



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1894A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Castellana Carlo

MATERIA: Dinamica degli inquinanti - Prof. Tiraferri

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.**

Parte 1

Environmental Fate and Transport of Contaminants

Alberto Tiraferri

Part 0: Introduction

1

general information

- instructors:
Prof. Giuseppe Genon (20 hours)
Prof. Alberto Tiraferri (60 hours)
- office hours: by appointment
- phone extension: 7628
- email: alberto.tiraferri@polito.it

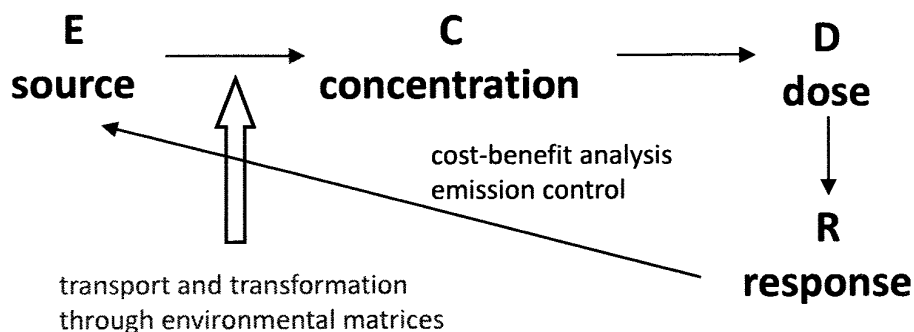
1

texts (not mandatory)

- **general:**
 - Chemical fate and transport in the environment, 2nd Edition, by Hemond H.F. and Fechner-Levy E.J., Academic Press
 - Environmental modeling (Fate and transport of pollutants in water, air, and soil), 1996, by Schnoor J.L., Wiley
- **reactors:**
 - Water quality engineering: physical/chemical treatment processes, (2013), by Benjamin M.; Lawler, D., Wiley
 - Chemical reaction engineering, 3rd Edition (1999), Levenspiel O., Wiley
- **atmosphere:**
 - Atmospheric chemistry and physics, 2nd Edition (2006), by Seinfeld J.H. and Pandis S.N., Wiley
 - Applied contaminant transport modeling, 2nd Edition (2002), by Zheng C. and Bennett G.D., Wiley
- **subsoil and aquifers:**
 - Modeling groundwater flow and contaminant transport, (2010), by Bear J. and Cheng A.H.-D., Springer
 - Contaminant geochemistry: interactions and transport in the subsurface environment, 2nd Edition (2014), by Berkowitz B., Dror I. and Yaron B., Springer

5

we are interested in how
contaminants spread and transform



6

Perbe 2

1

Environmental Fate and Transport of Contaminants

Alberto Tiraferri

Part 1: Reactors

1

approximating natural environments with reactors

- most natural and engineered systems in which reactions occur have a continuous flow of fluid through them, and we can call these systems "reactors".
- extent of mixing in continuous flow reactors spans a spectrum: extremes are commonly called ideal cases, and the range between the two ideal cases defines non-ideal flow.
- a useful way of considering the hydraulic characteristics (or flow regime) of a continuous flow reactor is to describe the residence time distributions (RTDs).

Reattori vengono modellizzati con RTD: distribuzione dei tempi di residenza del fluido nel reattore.

2

age distribution, E

- ^{velocità} rate at which the molecules come out of the reactor can be found as dN/dt
- integral of this cumulative function yields N_{∞} . (N_{∞} e' il numero totale di molecole uscite)
- normalized rate is called the exit age distribution of the system (standard probability density function):

\downarrow
indica come le frazioni molecolari crescono nel tempo

$$E(t) = \frac{dN/dt}{N_{\infty}}$$

- fraction of all molecules that exit the reactor during dt : $E(t)dt = \frac{dN}{N_{\infty}}$ *(frazione) quantità di molecole che escono rispetto al totale nel tempo dt*
- fraction of the fluid that has residence time between t and $t+dt$:

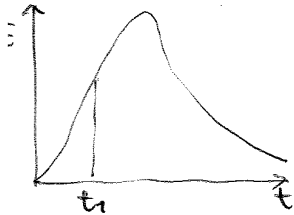
frazione di molecole che escono in un tempo finito

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t) dt$$

- note that $\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$

come si vede da grafico di $E(t)$, ad un tempo ∞ tutte le molecole sono uscite dal reattore, dunque $\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$. la frazione più giovane di t_1 è data da $\int_0^{t_1} E(t) dt$, la frazione più vecchia da $\int_{t_1}^{\infty} E(t) dt = 1 - \int_0^{t_1} E(t) dt$

$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$

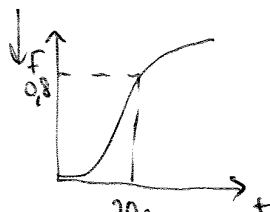


cumulative age distribution, F

- fraction of the fluid with residence time less than or equal to a given value

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad \underline{\underline{0 < F < 1}}$$

- three interpretations:
 1. anticipated cumulative residence time distribution of the influent water molecules that enter the reactor
 2. cumulative residence time distribution of the molecules in the effluent
 3. cumulative probability function: the probability that a molecule will stay in a reactor less than time t



significa che e' 80% delle molecole che sono uscite dal reattore.

la come si misura e' RTD?

si eseguono prova di trascinamento. Un buon trascinamento deve essere facilmente
illustabile, non reattivo, non abrasivo, deve penetrare proprietà fisica simili
a quelle del fluido (cioè deve avere lo stesso comportamento del fluido in
in e' immerso). La prova di trascinamento si esegue iniettando una certa massa
di trascinamento nel fluido: si aggrava al reattore e misurando la concentrazione
in uscita dal reattore.

La prova viene eseguita in due modi: con impulso ed impulso o a gradino.
L'iniezione ed impulso e' descritta matematicamente con un delta di Dirac
viene elaborata istantaneamente tutta la massa di trascinamento. L'impulso
deve avvenire in un tempo molto breve a confronto con il tempo di
ritardo medio del trascinamento.

La prova a gradino consiste nell'iniettare nel reattore una quantità
costante di trascinamento da un certo istante in poi. Questo non e' benale
eseguito: cioè osservare una certa quantità costante nel tempo. Viene e'
ricevuto un grande quantitativo di trascinamento (po' comporta problema
economico).

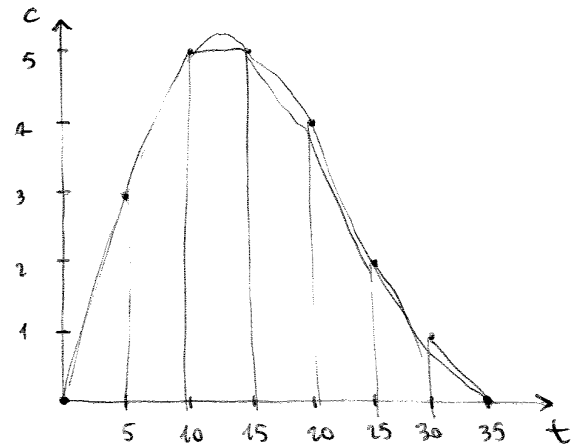
Nelle slide 6 e 7 vengono riportati i grafici caratteristici delle prove.

Esempio:

Prova di tracciatura di polce lipit.

e concentrazioni in uscita da un reattore sono riportate in tabella.

Time (min)	Tracer Output conc. (g/l)
0	0
5	3
10	5
15	5
20	4
25	2
30	1
35	0



$$E = \frac{c_i}{\sum_j \left(\frac{c(t_j) + c(t_{j-1})}{2} \right) (t_j - t_{j-1})}$$

(base superiore + base inferiore) / 2
altezza trapetio

area sotto la curva calcolata con metodo dei trapezi (senza gli trapezi)

trapezi possono essere al limite dei triangoli o rettangoli.

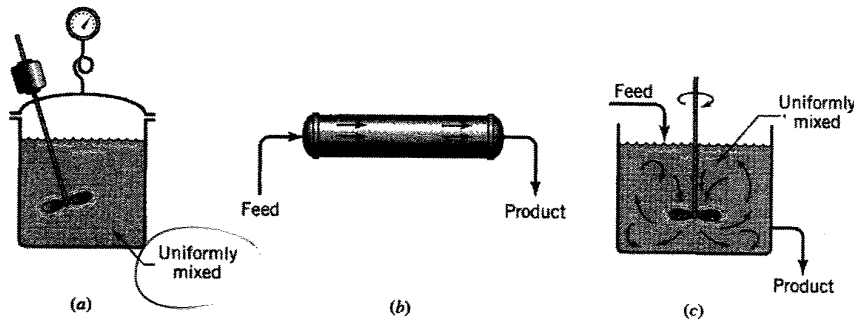
$$F = \sum \left(\frac{E(t_j) + E(t_{j-1})}{2} \right) (t_j - t_{j-1}) \quad \text{sempre con metodo trapezi.}$$

Da usare dopo slide 7 parte 1.

RT: completa miscelazione nella direzione L al vuoto e completa immiscelazione nella direzione del vuoto. Le caratteristiche variano nello spazio e non nel tempo. Il tempo di residenza e' lo stesso x tutte le particelle - fronte scivola.

ideal reactors

2



- **batch reactor:** reactants charged into a container, well mixed, and left to react: unsteady-state operation where composition changes with time; however, at any instant the composition throughout the reactor is uniform.
- **plug flow (PFR):** flow of fluid through the reactor is orderly, with no element of fluid overtaking or mixing with any other element ahead or behind, no mixing or diffusion along the flow path; residence time in the reactor to be the same for all elements of fluid.
- **mixed reactor (CFSTR):** contents are well stirred and uniform throughout; exit stream same composition as the fluid within the reactor. Al tempo 0+dt si ha perdita di informazione del fluido in ingresso.

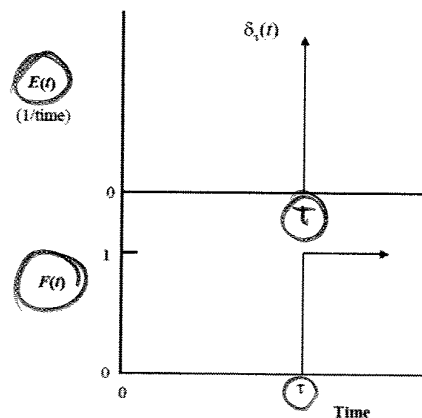
Parliamo di reattori e traccianti!!

↓
per fare un reattore

flow of a PFR *ness input*

$$\bar{t} = \tau$$

- all tracer comes out together after a time equal to the hydraulic residence time, τ
- output of the reactor contains the entire mass at τ and contains no tracer at all other times
- mass of tracer in the output is



$$M_{in} \delta_{\tau}(t)$$

$$F(t)_{PFR} = H_{\tau}(t) \quad E(t)_{PFR} = \delta_{\tau}(t)$$

la differenza: $\tau = \frac{V}{Q}$

↓
funzione segno

↓
funzione di Dirac.

