x impieghi industriali.

Contaminazione:

{ 5 min di pioggia sulla superficie
15 min di pioggia

(a meno di quale dei due è raggiunto prima)

2006 -> Alcune attività industriali devono fare AIA => ci sono prescrizioni x gestione di acque meteoriche, serve un piano di gestione

Si individuano:

- Aree nobilitate = ci può essere inquinamento di acque meteoriche, soggette a autorizz x controllo e Monitoraggio di acque
- Aree non nobilitate = abuso incidenti, si esclude la possibilità di inquinamento.

Volume EmTot.

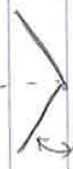
FONDO DEI SEDIMENTATORI

• Inclinati gradi 5-10°

-> Servono apparecchi di riscaldamento x far scendere fango

• Inclinati piccoli -> ~ 30°

-> Fango scende naturalmente verso il centro, Unità x portatore modeste



SISTEMI DI SFIORO

Se c'è aumento di portata molto oltre al carico idraulico di progetto => rischio di prestazioni e fuori servizio (fango trasportati a valle)

Casi di sfioratore misto -> possibile avere P >>> progetto, macerabile => Sfiatori = Sistemi di autorisole,

l'acqua meccanica va direttamente allo scarico

Acque civili -> Sfiatore e Q > 5 Qscarico

Sfiatore più onere di gestione.



Limiti dello scarico per COD

- In fango = 500 ppm
- In acque superficiali = 100 ppm

-> Lo scarico residuale viene deviato sulle ree e sfiorate

-> Compatibile con i limiti x acque superficiali.

M

ACQUE - FIORE

DEFINIZIONE E CARATTERISTICHE

Caratteristiche qualitative dell'acqua = devono essere note
 - poter definire uno stesso trattamento adottato e dimensionato in ogni modulo.

⇒ Campagne di campionamento preventive

Unità di misura di massa:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \quad \text{ppb} = \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \quad \text{ppt} = \frac{\text{ng}}{\text{kg}}$$

Soluzioni acquose molto diluite ⇒ Si scrive $S = 4 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$

$$\rightarrow \text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \sim \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \text{ppb} = \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \sim \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$$

Metodo usato il concetto di carica volumetrica:

$$C = X \cdot Q \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]$$

dove X = concentrazione

Q = portata

$$\Rightarrow \text{Carico precipitato} = \left[\frac{\text{g}}{\text{ab.a.}} \right]$$

Campionamenti = 2 Tipi:

- Intenzionali = danno valore del potenziale nell'istante stesso del campionamento
- Medi o Campionati = monitorizzano la composizione media in un periodo di tempo

+

CARATTERISTICHE DELL'ACQUA

a) ORGANOLETTICHE

Proprietà destinate al consumo umano

Parametri: colore, odore, sapore

Determinati con metodi di confronto, e misurati in modo di funzioni necessarie perché tale caratteristiche non sia + percepibile.

Per acque reflue → colore:

- acque industriali = dipende da specie disciolte

- acque civili = materia (dal colore scoposte come ve ve presenza).

b) FISICHE

1. TEMPERATURA

Deposizione → problemi biologici → $\Delta T = 10 - 35^\circ\text{C}$ ottimale

Range tipico di acque reflue urbane: $\Delta T = 12 - 22^\circ\text{C}$

Efficiente depurata uscente da impianti: $\Delta T = 14 - 20^\circ\text{C}$

Scarico da un refluo in un corpo idrico, tra essi c'è un

limite di $\Delta T \leq 3^\circ\text{C}$

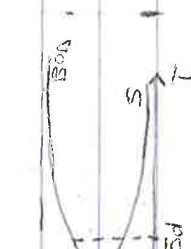
⇒ Riguarda per lo più scarichi industriali, non acque reflue.

2. CONTENUTO DI SOLIDI

Particelle solide possono essere in acqua in due

forme diverse:

→ indica il carico inquinante biodegradabile che può essere potenziabile abbattuto dai trattamenti secondari (bio).
 o, meglio ridotta) ⇒ Incassi potabili x reflui industriali



Si usa BOD5 = determinato in 5 giorni, e ~ 68% del Totale (decomponibile a 2.3 settimane)
 BOD5 ~ 1.35 + 2.2 ⇒ BOD5 ~ 50% COD

BOD è determinato con metodo respirometrico:
 $S_{O_2} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
 ⇒ S. assunto e CO2 prodotta, de ossigeno
 1) mediamente sull'O. S. T. e T = 20°C
 Precari, bio riciclatori = muori o muore di BOD,
 ne si muore alle altre ⇒ Modifiche al processo.

