



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1897A -

ANNO: 2016

# **A P P U N T I**

STUDENTE: Castellana Carlo

MATERIA: Ingegneria Sanitaria Ambientale - prof. Onofrio

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

Come si esprimono le sostanze?

Le sostanze si possono esprimere in due modi diversi:

- la quantità (kg, mg ecc.);
- la concentrazione.

La concentrazione si intende il rapporto tra una quantità (espressa in massa, volume ecc.) e la quantità totale del sistema (anch'essa espressa in massa, volume ecc.).

Esistono diversi modi per esprimere la concentrazione. Il più comune di tutti è esprimere la concentrazione in percentuali. Usualmente si adoperano percentuali in peso o in volume. La percentuale è un numero puro in quanto è un rapporto tra grandezze che hanno stesso unito di misura. Il settore ambientale si presenta l'esigenza di esprimere grandezze estive e concentrazioni che sono particolarmente basse. Questo perché nelle sostanze impattano negativamente l'ambiente anche in basse concentrazioni. In questo caso non è comodo usare le percentuali per esprimere le concentrazioni di sostanze in quanto si adopererebbero numeri molto piccoli (es. 0,000...%).

A questo scopo si usano unito di misura sottomultipli del grammo per esprimere quantità di sostanze solide.

grammo	g
milligrammo	mg = $10^{-3}$ g
microgrammo	μg = $10^{-6}$ g
nanogrammi	ng = $10^{-9}$ g
pico grammi	pg = $10^{-12}$ g
fantogrammi	fg = $10^{-15}$ g
attogrammi	ag = $10^{-18}$ g

Le sostanze allo stato solido si esprimono in concentrazioni con riferimento al chilogrammo (kg) di sostanza (ovviamente le grandezze sopra elencate hanno senso anche rispetto al kg: es. mg =  $10^{-6}$  kg, μg =  $10^{-9}$  kg ecc.). Non esiste ed esprimere le grandezze di sostanze solide con unito di misura molto meno dimensionalmente al numero di Avogadro ( $N = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol) che rappresenta il numero di atomi, molecole o ioni contenuti in una mole fatti ( $fg = 10^{-11}$  kg), quindi si evitano confusi gruppi di molecole di una data sostanza, alle volte, per esprimere la concentrazione di una sostanza rapporto con l'unito del sistema (pesa e riferimento: solitamente il kg). Nel caso dell'acqua che contiene contaminanti, poiché 1 kg di acqua scorre un litro, cioè 1g/kg di acqua e 1g/l di acqua e' la stessa cosa questo perché l'acqua ha densità unitaria ( $1000 \text{ kg/m}^3 = 1 \text{ kg/l}$ ). Le concentrazioni di contaminanti in acqua e' tipicamente espresse in mg/l o μg/l.

e abbiamo una concentrazione in volume di  $\text{NO}_2$  (es. espressa in ppm) e vogliamo conoscere il peso, basta trovare il numero di moli di  $\text{NO}_2$  e moltiplicarlo per il peso molecolare del diossido d'azoto:

$$\frac{\text{ppm}}{22,414 \frac{\text{NE}}{\text{mol}}} \cdot 46 \text{ g/mol} = \dots \text{ g/NE} \Rightarrow \text{ g/Nm}^3$$

numero di moli che occupano 1 NE

per ottenere la concentrazione in peso partendo dai ppm, cioè per ottenere la concentrazione espressa in  $\text{g/Nm}^3$  si può sfruttare lo schema logico sopra scritto:

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ l}}{10^6 \text{ l}} = \frac{1 \text{ l}}{10^6 \text{ l} \cdot 10^3 \frac{\text{Nm}^3}{\text{NE}}} = \frac{1 \text{ l} \cdot 46 \text{ g/mol}}{22,414 \frac{\text{NE}}{\text{mol}} \cdot 10^9 \frac{\text{Nm}^3}{\text{NE}}} = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ g/Nm}^3$$

$\Downarrow$   
 numero di moli che occupano  $10^3 \text{ Nm}^3$

gas perfetto: - molecole puntiformi  
 - viti perfetti - elastici  
 - molecole non interagenti  
 proporzioni: -  $\propto$  costante  
 - limitate & compatibili

o mole è la quantità di sostanza il cui peso è pari al peso molecolare della sostanza in grammi. Una mole di gas perfetto occupa 22,414 litri in condizioni normali. Volume questi di gas diversi ma alle stesse condizioni, contengono lo stesso numero di molecole si esprimono le concentrazioni di sostanze reagenti attraverso la molarità si intende per molarità una grandezza riferita alla soluzione espone che esprime il numero di moli di sostanza presenti in un litro di soluzione [mol/l] [M].

e sostanze nel corso delle reazioni chimiche si combustano fra loro in aperti ricambiabili alle moli consideriamo una soluzione espone costituita da NaOH (soda) e HCl (acido cloridrico):



la soda caustica è una base forte, l'acido cloridrico è un acido forte, mentre si combustano fra di loro partendo alla formazione di un sale e alla liberazione di acqua.

alla reazione si evince che 1 mole di NaOH si combustano con 1 mole di HCl e dare 1 mole di NaCl e 1 mole di  $\text{H}_2\text{O}$ .

però per calcolare i pesi molecolari dei componenti si potrebbe calcolare la quantità di reagenti da usare per far avvenire tale reazione di neutralizzazione in modo completo

la	ha	peso	molecolare	=	13 g/mol	Cl	ha	peso	molecolare	=	35 g/mol
)	"	"	"	=	16 g/mol						
+	"	"	"	=	1 g/mol						

e sostanze si combinano fra di loro e parte di numero di equivalenti

risultando la reazione fra sodio ed acido solforico si ha che un equivalente di sodio si combina con un equivalente di acido solforico.