Calcoliamo l'espressione di $E(t)$ e $F(t)$:

Dal bilancio si ottiene:

$$0 - Q_c(t) = V \frac{dc_p(t)}{dt}$$

separando e integrando:

$$\frac{dc_p(t)}{c_p} = -\frac{Q}{V} dt \Rightarrow \frac{dc_p(t)}{c} = -\frac{1}{\tau} dt \Rightarrow \int_{c_0}^{c_p(t)} \frac{dc_p}{c} = \int_0^t -\frac{1}{\tau} dt \Rightarrow \ln \frac{c_p}{c_0} = -\frac{t}{\tau}$$

$$\Rightarrow \frac{c_p}{c_0} = e^{-t/\tau} \Rightarrow c_p = c_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t) dt} = \frac{c_0 e^{-t/\tau}}{\int_0^\infty c_0 e^{-t/\tau} dt} = \frac{c_0 e^{-t/\tau}}{c_0 \int_0^\infty e^{-t/\tau} dt} = \frac{e^{-t/\tau}}{(-\tau) \left[e^{-t/\tau} \right]_0^\infty} =$$

$$= \frac{e^{-t/\tau}}{(-\tau)(0-1)} = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}$$

per $F(t)$:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = \int_0^t \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} dt = -\int_0^t \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} dt = -\left[e^{-t/\tau} \right]_0^t = -e^{-t/\tau} + 1 =$$

$$= 1 - e^{-t/\tau}$$

Dalla relazione (1) si ottiene che per $t = \tau$ il valore di $c_p/c_0 = 1/e = 0,37$, e valore della concentrazione nel reattore è il 37% di quella iniziale (c_0).

Per $t = 3\tau$ si ha che il valore $c_p/c_0 = 1/e^3 = 0,05$, la conc. presente dopo 3τ è il 5% di quella iniziale.

Per ottenere $c_p = 0$ bisogna aspettare un tempo infinito.

Svolgimento:

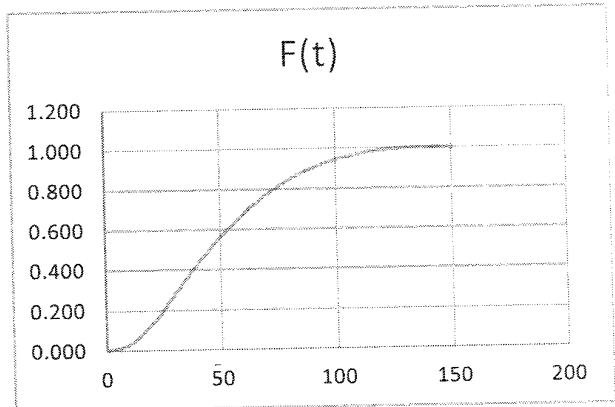
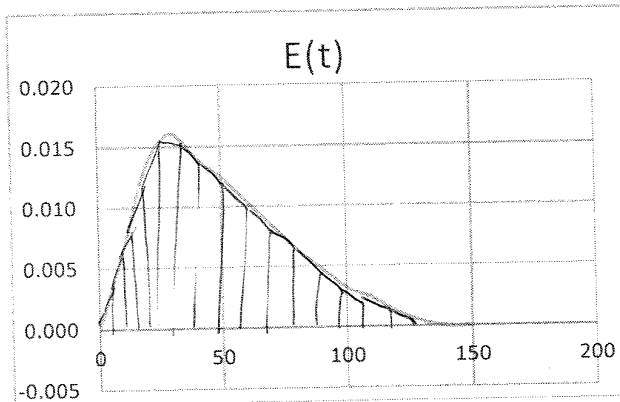
*ore superiori
superiori*
↓

t (min)	c (mg/l)	$c_{ave}\Delta t$ (mg*min/l)	E(t) (1/min)	$E_{ave}(t)\Delta t$	F(t)	$t_{ave}E_{ave}\Delta t$ (min)	$t_{ave}^2E_{ave}\Delta t$ (min ²)
0	0	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	16	80	0.006	0.032	0.032	0.161	0.803
20	34	250	0.014	0.100	0.133	1.506	22.590
30	40	370	0.016	0.149	0.281	3.715	92.871
40	35	375	0.014	0.151	0.432	5.271	184.488
50	31	330	0.012	0.133	0.564	5.964	268.373
60	26	285	0.010	0.114	0.679	6.295	346.235
70	21	235	0.008	0.094	0.773	6.135	398.745
80	16	185	0.006	0.074	0.847	5.572	417.922
90	12	140	0.005	0.056	0.904	4.779	406.225
100	8	100	0.003	0.040	0.944	3.815	362.450
110	6	70	0.002	0.028	0.972	2.952	309.940
120	3	45	0.001	0.018	0.990	2.078	239.006
130	1	20	0.000	0.008	0.998	1.004	125.502
140	0	5	0.000	0.002	1.000	0.271	36.596
150	0	0	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000
Somme		2490		1.000		49.518	3211.747

varianza $759.708 \text{ (min}^2\text{)}$
 τ 60 (min)

↑
ore complessive

$$\bar{t} = \sum \left(\frac{E(t_j) + E(t_{j-1})}{2} \right) \cdot (t_j - t_{j-1}) \cdot \frac{t_j + t_{j-1}}{2}$$



Equazioni problema:

$$E(t) = \frac{c_p(t)}{\sum \left(\frac{c(t_j) + c(t_{j-1})}{2} \right) \cdot (t_j - t_{j-1})}$$

$$c_{ave} = \frac{c(t_j) + c(t_{j-1})}{2}$$

dove

$$\Delta t = t_j - t_{j-1}$$

flow of a CFTSR: step input

$$V \frac{dc_s(t)}{dt} = \underbrace{Qc_m}_{\text{in}} - \underbrace{Qc_s(t)}_{\text{out}} \Rightarrow \int_{c_s(0)}^{c_s(t)} \frac{dc_s(t)}{c_m - c_s(t)} = \frac{1}{\tau} \int_0^t dt$$

- initial condition $c_s(0) = 0$

$$E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \quad \text{uguali a prese input!!}$$

the result is the same as that obtained from the pulse input, as it must be

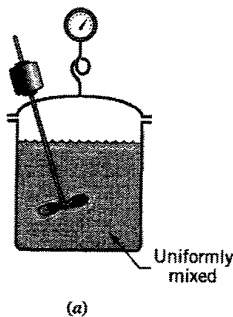
45

Il reattore CFTSR si comporta allo stesso modo e prescindendo dalle modalità di immissione.

Consideriamo le cinetiche di reazione:

extent of reaction: ideal batch reactor

3

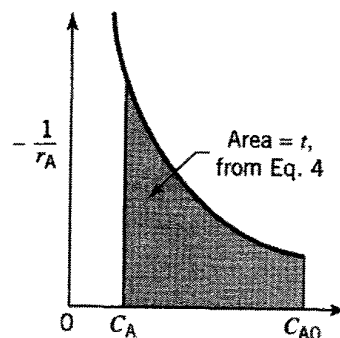


or

$$\overset{=0}{\text{input}} = \overset{=0}{\text{output}} + \text{disappearance} + \text{accumulation}$$

$$+ \left(\begin{array}{l} \text{rate of loss of reactant A} \\ \text{within reactor due to} \\ \text{chemical reaction} \end{array} \right) = - \left(\begin{array}{l} \text{rate of accumulation} \\ \text{of reactant A} \\ \text{within the reactor} \end{array} \right)$$

$$(-r_A)V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \rightarrow t = - \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{-r_A}$$



cinetica di ordine zero $\tau_A = \frac{c_{A0}}{-r_A} \quad c_A = 0$
 cinetica di ordine uno $\tau_A = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} \quad c_A = k\tau$
 cinetica di ordine n $\tau_A = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{1-n} \right) \left(\frac{c_{A0}^{1-n}}{c_A^{1-n}} - 1 \right) \quad c_A = k\tau^{1/n}$

Batch:

scampere = - cumulo.

$$-r_A V = -\frac{dN_A}{dt} = -N_{A0} \frac{d(1-x_A)}{dt} = -N_{A0} \frac{d\left(1 - 1 + \frac{C_A}{C_{A0}}\right)}{dt} =$$

$$= -\frac{N_{A0}}{C_{A0}} \frac{dC_A}{dt}$$

$$-r_A V = \frac{N_{A0}}{C_{A0}} \frac{dC_A}{dt} \rightarrow dt = \frac{dC_A}{-r_A} \rightarrow \int dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{r_A}$$

τ è dunque una grandezza macroscopica e dipende solo da V e Q e rappresenta il tempo necessario per trattare un'unità di volume del reattore. Il tempo vero di residenza del miscelato nel reattore dipende dalle condizioni in cui il reattore opera, cioè dalle condizioni con cui avviene l'esperienza del miscelato.

Dunque non è detto che $\tau = \bar{t}$.

Per esempio, se il volume delle molecole nei reattori escludono i vuoti, quindi $\bar{t} = \tau$, nei reattori reali accade che $\tau \neq \bar{t}$.

vedi esercizio successivo (30/9/2015).

slide 16: reattore batch

Definiamo conversione di reazione del reagente A:

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

dove C_A è la conc. del reagente A ancora presente nel reattore e C_{A0} è la conc. iniziale nel reattore.

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{dC_A}{dt C_{A0}} \quad \text{velocità di conversione}$$

N_A è il numero di moli che si trasformano.

Il bilancio di massa del reattore batch (il reattore batch non è mai in stato stazionario in quanto): n'è accumulato:

$$\overset{0}{\text{input}} - \overset{0}{\text{output}} = \text{scoperta} + \text{accumulo}$$

$$(-r_A) V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (1)$$

$$\tau_A = \left[\frac{\text{moli}}{\text{time} \cdot \text{volume of fluid}} \right]$$

↓ velocità di reazione ↓ velocità di conversione oppure

vedi foglio

$$-r_A V = \frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1-X_A)]}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1-1+\frac{C_A}{C_{A0}})]}{dt} = \frac{dC_A V}{dt}$$

$$-r_A V = \frac{dC_A}{dt} V \Rightarrow dt = \frac{dC_A}{-r_A} \Rightarrow t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}$$

oppure in termini di X_A si ricava dalla (1):

$$-r_A = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dX_A}{dt} \Rightarrow -r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \Rightarrow t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Il tempo necessario per fare in modo di giungere ad una certa conversione richiesta di A o ad una certa concentrazione richiesta di A è per all'ora ottenere dalla curva nel grafico $(-1/r_A, C_A)$.

ideal plug flow at steady state or batch.

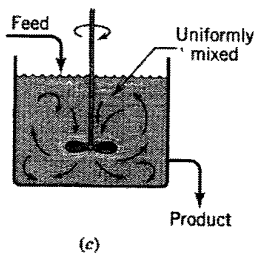
Reaction Order, n ($r = -k_n c^n$)	c_{out}	$\frac{c_{out}}{c_{in}}$	τ_{PFR}
0	$c_{in} - k_0 \tau$	$1 - \frac{k_0 \tau}{c_{in}}$	$\frac{1}{k_0} (c_{in} - c_{out})$
1	$c_{in} \exp(-k_1 \tau)$	$\exp(-k_1 \tau)$	$\frac{1}{k_1} \ln \frac{c_{in}}{c_{out}}$
2	$\frac{c_{in}}{1 + k_2 \tau c_{in}}$	$\frac{1}{1 + k_2 \tau c_{in}}$	$\frac{1}{k_2 c_{in}} \left(\frac{c_{in}}{c_{out}} - 1 \right)$
Any $n \neq 1^a$	$[(n-1)k_n \tau + c_{in}^{1-n}]^{1/(1-n)}$	$(1 + (n-1)k_n \tau c_{in}^{n-1})^{1/(1-n)}$	$\frac{1}{(n-1)k_n c_{in}^{n-1}} \left[\left(\frac{c_{in}}{c_{out}} \right)^{n-1} - 1 \right]$

^aThe expressions shown for c_{out} and c_{out}/c_{in} are valid for any τ if $n > 1$. If $n < 1$, they are valid only up to $\tau = c_{in}^{1-n}/((1-n)k_n)$, at which τ the computed c_{out} is zero. In reality, for reactions with apparent n values < 1 , n increases and approaches a value of 1 as the reactant concentration approaches zero. Source: Levenspiel (1999).