3. CONTAMINANTI INORGANICI

AZOTO ⇒ Potenziale inquinante

$N_{tot} = N_{org} + N_{NH_4} + N_{NO_2} + N_{NO_3}$

Limiti di legge = x i singoli contributi.

Mero: $N_{NH_4} = [NH_4^+] \cdot \frac{MW_N}{MW_{NH_4}}$

Potenziale:

$TKN = N_{org} + N_{NH_4} \rightarrow$ Totale Kjeldahl Nitrogen

Vegetali sono N_{NH_4}

Specie coinvolte in trattamenti: $NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$

Nitrato (ossidato): $NO_3^- \rightarrow N_2$

Carica limite unitaria di Nitrato nei reflui civili:

$N_{tot} = 12 \frac{gN}{cb.d}$

→ indica il carico inquinante biodegradabile che può essere potenziabile abbattuto dai trattamenti secondari (bio).

Si usa BOD5 = determinato in 5 giorni, e ~ 68% del Totale (decomponibile a 2.3 settimane)
 BOD5 ~ 1.35 + 2.2 ⇒ BOD5 ~ 50% COD

Precari biologici x reflui civili ⇒ Carica del processo (inc x zero de x anera)
 Mondo industrializzato ⇒ transire in carico organico

biodegradabile: $LAC = 60 \frac{gCOD}{cb.d}$ (abbonante equivalente)
 ⇒ Potenziale inquinante, oltre x reflui industriali (1) defunisce & popolazione equivalente)

Proiezione impianti x acque reflue civili: scelta tra

aerobico o anaerobico

carico organico dipende dal carico organico: l'acqua

⇒ anaerobico

b. COD = Chemical Oxygen Demand

Potenziale inquinante per tutta la sostanza organica

Minore: 1. nelle scorie e contatto con diossido di

potassio ($K_2Cr_2O_7$) in presenza di acido solforico a

$T = 150^\circ C$. Alla fine della titolazione di sistema, si

muove il $K_2Cr_2O_7$ residuo

Comprende anche la sostanza organica (Tipo carbonati)

- Poliformi Totali

- Poliformi fecali

- Streptococchi fecali

habitu: Assai di tossicità: acqua impura e neve a
certate con microorganismi e si misura il tempo
perché il 50% della popolazione muoia.

Microorganismi indicatori → Usati, perché presenti in alte
concentrazioni e perché la loro presenza è associata
ai patogeni (depono uova nelle concentrazioni o
mancanza di metodi di misura).

Metodi statistici, si misurano: $\frac{MPN}{CFU}$ (Non Probable
Number) $\frac{MPN}{100 ml acqua}$, 100 ml acqua

LEGATE: TIPO DI inquinante - TRATTAMENTO

1. Grigliatura: Poca voce (decine = 2 mm) Stoccatura =

Inquinazione da solidi di grandi dimensioni (x-pollutanti e + fine)

Solidi grossolani = indesiderabili; intasamento e
ostruzione di pompe

2. Oli e grassi: se di origine dietetica, far parte del BOB.
Trattamento primario = dissolvente (flottazione)

3. Solidi sospesi (> 0,45 μm):

= SVI = Sedimentabili (decanazione fisica)

- Colloidi (< 1-2 μm): Rimovibili solo x flottazione

B

- Sierificazione = x solidi sospesi, ne + costoso

4. Composti volatili = Rendono odore e matrafero

5. BOB:

- Sanghi attivi = bioaerazione, configurazione tipica

- Ferri biologici = bioaerazione, piccola ipotesi, vecchio

- Legumi = rendimenti, deprivati contenuti, uso x
deprivazione x potabilizzazione

6. Refluo ad alto CO2 => Anozero

7. Composti organici, non biodegradabili = soprattutto in

potabilizzazione di acque di falda -> Confermati

Recalcitranti, Carbone Attivo

8. Addolcimento = precipitazione chimica e membrano ionico

9. NH3 -> Strappaggio

= SCELTA PER AERO/ANZERO DEI REFLUI

• Anozero: T = 35°C

Aero: T = 8-22°C -> Tipico di acque reflue

• Anozero -> non muove del tutto il BOB

• Sintesi batterica: concorrenza da parte di questi, fanghi
sono prodotti: Anozero > Anozero