Formule ottenute sostituendo la equazione di cinetica ($r_A = k c^n$) dei diversi ordini n nell'equazione del tempo di reazione.

19

ideal CFSTR at steady state



input = output + disappearance by reaction + accumulation = 0

input output
 $F_{A0} - F_A(1 - X_A)$

$F_{A0} X_A = (-r_A)V$

input of A, moles/time = $F_{A0}(1 - X_{A0}) = F_{A0}$

output of A, moles/time = $F_A = F_{A0}(1 - X_A)$

disappearance of A by reaction, moles/time = $(-r_A)V = \left(\frac{\text{moles A reacting}}{(\text{time})(\text{volume of fluid})} \right) (\text{volume of reactor})$

$$F_{A0} X_A = (-r_A)V \Rightarrow \frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A C_{A0}} \Rightarrow \frac{V C_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A}$$

20

comparison between PFR and CFSTR

	Plug Flow or Batch	Mixed Flow
$n = 0$ $-r_A = k$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$ (20)	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$
$n = 1$ $-r_A = kC_A$	$k\tau = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1 - X_A}$ (3.12)	$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A}$ (14a)
$n = 2$ $-r_A = kC_A^2$	$k\tau C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A}$ (3.16)	$k\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_A^2} = \frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)^2}$ (15)
any n $-r_A = kC_A^n$	$(n - 1)C_{A0}^{n-1}k\tau = \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{1-n} - 1 = (1 - X_A)^{1-n} - 1$ (3.29)	$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = \frac{X_A}{C_{A0}^n(1 - X_A)^n}$
$n = 1$ $A \xrightarrow{R} R$ $C_{R0} = 0$	$k_1\tau = \left(1 - \frac{C_{Ac}}{C_{A0}}\right) \ln \left(\frac{C_{A0} - C_{Ac}}{C_A - C_{Ac}}\right) = X_{Ac} \ln \left(\frac{X_{Ac}}{X_{Ac} - X_A}\right)$	$k_1\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)(C_{A0} - C_{Ac})}{C_{A0}(C_A - C_{Ac})} = \frac{X_A X_{Ac}}{X_{Ac} - X_A}$
General rate	$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$ (19)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_{Af}} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_{Af}}$ (13)

23

comparison between CFSTR and PFR

cinetica

Removal efficiency, η	$\frac{c_{in}}{c_{out}}$	$\frac{\tau_{CFSTR}}{\tau_{PFR}}$		
		$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
General expression:	$\frac{1}{1 - \eta}$	1	$\frac{(c_{in}/c_{out}) - 1}{\ln(c_{in}/c_{out})}$	$\frac{c_{in}}{c_{out}}$
0.80	5	1	2.49	5
0.90	10	1	3.91	10
0.95	20	1	6.34	20
0.99	100	1	21.5	100

by eliminating the mixing (i.e., by using a PFR instead of a CFSTR), we could dramatically decrease the time required to achieve the treatment objective

Eliminando l'ammontare dell'ordine di cinetica, il CFSTR ci mette sempre più tempo per raggiungere la stessa prestazione di un PFR all'ammontare dell'efficienza di rimozione richiesta.

24

Esercizio 5/10/2015

example

(Levenspiel, chapter 5, problems 25 and 26)

The aqueous decomposition of A is studied in an experimental mixed flow reactor. The results in Table P5.25 are obtained in steady-state runs. To obtain 75% conversion of reactant in a feed, $C_{A0} = 0.8$ mol/liter, what holding time is needed in a plug flow reactor?

Table P5.25

Concentration of A, mol/liter		Holding Time, sec
In Feed	In Exit Stream	
2.00	0.65	300
2.00	0.92	240
2.00	1.00	250
1.00	0.56	110
1.00	0.37	360
0.48	0.42	24
0.48	0.28	200
0.48	0.20	560

Non conosciamo l'ordine della cinetica, non possiamo ricavare k e t dalle formule.
 Abbiamo ricavato il grafico !!!

Repeat the previous problem but for a mixed flow reactor.

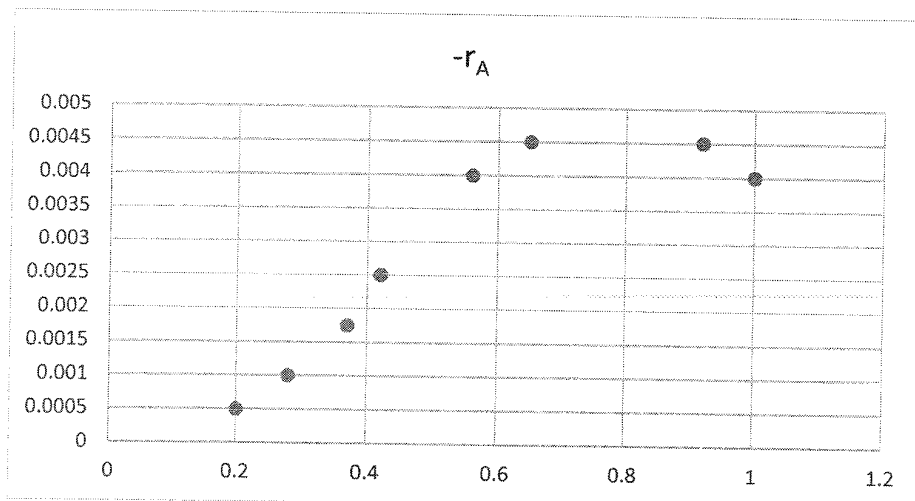
Svolgimento:

C_{A0} (mol/l)	C_{AF} (mol/l)	t (s)	neg $1/r_A$ (l s/mol)	neg r_A (mol/s l)
2	0.65	300	222.22	0.0045
2	0.92	240	222.22	0.0045
2	1	250	250.00	0.004
1	0.56	110	250.00	0.004
1	0.37	360	571.43	0.00175
0.48	0.42	24	400.00	0.0025
0.48	0.28	200	1000.00	0.001
0.48	0.2	560	2000.00	0.0005

Ci calcoliamo $-1/r_A$ per la prova in CSTR con la seguente formula:

$$t = \frac{C_{A0} - C_{AF}}{-r_A} \rightarrow -\frac{1}{r_A} = \frac{t}{C_{A0} - C_{AF}}$$

Disegniamo il grafico $-r_A, C_{AF}$



Potremmo ricavare il tempo necessario alla conversione del 75% dalle equazioni in slide 22 se riuscissimo a capire quale fosse la cinetica del fenomeno dal grafico appena disegnato. In questo modo basterebbe ricavare il tempo imponendo nella formula corrispondente alla cinetica ricavata la C_{out} pari a $1-0.75 \cdot C_{in} = 1-0.75 \cdot 0.8 = 0.2$.

In realtà non riusciamo a dire l'ordine della cinetica in quanto potremmo approssimare con una cinetica di ordine 1 solo i primi punti del grafico.

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$(X_A - 1) \cdot C_{A0} = -C_A$$

↓

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A) = 0.8 \cdot (1 - 0.75) = 0.2$$

Esempio n.2 6.10.2015

example

Disinfection of *E. coli* bacteria by chlorine takes place in a completely mixed clear well. A flow rate of 500 m³/hr is being treated, with a detention time of 60 minutes. Assume that the disinfection follows a first order degradation reaction with k of 3.3 1/min.

- what is the disinfection efficiency of the clear well (the percent of killing of pathogens or conversion)?
- the flow rate is increased to 1000 m³/hr and the chlorine application is adjusted so that the rate constant remains at 3.3 1/min. What is the new disinfection efficiency when a steady state is reached?
- how long after the flow increase occurs will the concentration of coliforms in the treated water reach 99.0% of the new steady state (within 1.0% of the new steady state value)? (Note: the steady state value of the concentration is the concentration that is established after a very long time, in theory after an infinite time).

Mention all assumptions you have made.

6 October 2015

Alberto Tiraferri – Reactors

32

Esempio n.3 6.10.2015

example

A pollutant has been spilled during a transfer operation and is slowly migrating through the soil toward a nearby stream. The flow rate toward the stream is 15 L/h, and the time of travel from the point of the spill to the stream is 1 day. The concentration of pollutant in the spilled water was 50 mg/L.

- The pollutant decays at a rate given by the expression:
 $r = -(0.3 \text{ mg L}^{-1}\text{hr}^{-1}) - (0.02 \text{ c/hr})$, where c is the concentration in mg/L. Assuming that the flow from the point of the spill to the stream can be modeled as plug flow, determine the pollutant's concentration at the point where the spill enters the stream.
- A sample of the spill was collected immediately after the spill occurred and taken to a laboratory for analysis. In one batch test, the solution was put into a well-mixed beaker for one day and then analyzed. Would you expect the pollutant concentration in the beaker at the end of one day to be more, less, or the same as that entering the stream? Explain in one or two sentences.

6 October 2015

Alberto Tiraferri – Reactors

33

$$\frac{6}{0,5 C_{AO}} = \frac{C_{AO}}{C_{AP}^{n^2}} - \frac{1}{C_{AP}^n}$$

$$6 = 0,5 \frac{C_{AO}^2}{C_{AP}^{n^2}} - 0,5 \frac{C_{AO}}{C_{AP}^n}$$

sostituendo l'incognita $x = \frac{C_{AO}}{C_{AP}^n}$, si ha :

$$6 = 0,5x^2 - 0,5x$$

quindi :

$$0,5x^2 - 0,5x - 6 = 0$$

cioè :

$$x^2 - x - 12 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 48}}{2} = \begin{cases} 4 \\ \text{non ha senso} \end{cases}$$

dunque :

$$\frac{C_{AO}}{C_{AP}^n} = 4$$

la conversione è :

$$x = 1 - \frac{C_{AP}^n}{C_{AO}} = 1 - \frac{1}{4} = 0,75$$

la conversione è pari al 75%.

Aumentando il valore del reattore si ottiene una conversione maggiore. Però aumentando 6 volte il volume la conversione aumenta di 1,5 volte! Maltra il tempo aumenta 6 volte!

Si spende molto di più, ci vuole molto più tempo e la conversione non aumenta tantissimo!

Esercizio n. 3 6.10.2015

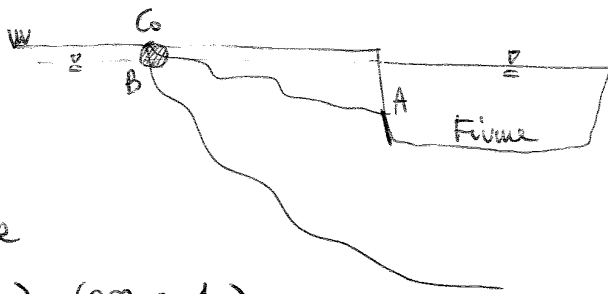
a)

$$Q = 15 \text{ l/h}$$

$$t = 24 \text{ h} = \tau$$

$$C_0 = 50 \text{ mg/l}$$

$$\tau = - \left(0,3 \frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{h}} \right) - \left(0,02 \text{ c} \frac{1}{\text{h}} \right)$$



Determinare la concentrazione di inquinante nel punto in cui questo entra nel fiume (punto A).

La cinetica di degradazione dell'inquinante è del tipo $\tau = a + kc$, non è una cinetica per cui possiamo risolvere e delle formule di concentrazione. Possiamo modellare il sistema come un'immissione ad ingresso in un reattore PFR. In realtà bisognerebbe considerare anche la dispersione poiché il flusso avviene in mezzo poroso, ma non l'abbiamo nei dati, quindi consideriamo il sistema come un PFR ideale in stato stazionario. Dunque ricorriamo alla formula generale:

$$\tau = - \int_{C_0}^C \frac{dc}{-\tau} = \int_{C_0=50}^C \frac{dc}{0,3+0,02c} = \left[-50 \ln(0,3+0,02c) \right]_{50}^C = -50 \ln 1,3 - 50 \ln(0,3+0,02C)$$

$$= -13,118 - 50 \ln(0,3+0,02C)$$

si ricava che $C = 25,2 \text{ mg/l}$

b) Si vede disegno nel punto B.

Poiché si trascura la dispersione, la concentrazione nel batch e PFR sono la stessa poiché l'equazione è la stessa. Se considerassimo la dispersione, questa sarebbe di gran lunga maggiore in un CSTR rispetto a quella presente nel CSTR e la concentrazione nel CSTR sarebbe minore di quella presente in un sistema PFR.

Slide 1, 2, 3:

Ci sono diversi modi per approssimare i vettori reali.

Considerando l'output si figura si nota che nessun modello di vettore ideale into finora può rappresentare il vettore che genera un tale output e modellare un vettore ideale da un punto di vista matematico bisogna eseguire il seguente ragionamento.

Consideriamo un intervallo Δt dell'output concentrato in tale intervallo fanno scendo delle molecole dal vettore. Tali molecole erano entrate nel vettore nell'intervallo $\Delta t'$ (area di input concentrato). Tali molecole sono uscite nel vettore un tempo pari a $t - (t - t')$ cioè t' .

Tale discorso può essere ripetuto per tutti gli intervalli $\Delta t'$ e Δt della curva di input e output.

Analisi consideriamo quello che è scritto in slide 2.

Automaticamente questo si scrive come in slide 3 e 4.

slide 6

Vediamo da dove deriva l'equazione ipertata.
 Dal bilancio di massa di un AFR ideale:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-\tau_A) dV$$

$$-dF_A = \frac{dc}{dt} dV \quad 1) \tau_A = \frac{dc}{dt}$$

dove F [M/T] quindi $F = Q \cdot c$ 2)

$$- \frac{d(Qc)}{dV} = \frac{dc}{dt}$$

dove $dV = A dx$ 3) con $A =$ area trasversale e x abscissa del reattore

$$- \frac{Q}{A} \frac{dc}{dx} = \frac{dc}{dt}$$

$$- v \frac{dc}{dx} = \frac{dc}{dt}$$

sono derivate parziali in quanto deriviamo rispetto a x e t .

A bolle flume ideali ^{di convezione} approssimiamo un percorso libero per descrivere C_{av} :

la dispersione e la diffusione viscosa in D :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -v \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

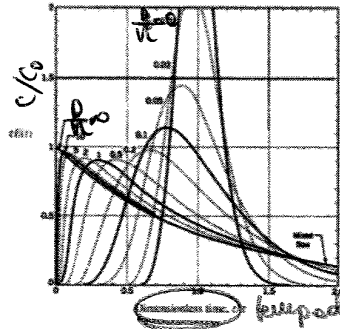
dal punto di vista lagrangiano, muovendosi con velocità v della molecola non ci accorgiamo del moto convettivo:

$$\frac{\partial c(x^*,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x^*,t)}{\partial x^{*2}} \quad x^* = x - vt$$

ideale
delta di Brinc per PFR ($\tau_e \frac{D}{vL} = 0$).

one solution

Non semplice
rispetto al tempo
(ordine diversi
rispetto a t).



$cE(t)$ equals the ratio c/c_0 for a pulse input tracer test, and hence can be thought of as a nondimensionalized concentration exiting the reactor.

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

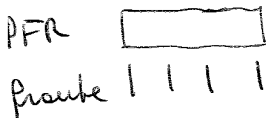
10

- for any fixed value of x , If, the variable measured is the tracer concentration as a function of time, the tracer profile is skewed, with the tracer concentration increasing more rapidly at early times than it decreases at later times

Libertà nel percorso libero adimensionalizzato.

meaning of the dispersion number

- larger the dispersion number, the sooner a tracer can be detected downstream of its injection point, and the longer it takes for the total mass of tracer injected to be completely flushed out of the system
- in the limit of extremely large dispersion, the system behaves very much like a CFSTR
- a true PFR has zero dispersion, a CFSTR has infinite dispersion, and in the PFR-with-dispersion model, nonideal reactors can be characterized by various, intermediate amounts of dispersion



$\frac{D}{uL} \rightarrow 0$ negligible dispersion, hence plug flow

$\frac{D}{uL} \rightarrow \infty$ large dispersion, hence mixed flow

PFR ideale (più conversione che dispersione)

CFSTR ideale (più dispersione che conversione)

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

11

u mette a questi due casi estremi ci sono fatti i reattori reali.

modeling dispersion number

approach used to estimate the dispersion number that characterizes a reactor's hydraulics relies on matching the normalized variance of the RTD based on experimental (i.e., tracer) data with the normalized variance based on model calculations, where the normalized variance, defined as the ratio of the variance to the square of the mean residence time

PFR + dispersion, closed boundaries:

$$\frac{\sigma_{RTD,exp}^2}{\bar{t}^2} = \sigma_{RTD,PFR+disp,model,closed}^2$$

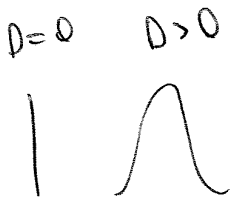
PFR + dispersion, open boundaries:

$$\left(1 + 2 \frac{D}{vL}\right)^2 \frac{\sigma_{RTD,exp}^2}{\bar{t}^2} = \sigma_{RTD,PFR+disp,model,open}^2$$

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

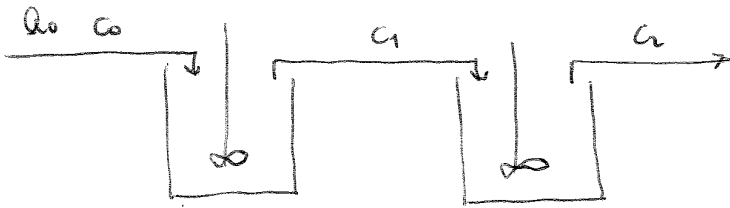
12



Maggiore è D , più larga sarà la curva sempre per quantificare la dispersione è importante vedere la varianza attesa da prove di tracciante e dunque dalla variazione dell'RTD

lede 14, 15:

consideriamo due reattori CSTR in serie, su immissioni impulsive.



I reattori hanno stessa volume
 $V_1 = V_2 = V$, la portata varia la
stessa, quindi i tempi di residenza
 nei due reattori sono uguali
 $\tau_1 = \tau_2 = \tau$. Co' che cambia e'
 la conc. nel serbatoio.
 Supponiamo che usci a via destra
derivata ($\tau=0$).

bilancio di massa al primo reattore:

$$V \frac{dc}{dt} = Q_0 C_0 - Q_0 C_1$$

e considerando un'impulsione ad impulso si ha che l'entrata e' nulla.
 operando ed integrando si ha:

$$\int_{C_0}^{C_1} \frac{dc}{c} = \int_0^t \frac{1}{\tau} dt \Rightarrow C_1 = C_0 e^{-t/\tau}$$

il bilancio di massa al secondo reattore:

$$V \frac{dc_2}{dt} = Q_0 \underbrace{C_0 e^{-t/\tau}}_{C_1} - Q_0 C_2$$

si ottiene un integrale difficile da risolvere. l'equazione differenziale
 ordinaria puo' essere risolta ricorrendo al fattore di integrazione, che' ed
 una funzione che viene moltiplicata per tutti i membri dell'eq. differenziale
 ottenendo una forma che puo' essere espressa come derivata di un rapporto
 e che permette di ricavare un rapporto costante (vedi qui di seguito).

il bilancio puo' essere scritto come un'equazione differenziale del primo ordine

$$y' + P(x)y + q(x) = 0$$

risolvendo l'integrale con cond. al contorno $t=0 \Rightarrow C_2=0$ si ottiene:

$$C_2 = C_0 \frac{t}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (\text{vedi foglio}).$$

se ci fosse un terzo reattore si avrebbe:

$$C_3 = C_0 \frac{t^2}{2\tau^2} e^{-t/\tau}$$

e se ce ne fossero quattro:

$$C_4 = C_0 \frac{t^3}{6\tau^3} e^{-t/\tau}$$

l'impulso e' espressione generale della conc. si puo' esprimere in funzione
 dell' N-esimo reattore:

$$C_N = C_0 \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{N-1} e^{-t/\tau}$$

Risolve con fattore di integrazione:

$$V \frac{dc_r}{dt} = Q_0 c_1 - Q_0 c_2$$

|||
...
|||

$$\frac{dc_r}{dt} = \frac{Q_0}{V} c_1 - \frac{Q_0}{V} c_2 \Rightarrow c_r' = \frac{1}{\tau} c_1 - \frac{1}{\tau} c_2$$

ricorrendoci alla forma $y' + P(t)y + Q(t) = 0$, quindi:

$$c_r' + \frac{1}{\tau} c_2 - \frac{1}{\tau} c_1 = 0$$

Il fattore di integrazione è:

$$H(t) = e^{\int P(t) dt} = e^{\int 1/\tau dt} = e^{t/\tau}$$

Moltiplicando ad ogni membro per $H(t)$:

$$\underbrace{c_r' e^{t/\tau} + \frac{1}{\tau} c_2 e^{t/\tau}}_{\frac{d}{dt}(c_2 e^{t/\tau})} = \frac{1}{\tau} c_1 e^{t/\tau}$$

$$\frac{d}{dt}(c_2 e^{t/\tau}) = \frac{1}{\tau} c_1 e^{t/\tau} \Rightarrow c_2 e^{t/\tau} = \int \frac{1}{\tau} c_1 e^{t/\tau} dt$$

$$c_2 = e^{-t/\tau} \int \frac{1}{\tau} c_1 e^{-t/\tau} e^{t/\tau} dt \Rightarrow c_2 = \frac{t}{\tau} c_1 e^{-t/\tau}$$

integrale indefinito

o definito? \nearrow per $t \rightarrow 0, c_2 = 0$

se pure cond. costante sembra che sia indefinito; in questo modo si calcola la costante di integrazione.

- zero in τ
- sono in modo $y' + P y + Q = 0$.
- calcolo fattore int.
- applico
- derivata mult.
- sostituisco.

Fattore di integrazione

Da Wikipedia, l'enciclopedia libera.