• Bisogno di nutrienti, e + buona in anozero

=> Rimozioni di BOB, N, P

Struttura di impianti moderni = modulare, con t linee in parallelo

PORTATE DI DIMENSIONAMENTO

2. Portata di tempo zero: $(q_{24})_c = \alpha_c \cdot d \cdot p \left[\frac{m^3}{s} \right]$

dove: $\alpha_c = 24$ = coefficiente sulla 24h su base annua

$\alpha_c =$ ACQUA IN INGRESSO ALL'IMPIANTO DI DEPURAZIONE
ACQUA DISTRIBUITA DA RETE DI APPROVVIGIONAMENTO

Coefficiente di apporto in fognaio, notto.

Utenze civili: $\alpha_c = 0,8$ (dovuto a perdite, irrigazione, ...)

$d =$ dotazione urbana media su base annua, volume:

- Piccoli centri abitati: $d = 200 - 250 \frac{m^3}{te \cdot d}$ (dovendo)

- Grandi centri: $d = 500 \frac{m^3}{te \cdot d}$ (x portata non)

$p =$ popolazione servita [AB]

Portate industriali (q_{ind}) in norme ad ena.

c. Portata di punta zero: $(q_{max})_c = k \cdot (q_{24})_c$

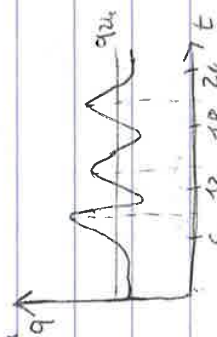
Portata max riferita alle utenze civili

$k = 1,5 - 5 \rightarrow$ Coefficiente di punta,

Tiene conto delle fluttuazioni giornaliere

Il grafico due onde La portata minima, che do- la velocità di deflusso

Portata di calcolo:



$$Q_{calcolo} = 1,2 \div 3 \cdot q_m$$

dove: $q_m = q_{24} = (q_{24})_c + q_{ind}$

S. var.: $1,2 \rightarrow$ piccoli centri abitati

$3 \rightarrow$ grandi centri

$q_m =$ portata media massima dell'impianto, calcolata su base annua

APPLICAZIONE: DIMENSIONAMENTO IMPIANTO

- Portata $> 500 m^3/s$

\Rightarrow Spostare in testa

dell'impianto, di buona

rapporto di flusso. Capita con eventi meteorici intensi.

- Portata $< 500 m^3/s \Rightarrow$ Trattamenti precari

- Portata $< 2,5 \cdot 3 \div 5 Q_m \Rightarrow$ Accurati dopo panni

\Rightarrow Trattamenti sono dimensionati su $2,5 \div 3 Q_m$

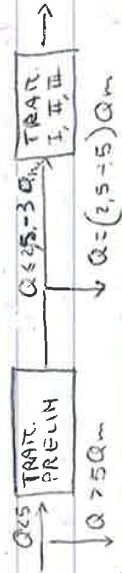
\Rightarrow Sono le portate di esercizio dell'impianto, udari

media vicini alle Q calcolate

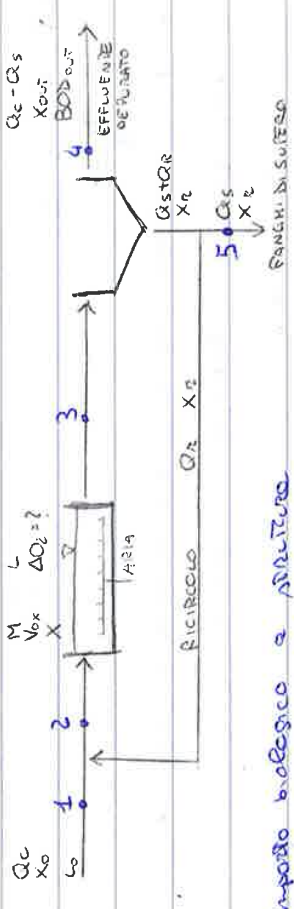
Non si può dimensionare tutto su $5 Q_m$ perché (l'irregolarità)