In matematica, un **fattore di integrazione** è una funzione utilizzata per facilitare la soluzione di un'equazione differenziale, solitamente ordinaria. Consente inoltre di rendere esatto un differenziale non esatto, in modo che sia possibile integrarlo ottenendo un campo scalare. Ad esempio, spesso in termodinamica la moltiplicazione per un fattore di integrazione permette di rendere l'entropia un differenziale esatto.

Indice

- 1 Equazione differenziale lineare del primo ordine
 - 1.1 Esempio
- 2 Uso generale
- 3 Note
- 4 Bibliografia
- 5 Voci correlate

Equazione differenziale lineare del primo ordine

Si consideri un'equazione differenziale ordinaria lineare del primo ordine:

$$y' + P(x)y = Q(x)$$

Il fattore di integrazione per una tale equazione è una funzione $M(x)$ data da:^[1]

$$M(x) = e^{\int P(x')dx'}$$

che moltiplicata per tutti i termini della relazione:

$$y'e^{\int P(x')dx'} + P(x)e^{\int P(x')dx'}y = Q(x)e^{\int P(x')dx'}$$

rende il membro di sinistra, attraverso la regola del prodotto invertita, esprimibile come una singola derivata rispetto a x :

$$y'e^{\int P(x')dx'} + P(x)e^{\int P(x')dx'}y = \frac{d}{dx} \left(ye^{\int P(x')dx'} \right)$$

sicché l'equazione si semplifica nel seguente modo:

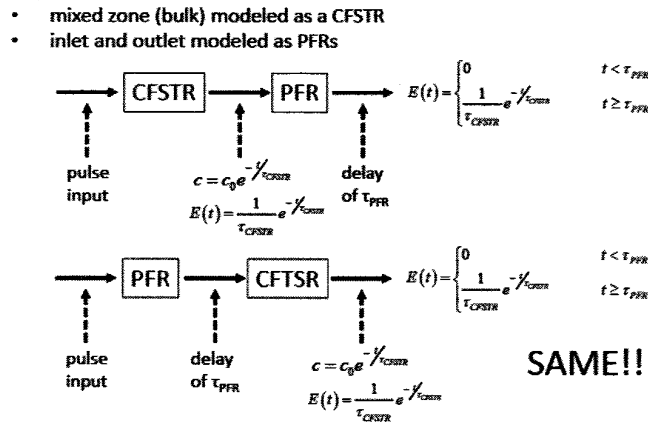
$$\frac{d}{dx} \left(ye^{\int P(x')dx'} \right) = Q(x)e^{\int P(x')dx'}$$

Integrando allora rispetto a x si ha:

4

CFSTR + PFR series

no degradazione!



7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

16

independence and recirculation

independence:

- the fluid loses its memory as it passes from vessel to vessel (laminar flow often does not satisfy this requirement)
- if M tanks are connected to N more tanks (all of the same size) then the individual means and variances (in ordinary time units) are additive:

$$\tau_{M+N} = \tau_M + \tau_N \quad \sigma_{M+N}^2 = \sigma_M^2 + \sigma_N^2$$

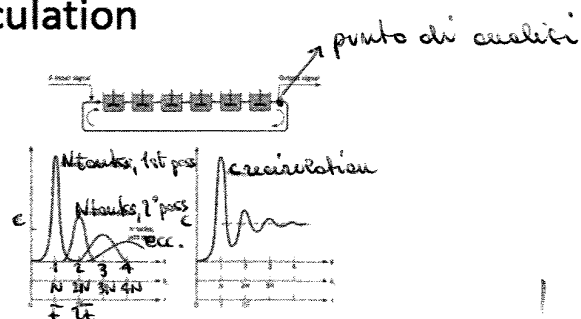
7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

17

total recirculation

- pulse signal into an N stage system
- recorder will measure tracer as it flows by the first time, the second time, and so on (measures tracer which has passed through N tanks, 2N tanks, etc...): superposition
- if m is the number of passes:



$$E_i(t) = e^{-t/\tau_i} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(t/\tau_i)^{mN-1}}{(mN-1)!} \text{ per ogni reattore}$$

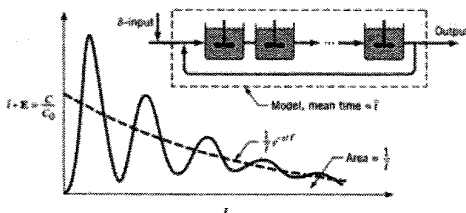
$$E(t) = N e^{-Nt/\tau_i} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(Nt/\tau_i)^{mN-1}}{(mN-1)!} \text{ per il sistema}$$

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

18

recirculation and throughflow



- rapid recirculation compared to throughflow, the system as a whole acts as one large stirred tank
- signal is the superposition of the recirculation pattern and the exponential decay of an ideal stirred tank

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

19

short-circuiting and dead space

short-circuiting

- at least some of the fluid follows a different path through the reactor than the intended one and exits after a shorter-than-desired residence time
- in packed bed reactors when some portion of the flow travels along the walls of the reactor while the rest travels through the packed bed

packed bed = water percola

dead space

- some part of the available space in the reactor is not used: water stagnant
- usually associated with corners or due to differences in the density between the influent and water already in the tank
- effective volume

$$\tau_{eff} < \tau; V_{eff} < V; v_{x,eff} > v_x$$

velocità

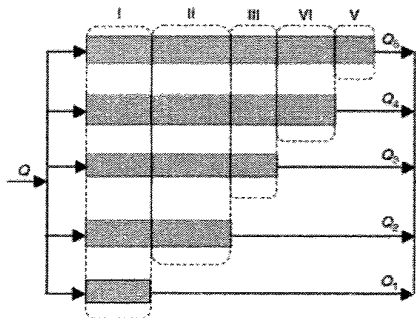
7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

20

5

PFRs in parallel



theoretically, one could define a different PFR for each parcel of water entering, and thereby accurately model the exit age distribution of virtually any real system.

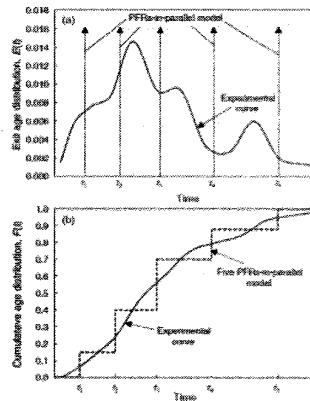
7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

21

PFRs in parallel

- $E(t)$ curve is a linear summation of the curves for the N individual reactors, weighted according to the flows through those reactors
- result is an $E(t)$ function for the model system consisting of N spikes



7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

2

indices of hydraulic behavior

Reactor Type	$\frac{T_{10}}{\tau}$	$\frac{T_{50}}{\tau}$	$\frac{T_{90}}{\tau}$	$\frac{T_{90}}{T_{10}}$ (Morrill Index)
Plug flow	1	1	1	1
CFSTR	0.105	0.693	2.30	21.9
One reactor as three CFSTRs in series	0.367	0.891	1.77	4.82

as an alternative to characterizing the complete RTD, simpler approach:

- times associated with specific values of the cumulative age distribution

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

3

indices of hydraulic behavior

Reactor Type	$\frac{T_{10}}{\tau}$	$\frac{T_{50}}{\tau}$	$\frac{T_{90}}{\tau}$	$\frac{T_{90}}{T_{10}}$ (Morrill Index)
Plug flow	1	1	1	1
CFSTR	0.105	0.693	2.30	21.9
One reactor as three CFSTRs in series	0.367	0.891	1.77	4.82

- minimum value of 1.0 represents a reactor with nearly plug flow
- higher values suggest a reactor with more mixing
- T_{10}/τ : 10% of the water that enters at some instant leaves the reactor: < 0.3 large amount of mixing and/or short-circuiting, > 0.7 no water makes it quickly from the influent to the effluent

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

24

extent of reaction in non-ideal systems

$$\tau = k$$

- zero-order reactions behave the same regardless of the flow pattern
- result of a zero-order reaction in a continuous flow reactor is determined solely by the hydraulic detention time (τ) and not at all by the mixing pattern in the reactor

le slide 23 parte 2 si usa che per un'uscita di ordine 0 non conta la miscelazione del reattore. 25

extent of reaction: PFRs in series

- placing several PFRs in series is equivalent to increasing the residence time in a single PFR = flusso a portata più lungo (reatore più lungo)
- removal efficiency in a series of PFRs with the total residence time τ_{tot} is identical to that in a single PFR with the residence time τ_{tot}

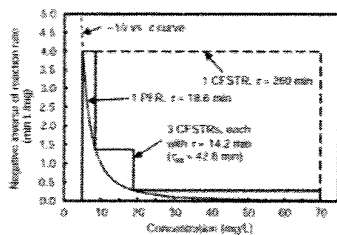
7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

26

CFSTRs in series

- first-order decay: $c_{out,N} = \frac{c_{in}}{\prod_{i=1}^N (1+k\tau_i)}$ i reattori non sono della stessa grandezza infatti τ sono diversi (τ_i).
- all tanks of same size: $c_{out,N} = \frac{c_{in}}{\left(1+k\frac{\tau_{tot}}{N}\right)^N}$ ogni reattore ha τ uguale e per τ è $\frac{\tau_{tot}}{N}$

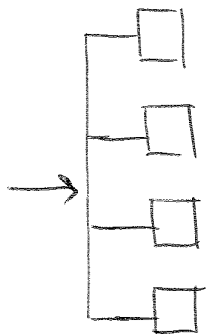


- the greater the number of reactors in the sequence, the larger the volume in which the reactant concentration is higher than in the final effluent (and final reactor), and hence the higher the overall average reaction rate

loggare e' il numero di CFSTR in serie, maggiore sarà la conversione nei reattori, più ci si avvicina alla uscita di un PFR.

con il numero di reattori in serie.

slide 28:



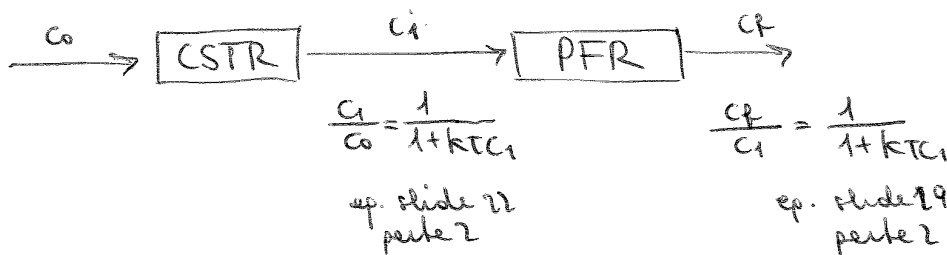
Se la portata Q è equidivisa in N reattori ^{in parallelo.} con stesso τ , in questo di questi la concentrazione è la stessa che si avrebbe in un reattore avente volume e portata somma dei reattori in parallelo.

Questo vale sia per CSTR in parallelo che per PFR in parallelo.

Se la portata è diversa e τ pari per reattori in parallelo, più τ del singolo reattore (τ_i) è vicino a τ degli N reattori nel complesso (τ_N) (cioè più la distribuzione fra i reattori in parallelo non è equidivisa), più l'efficienza di conversione è minore rispetto al caso di equa conversione.

slide 30 e 31:

1° caso: primo CSTR poi PFR con degradazione di 2° ordine.

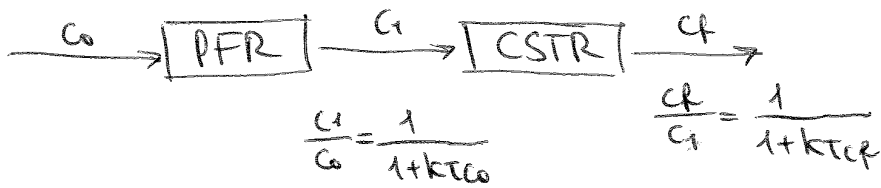


$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{1}{1+k\tau c_1} \Rightarrow c_1 + k\tau c_1^2 = c_0 \Rightarrow k\tau c_1^2 + c_1 - c_0 = 0$$

$$c_1 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 + 4ac}}{2a} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4k\tau c_0}}{2k\tau} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4}}{2} = \begin{cases} 0,618 \text{ kmol/m}^3 \\ \text{no senso} \end{cases}$$

$$c_f = \frac{c_1}{1+k\tau c_1} = 0,382 \text{ kmol/m}^3$$

2° caso: pure PFR per CSTR con depreolamento 2° ordine



$$C_1 = \frac{C_0}{1+kTc_0} = 0,5 \text{ kmol/m}^3$$

$$kT^2 c_f + c_f - C_1 = 0 \Rightarrow c_f = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4kTc_1}}{2kT} = \frac{-1 \pm \sqrt{1+2}}{2} = \begin{cases} 0,366 \text{ kmol/m}^3 \\ \text{no sense} \end{cases}$$

Si osserva che se c'è degradazione, in uscita dal sistema dei due reattori in serie si ha conc. diversa a seconda che ci sia prima un CSTR o un PFR.

È uguale la conc. in uscita con in precedenza un CSTR.

Quindi, come visto, i due sistemi e livello di flusso si comportano allo stesso modo (reattori in serie senza deg.), ma le particelle escono degradate in maniera diversa: È e' lo stesso, ma la c e' diversa.

Svolgimento:

t (min)	c (mg/l)	$c_{ave}\Delta t$ (mg*min/l)	E(t) (1/min)	$E_{ave}(t)/\Delta t$	F(t)	$t_{ave}E_{ave}\Delta t$ (min)	$t_{ave}^2 E_{ave}\Delta t$ (min ²)	$c_{in}e^{-kt}$	$c_{in}e^{-kt}E$	$c_{in}e^{-kt}\Delta t$
0	0	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0	0	0
10	0.1	0.5	0.001	0.007	0.007	0.034	0.168	0.02019	2.71E-05	0.000271
20	1.4	7.5	0.019	0.101	0.107	1.510	22.651	0.057067	0.001072	0.010724
30	1.7	15.5	0.023	0.208	0.315	5.201	130.034	0.013991	0.000319	0.003192
40	1.5	16	0.020	0.215	0.530	7.517	263.087	0.002492	5.02E-05	0.000502
50	1.2	13.5	0.016	0.181	0.711	8.154	366.946	0.000403	6.48E-06	6.48E-05
60	0.7	9.5	0.009	0.128	0.839	7.013	385.738	4.74E-05	4.45E-07	4.45E-06
70	0.4	5.5	0.005	0.074	0.913	4.799	311.913	5.47E-06	2.94E-08	2.94E-07
80	0.2	3	0.003	0.040	0.953	3.020	226.510	5.52E-07	1.48E-09	1.48E-08
90	0.1	1.5	0.001	0.020	0.973	1.711	145.470	5.57E-08	7.48E-11	7.48E-10
100	0.1	1	0.001	0.013	0.987	1.275	121.141	1.13E-08	1.51E-11	1.51E-10
110	0.05	0.75	0.001	0.010	0.997	1.057	110.990	1.14E-09	7.62E-13	7.62E-12
120	0	0.25	0.000	0.003	1.000	0.386	44.379	0	0	0
130	0	0	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0	0	0
Somme		74.5		1.000		41.678	2129.027			0.014759

varianza	391.983 (min ²)
τ	50 (min)
k	0.16 (1/min)
c_{in}	2 (mg/l)
t_{10}	20 (min)
c_{out}	0.082
η_b	0.959
η_c	0.993

$$\bar{t} = \sum \left(\frac{E(t_j) + E(t_{j-1})}{2} \right) \cdot (t_j - t_{j-1}) \cdot \frac{t_j + t_{j-1}}{2}$$

$$c(t) = \sum c_{in}(t - t')E(t')\Delta t'$$

$c_{in}(t-t')$

- a) La distribuzione della $E(t)$ è riportata in figura. Il tempo medio di residenza nel sistema è pari a 41.7 min.
- b) Si assume che l'efficienza di disinfezione possa essere stimata con la prova di tracciante effettuata considerando il reattore come se fosse un PFR ideale con cinetica del primo ordine. Bisogna calcolare l'efficienza di disinfezione e dunque la concentrazione in uscita di Giardia. Non si conosce la conc. di Giardia in ingresso (c_{in}), ma conosciamo quella di cloro pari a 2 mg/l. Il cloro mentre disinfetta (elimina la Giardia), si ossida a Cl₂ e dunque il cloro ossidante stesso diminuisce. Se assumiamo che la Giardia e il cloro si degradano con la stessa velocità, possiamo supporre che la concentrazione di Giardia iniziale sia proprio 2 mg/l.

La conc. In uscita da un PFR per una cinetica del primo ordine è:

$$c_{out} = c_{in} e^{-kt}$$

Al posto di τ consideriamo il t_{10} come dice la traccia.

Questo tempo corrisponde al tempo in cui dal PFR esce il 10% della massa di tracciante rispetto a quella che entra, quindi lo si ricava dal grafico di $F(t)$ in corrispondenza dell'ordinata pari al 0.1.

Si vede che $t_{10}=20$ min.

Si calcola c_{out} e l'efficienza η_b

$$\eta = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in}}$$

- c) L'equazione generale che descrive la concentrazione in uscita da un reattore non reale è:

$$c(t) = \int_{t=0}^{t=\tau} c_{in}(t-t')E(t')dt'$$

cioè:

$$c(t) = \sum c_{in}(t-t')E(t')\Delta t'$$

6

EXAMPLES: lakes

- approximated as completely mixed systems (CFSTR):

$$V \frac{dc}{dt} = Qc_m - Qc_{out} - kcV$$

- accidental spill of conservative chemical (pulse input, not at steady state): $V \frac{dc}{dt} = Qc \rightarrow c = c_0 e^{-t/\tau}$

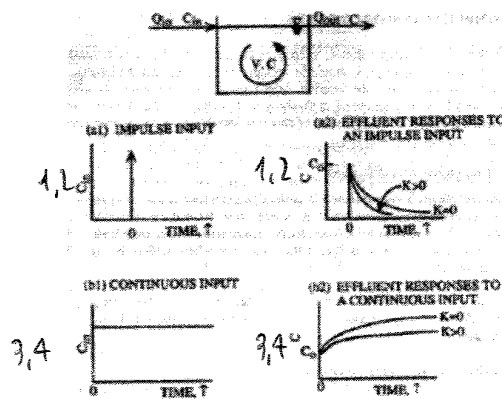
- accidental spill of reactive chemical (pulse input, not at steady state): $V \frac{dc}{dt} = Qc - kcV \rightarrow \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t -\left(\frac{1}{\tau} + k\right) dt \rightarrow c = c_0 e^{-(1/\tau+k)t}$

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

34

EXAMPLES: lakes



7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

35

EXAMPLES: lakes

- continuous load or reactive chemical (step input, at steady state): $0 = Qc_m - Qc - kcV \rightarrow \frac{c_m}{\tau} = \left(\frac{1}{\tau} + k\right)c \rightarrow c = \frac{c_m}{1 + k\tau}$

- continuous load or reactive chemical (step input, before reaching steady state):

$$c = c_0 e^{-(1/\tau+k)t} + \frac{c_m}{1+k\tau} (1 - e^{-(1/\tau+k)t})$$

die-away of the initial concentration

t approaches infinity, this equation is reduced to the steady-state equation

buildup of concentration due to the continuous input

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

36

EXAMPLES: lakes

5. if an N number of lakes are present in series, for a continuous load of reactive chemical, such a waste discharge from a municipality or industry to a lake (step input at steady state):

$$c = \frac{c_{in}}{(1 + kt)^N}$$

7 October 2015
Alberto Tiraferrì - Reactors

EXAMPLES: lakes

6. if an N number of lakes are present in series, for an accidental spill of conservative tracer (pulse input not at steady state):

$$V \frac{dc_1}{dt} = -Qc_1 \rightarrow c_1 = c_{1(0)} e^{-t/\tau}$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{c_1}{\tau} - \frac{c_2}{\tau} \rightarrow \frac{dc_2}{dt} + \frac{c_2}{\tau} = \frac{c_{1(0)} e^{-t/\tau}}{\tau} \rightarrow c_2 = \frac{c_{1(0)} t}{\tau} e^{-t/\tau}$$

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{c_2}{\tau} - \frac{c_3}{\tau} \rightarrow \frac{dc_3}{dt} + \frac{c_3}{\tau} = \frac{c_{1(0)} t^2}{\tau^2} e^{-t/\tau} \rightarrow c_3 = \frac{c_{1(0)} t^2}{2\tau^2} e^{-t/\tau}$$

Generalizing: $c_n = \frac{c_{1(0)} (t/\tau)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t/\tau}$

7 October 2015
Alberto Tiraferrì - Reactors

EXAMPLES: rivers

- idealized as PFRs:

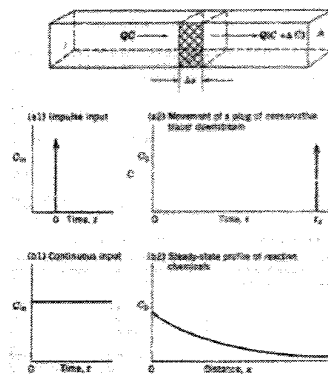
$$\frac{d(Vc)}{dt} = Qc - Q(c + dc) - kcV$$

$$\rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial c}{\partial x} - kc \rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c}{\partial x} - kc$$

- at steady state for a continuous input:

$$c = c_0 e^{(-kx/v_x)}$$

if $x=L \rightarrow c = c_0 e^{-kt}$



7 October 2015
Alberto Tiraferrì - Reactors

Slide 37

5) Incremento continuo di un contaminante che si degrada in N laghi posti in serie (CSTR in serie). E' il caso di step input in stato stazionario (ipotizzando i reattori (laghi) tutti della stessa dimensione si adoperare formula in slide 16):

$$C_N = \frac{C_{in}}{\left(1 + k\tau_{res}\frac{1}{N}\right)^N}$$

continuo con deg 1 ordine
in CSTR in serie

Dal grafico si ottiene che la conc. di lago in lago si abbassa sempre più in quanto c'è degradazione.