(traie, preliminar) non sotto media rispetto alle

fluttuazioni di portata e concentrazione



COMPARTO BIO: FORMULARIO



Comparto biologico a struttura classica (fanghi attivi)

Fattori importanti: aerazione e riciclaggio (per il consumo di E)
 Primo caso = bilancio delle portate nei 5 punti segnati:

1. $Q_c = 30 \text{ m}^3/\text{s}$
2. $Q_c + Q_r$
3. $Q_c + Q_r$
4. $Q_{out} = Q_c - Q_s + Q_r - Q_s$
5. Q_s

PROCEDIMENTO DI CALCOLO (PER ORA SOLO PER BOD)

d) Determino M:

$$M = Q_{calc} \cdot \frac{L_0 - L}{V_T}$$

dove: $V_T = V_{20} \cdot \frac{L_0 - L}{K_L + L} \cdot \theta^{T-20}$

quelli valori ci trova da tabella:

$$K_L \approx K_S = \text{cost di saturazione del BOD}$$

$$\theta = 1,03 \quad (\text{Tab. P.2})$$

$$V_{20} = 40 \quad (\text{Tab. 9.1})$$

$C_v = c_f \cdot X \left[\frac{K_1 \cdot 2000 \cdot d}{m^3 \cdot d} \right] = \text{Carico volumetrico}$

$\theta = \frac{M}{\Delta H} [d^{-1}] = \left[\frac{K_{SS} \cdot d}{K_{SS} \cdot d} \right] = \text{ERO del fango (SRT)}$

$Q_r = \text{portata riciccolata}$

$R = \frac{Q_r}{Q} = \text{Rapporto di riciclaggio}$

$AO_2 = a \cdot Q \cdot (L_0 - L) + b \cdot V_0 \cdot X$

dove: $Q = Q_{calc}$

$L_0 = [BOD] \text{ in ingresso}$

$L = [BOD] \text{ in uscita, e' pieno per al fine di legge}$

$a = 0,5 \frac{K_{902}}{K_{902} \cdot \text{decadimento}} = \text{coeff di respiraz attiva}$

$b = 0,1 \frac{K_{902}}{K_{902} \cdot d} = \text{coeff di respiraz endogene}$

$\hookrightarrow L_0 \text{ si puo' usare riferito agli SSV: } \frac{K_{902}}{SS} = 0,7 \Rightarrow b = 0,13 \div 0,15 \frac{K_{902}}{K_{902} \cdot d}$

$Q_s = \text{portata dei fanghi di scarto}$

Z

CONVERSIONI PER GAS

- $Nm^3 \rightarrow m^3 \Rightarrow \left(\frac{273+T}{273} \right) Nm^3$
- ~~CONVERSIONI STANDARD~~
- Volume molare: $V_m = \frac{V}{n} = \frac{22,414}{1} = 22,414 \frac{L}{mol} = 22,414 \frac{Nm^3}{Nm^3}$

Nelle reattori si distinguono estate (inverno, parte Co-T) e un aspetto molto critico (variazioni fra 40°C).
 Se si vuole mettere nitro in impianto e farla attivarne come quello visto: ATENA struttura, cambio IR

dimensionato:

- Serve T biomassa, sia Cox che Max (nono 2 di esse)
- Serve aereaz + nitro → ↑ Vmax e ↑ consumo x aereazione.
- Le due mome non sono separabili, agiscono in temperatura.

Calcolo de frazione di biomassa nitrificante:

$$f = \frac{(\Delta M_v)_N}{(\Delta M_v)_N + (\Delta M_v)_C}$$

dove $\Delta M_v =$ fango di numero della biomassa

Quantità di fango = di biomassa nitrificante:

$$(M_v)_N = f \cdot M_{Ter} = \frac{Q_c [TKN_0 - TKN - 0,05 \cdot (L_0 - L)]}{V_{NT}}$$

dove: $TKN_0 = [N_{Ter}]$ in ingresso

$TKN = [N_{Ter}]$ in uscita, posto per ai limiti di legge.

$0,05(L_0 - L) =$ parte di N inerte contenuta

alla reazione del C (5%)

Sedimentazione primaria: $h = 2 \div 3,5$ m
 Sed 2° e fido

Percentuale di recupero del fango:

$$3\% \text{ seico} = 30 \frac{KgSS}{m^3} = \frac{3 \cdot 1955}{100 \cdot 1000} = 0,0591$$