Slide 38

5) Incremento accidentale di un contaminante conservativo in N laghi in serie. Caso di pulse input, con in stato stazionario ($k=0, c_{in}=0$)
Quello che esce dal primo lago lo conserva:

$$c_1 = c_0 e^{-t/\tau}$$

Per il secondo lago:

$$V \frac{dc_2}{dt} = Q_0 c_1 - Q_0 c_2$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{c_1}{\tau} - \frac{c_2}{\tau}$$

risolvendo con fattore di integrazione si ottiene:

$$c_2 = \frac{c_0 t}{\tau} e^{-t/\tau}$$

Per il terzo lago si ricorre sempre a fattore di integrazione, si ottiene:

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{c_2}{\tau} - \frac{c_3}{\tau} \rightarrow c_3 = \frac{c_0 t^2}{2\tau^2} e^{-t/\tau}$$

generalizzando:

$$c_N = \frac{c_0}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{N-1} e^{-t/\tau}$$

si ottiene che per $t \rightarrow 0, c = 0$.

Dal grafico si ottiene che la curva di conc. nel tempo si appiattisce sempre più.

impulso no deg
in CSTR in serie

conclusione

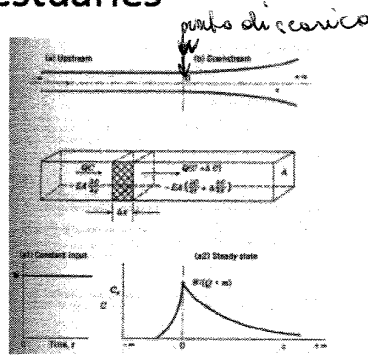
EXAMPLES: estuaries

Steady state
perché $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

- idealized as PFRs with dispersion at steady state:

$$0 = -v_x \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc$$
- upstream of the point of continuous discharge, $x=0$:

$$c_u = c_0 \exp\left(\frac{v_x x}{2D}(1+m)\right)$$
- downstream: $c_d = c_0 \exp\left(\frac{v_x x}{2D}(1-m)\right)$
- $x=0$: $c_0 = \frac{W}{mQ}$



$$m = \sqrt{1 + \frac{4DK}{v_x^2}}$$

7 October 2015

Alberto Tiraferri - Reactors

70

slide 40

Consideriamo un estuario che si allarga per andare a finire in mare. Le sole perdite sono la velocità e l'effluente e quella che si ha in un punto e' sempre possibile trascurare la dispersione. Il sistema e' dunque modellizzabile con un PFR a dispersione. Il carico e' nel p.to W. Si distinguono una zona di valle ed una di monte.

considerando lo stato stazionario ($\partial C/\partial t = 0$) l'equazione di bilancio diventa:

$$0 = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC$$

E' dunque un'equazione di secondo grado ordinaria. Servono due condizioni al contorno per risolverla sia per il tratto di valle che per quello di monte. Se il tratto di monte le condizioni al contorno sono:

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty & \quad C = 0 \\ x = 0 & \quad C = C_0 \end{aligned}$$

se il tratto di valle le condizioni sono:

$$\begin{aligned} x \rightarrow \infty & \quad C = 0 \\ x = 0 & \quad C = C_0 \end{aligned}$$

e soluzioni sono:

a monte $C = C_0 \exp\left(\frac{v_x x}{2D}(1+m)\right)$

a valle $C = C_0 \exp\left(\frac{v_x x}{2D}(1-m)\right)$

con $m = \sqrt{1 + \frac{4DK}{v_x^2}}$, per $x=0$ $C_0 = \frac{W}{mQ}$

o valle e' maggiore e valle in quanto qui si ha sia dispersione che convezione e monte si ha solo termine dispersione.

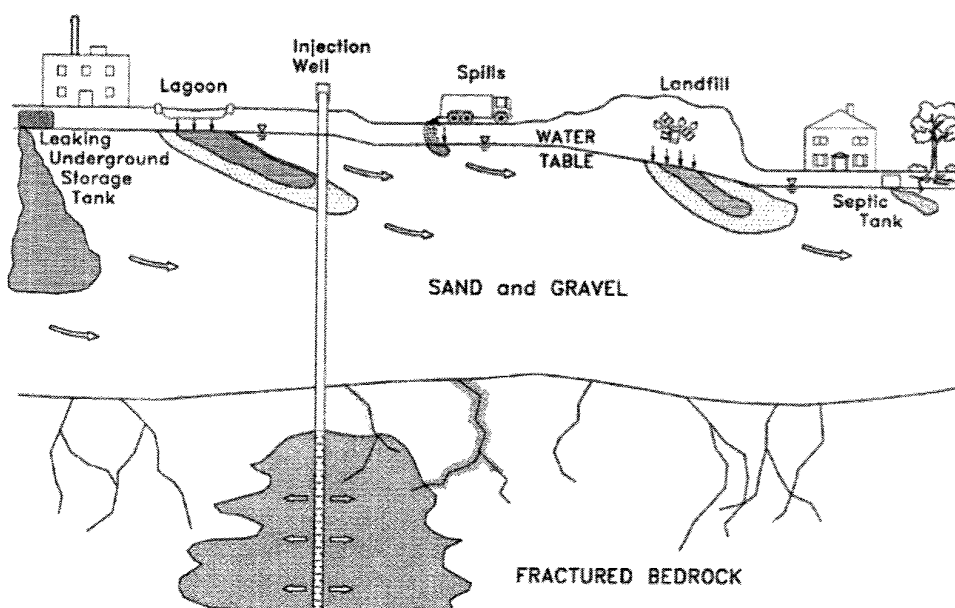
contamination pathways

percorsi

- disposal of chemicals by burying them in drums or by ponding them in lagoons: usually NAPLs (can reside at the bottom of an aquifer for decades or longer, continuing to dissolve slowly into the overlying water)
- septic tanks (pathogens as well as nutrients such as nitrogen and phosphorus): released into the unsaturated zone, may spread laterally for a considerable distance before reaching the water table
- leakage from deep injection wells and shallower dry wells used to inject chemical wastes directly into the subsurface environment. *superficiali*
- agriculture: nonpoint source of groundwater pollution in rural areas
- *discariche*

3

contamination pathways



4

convective-dispersive transport equation (CDTE)

2

spansione del trasporto convettivo dispersivo

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_x C) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial y} (v_y C) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (v_z C) - r$$

OR

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\bar{D} \cdot \text{grad} C) - \text{div}(\bar{v} C) - r$$

OR

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) - r$$

più generale

C: solute concentration in the liquid

phase

t: time

\bar{v} : vector of average speed of the flow

\bar{D} : hydrodynamic dispersion tensor

R: retardation

r: degradation

notazione di Einstein: ogni volta che c'è un indice ripetuto si considera la sommatoria dell'indice

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \frac{\partial x_1}{\partial x_1} + \frac{\partial x_2}{\partial x_1} + \frac{\partial x_3}{\partial x_1}$$

10 October 2015

Alberto Tiraferrì - Soil and Aquifers

hydrodynamic dispersion coefficient

D: hydrodynamic dispersion

D_0 : molecular diffusion coefficient

τ : tortuosity of the porous medium

α : dispersivity

αv_e : kinematic dispersion

$$D = \tau D_0 + \alpha v_e$$

$$v_e = \frac{V}{m_e}$$

rapporto fra volume di H₂O retentato da un corp. di equilibrio per colto gran. e il volume totale del campione

$\alpha v_e > \tau D_0$ poiché il flusso ha velocità e il valore maggiore della dispersività del campione

$$m_e = \frac{V_{H_2O}}{V_t}$$

- in most cases, D_0 is negligible compared to the second term
- if we align the x axis with the direction of the velocity vector in a uniform flow field:

$$D_L = D_{xx} = \alpha_L v_e \quad \frac{D_T}{D_L} = \frac{\alpha_T}{\alpha_L} = \frac{1}{5} \div \frac{1}{20}$$

$$D_T = D_{yy,zz} = \alpha_T v_e$$

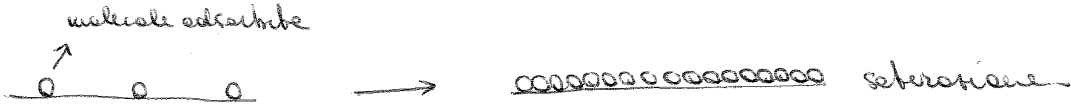
α_L and α_T : longitudinal and transversal dispersivities, respectively

vedi holtz, 2011 pag. 205

Slide 9

La legge di Langmuir nasce dal fatto che una certa quantità di molecole può adsorbire un massimo di sostanza. La legge di Langmuir nasce studiando il fenomeno di adsorbimento di una sostanza gassosa sul solido.

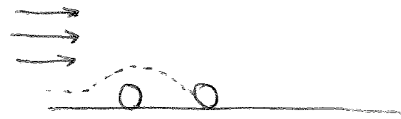
Consideriamo una superficie d'interfaccia fra gas e solido.



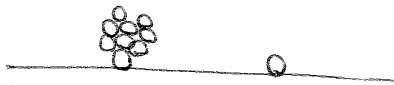
Il solido può adsorbire delle molecole di sostanza gassosa fino a saturarsi. In realtà si pensava adsorbire che molecole se quelle gas adsorbite.

Comunque ho senso parlare di massimo di adsorbimento.

Per le nanoparticelle, ad esempio, sperimentalmente si è notato che un solido può adsorbire fino ad un certo punto per il fenomeno del blocking. Una particella non si può adsorbire subito dopo un'altra particella sia per una questione legata all'inerzia che le particelle conferiscono al flusso (linee di flusso) che per la repulsione elettrostatica tra le particelle aventi stessa carica (in genere negativa). Quindi l'adsorbimento si può avere solo dopo una certa distanza dalla particella adsorbita precedentemente.



si verifica il fenomeno di repelling in cui si formano strutture che rinviano nel tempo (prima particella adsorbita). Anche in questo caso l'adsorbimento risulta essere limitato.



Langmuir isotherm

$$S = \frac{S_{\max} KC}{1 + KC} \quad \frac{C}{S} = \frac{1}{KS_{\max}} + \frac{C}{S_{\max}}$$

- has a parameter for the maximum concentration of contaminant in the solid phase

$$S = \frac{S_{\max} KC^a}{1 + KC^a}$$

13

isotherms

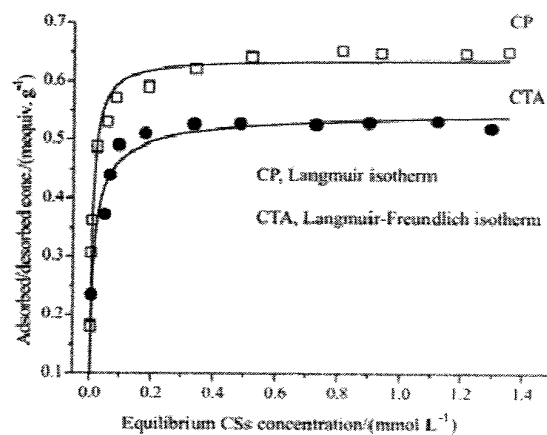
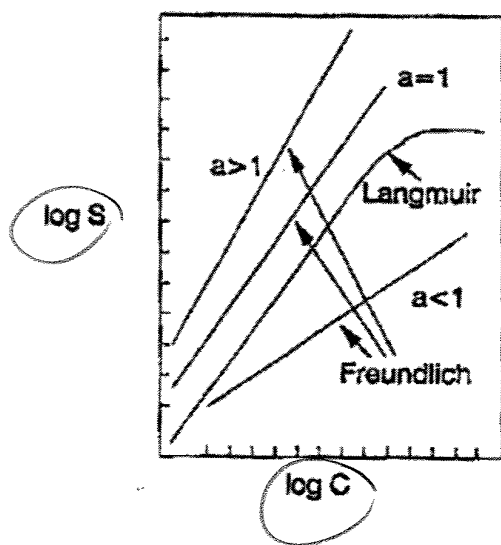


Figure 3. Adsorption data fitting with the Langmuir and Langmuir-Freundlich isotherms.

14

5

retardation factor

- relative mobility of a substance: speed with which a substance moves in the soil compared to the speed of movement of the water:

$$R = \frac{v_w}{v_c}$$

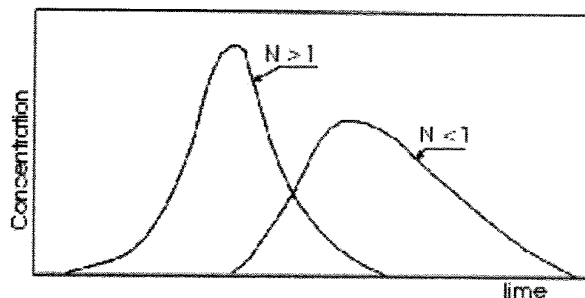
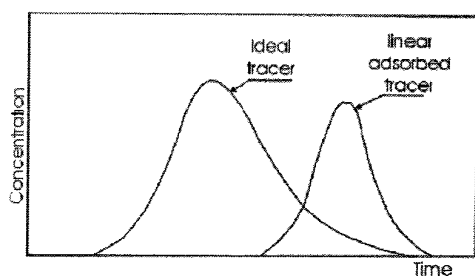
v_w: velocità effettiva dell'acqua
v_c: velocità effettiva del contaminante

$$R = \frac{\text{mobile concentration} + \text{delayed concentration}}{\text{mobile concentration}} = 1 + \frac{\text{delayed concentration}}{\text{mobile concentration}} \geq 1$$

- $R > 1$, the pollutant moves slowly compared to water
- $R = 1$: completely soluble substance, with little affinity to the soil

17

retardation factor



Freundlich isotherm

18

Slide 20 e 21

Ricordiamo R :

$$R = \frac{\partial S}{\partial t} \stackrel{\text{mult. e div. per } \partial C}{=} \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Se $\frac{\partial S}{\partial C} = kd$ cioè consideriamo il sistema lineare

$$R = 1 + \frac{pb}{\theta} kd$$

Per $S = kdC^a \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial C} = a kd C^{a-1}$ (Freundlich)

$$R = 1 + \frac{pb}{\theta} a kd C^{a-1}$$

6

kinetic adsorption

- when the local equilibrium assumption is not valid, the sorption process is often represented as a first-order reversible kinetic reaction coupled to the convective-dispersive equation
- β : first-order rate coefficient between the dissolved and sorbed phases
- two equations must be solved simultaneously
- β increases: approaches equilibrium-controlled linear sorption with constant retardation factor
- β decreases: exchange is so slow that sorption becomes essentially negligible.

alle CDE si hanno le der., in slide 15 e' uscite !!

cinetica di adsorbimento

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) - \rho_b \frac{\partial S}{\partial t}$$

disp. conv. ads.

$$\rho_b \frac{\partial S}{\partial t} = \beta \left(C - \frac{S}{K_d} \right)$$

descrive e: quanto ristorna verso alla fase solida nel tempo

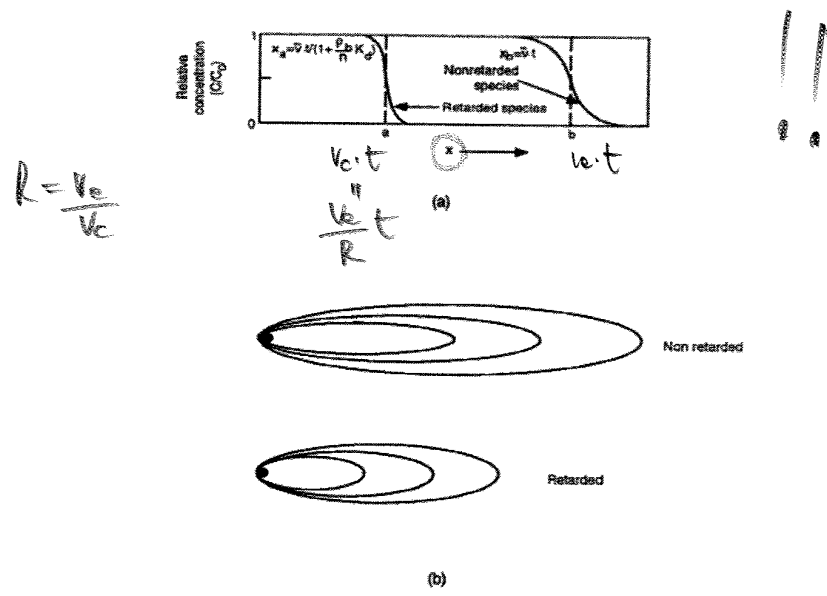
coefficiente cinetico di adsorbimento

se β alta \rightarrow equilibrio

se β molto basso \rightarrow si può trascurare il fenomeno di adsorbimento.

23

effects of retardation



24

parte 5 : continua numerazione da parte 4

degradation: first-order reaction

1

- only in the liquid phase: $\frac{dC}{dt} = r = -\lambda C$
- both in the liquid and solid phase: $\frac{dC}{dt} = r = -\lambda_1 C - \lambda_2 \rho_b S$

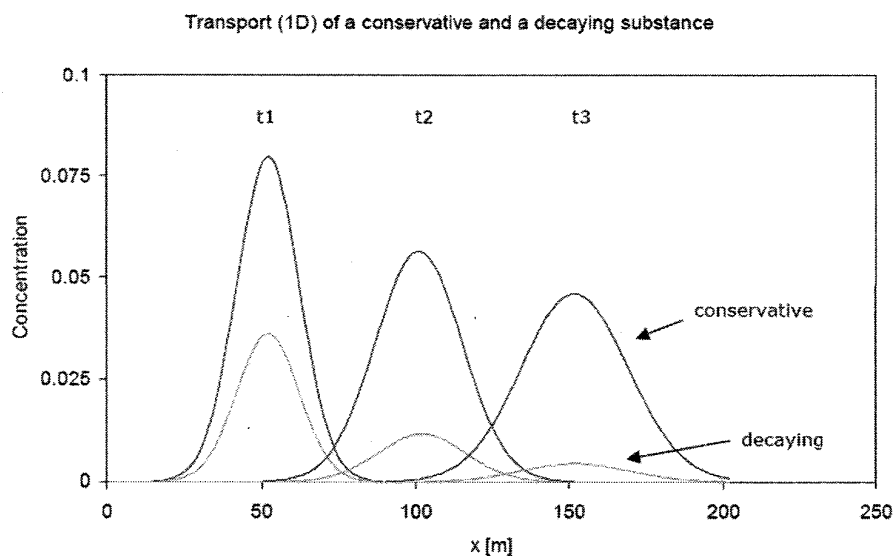
- if adsorption is rate-limited:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) - \lambda_1 C - \rho_b \lambda_2 S - \rho_b \frac{\partial S}{\partial t} \\ \rho_b \frac{\partial S}{\partial t} = \beta \left(C - \frac{S}{K_d} \right) - \lambda_2 \rho_b S \end{cases}$$



il risultato ha due componenti:
 una di eds e una di deg!!!

effects of degradation: pulse injection



vedere su slide 25

consideriamo una reazione di degradazione di 1° ordine in fase liquida

$$r = -\lambda C \quad (\lambda \neq k, \text{ e' uguale})$$

e la deg. avviene anche in fase solida (come il cat. ads. sul solido e' adsorbato e degradazione), la cinetica si comporta di un pseudo primo

$$r = -\lambda_1 C - \lambda_2 p_0 S$$

↓
danno
foto

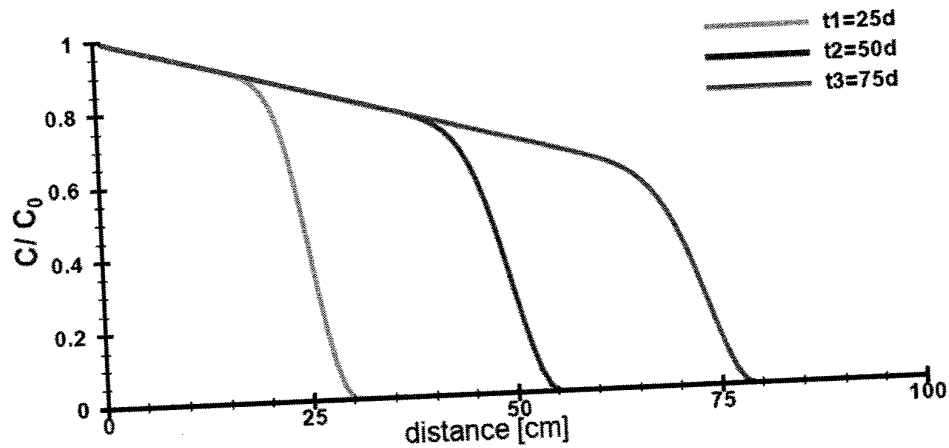
questa pseudo deg. descrive il modello più generale di adsorbimento e degradazione.

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = \text{adv} + \text{disp} - \lambda_1 C - p_0 \lambda_2 S - p_0 \frac{\partial S}{\partial t} \\ \frac{\partial S}{\partial t} p_0 = \beta \dots \end{cases}$$

Esistono soluzioni analitiche che risolvono il sistema di eq. differenziali

zero-order decay

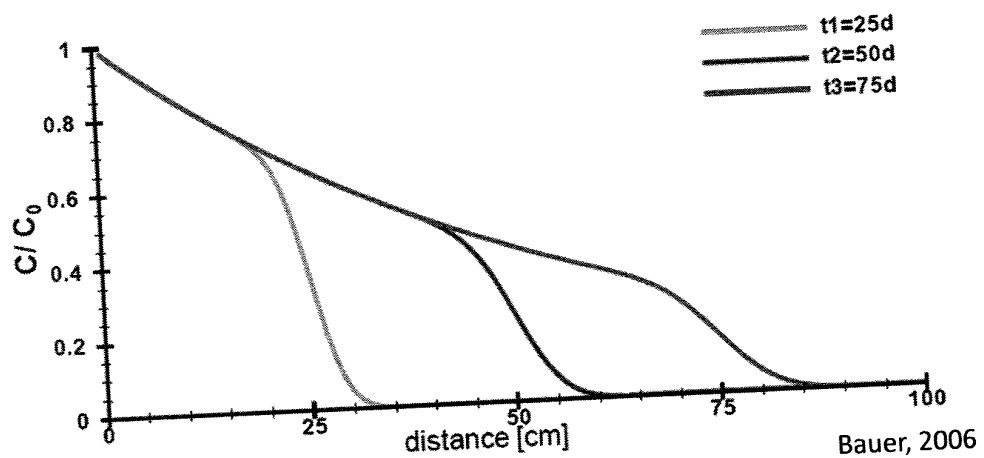
- zero-order decay ($n = 0$) $\frac{dC}{dt} = -\lambda$



29

first-order decay

- first-order decay ($n = 1$) $\frac{dC}{dt} = -\lambda C$



Bauer, 2006

30