Il peso equivalente di acido solforico è pari al peso molecolare di  $H_2SO_4$  diviso il numero di  $H^+$  scambiati, cioè diviso 2 perché l'acido libera 2 ioni  $H^+$

$$P_{e_{H_2SO_4}} = \frac{PM_{H_2SO_4}}{2}$$

↑  
definizione di acido di Arrhenius

Il peso equivalente della soda è pari al peso molecolare, cioè lo nominale, 'per il suo valente', in quanto la soda scambia 1 ione  $H^+$  (accetta 1 ione  $H^+$ ) (definizione di base di Arrhenius) oppure perché il sodio ha grado di ossidazione pari a +1.

si reagisce sempre 1 equivalente di soda e 1 equivalente di  $H_2SO_4$  servono sempre due moli di soda per ogni mole di  $H_2SO_4$ .

però si può notare sia bilanciando la reazione, che ricorrendo al semplice conteggio delle moli impiegate 1 eq per entrambi i reagenti:

$$M_{eq} = M \cdot e \Rightarrow M_{H_2SO_4} = \frac{M_{pH_2SO_4}}{e} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mol}$$

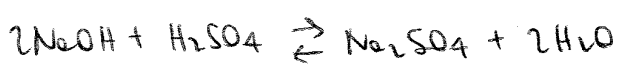
$$M_{NaOH} = \frac{M_{pNaOH}}{e} = \frac{1}{1} = 1 \text{ mol}$$

### Reazioni chimiche

Le reazioni chimiche si possono classificare in differenti tipologie.

Le reazioni acido-base o di neutralizzazione sono quelle reazioni in cui si fanno reagire un composto acido con una base per dare un sale. Sono reazioni sempre da bilanciare. L'operazione di bilanciamento consiste nel porre dei coefficienti in modo tale che il numero di elementi a destra sia uguale al numero di elementi a sinistra.

Esempio:

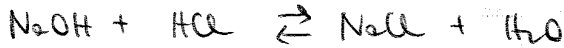


Le reazioni di ossidoriduzione (redox) sono reazioni in cui avviene del mutamento del grado di ossidazione degli elementi.

Il grado di ossidazione di un elemento ha una fortissima influenza sul campo ambientale nel senso che l'elemento chimico può avere un'influenza sull'ambiente a seconda del grado di ossidazione in cui si trova. Possiamo ad esempio fare riferimento al cromo. Il cromo può avere diversi gradi di ossidazione, ma quelli più stabili sono essenzialmente due: cromo trivalente o cromo esavalente.

in quest'ultimo caso è necessario modificare lo stato del sistema per avere un modo da  $\Delta G < 0$ .

$\Delta G$  si calcola conoscendo  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . Nell'ambito delle reazioni chimiche  $\Delta H$  e  $\Delta S$  si ricavano facendo calcoli sui calcoli per i quali sono noti le cosiddette entalpie ed entropie di formazione (tabellate). \*  
 Anche grandesse sono tutte funzioni di stato, quindi è possibile per conoscere di queste scegliere un valore di riferimento di temperatura e pressione per cui tale grandesse possono essere riferite alle  
stabilmente tale riferimento varia da elemento ad elemento per quanto riguarda la temperatura, mentre è riferito ad 1 bar sempre. Ogni elemento ha condizioni standard diverse conoscendo la seguente reazione:



per conoscere la variazione di entalpia di entalpia della reazione chimica bisogna scrivere:

\*\* condizioni standard: l'entalpia dell'elemento chimico nelle condizioni stabili e usabili è nulla.

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ_{\text{NaCl}} + \Delta H_f^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_f^\circ_{\text{NaOH}} + \Delta H_f^\circ_{\text{HCl}})$$

l'apice  $\circ$  indica le condizioni standard, mentre il pedice  $f$  indica che sono entalpie di formazione e il pedice  $r$  che si tratta della reazione.

la variazione di entalpia è pari alla differenza tra la somma di entalpie di entalpia dei prodotti e la variazione di entalpia dei reagenti.

lo stesso discorso fatto per l'entalpia si può fare con l'entropia di formazione

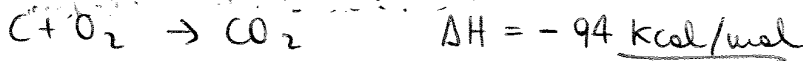
se  $\Delta H_r^\circ < 0$  significa che il sistema perde energia e che quindi la reazione è esotermica.

se  $\Delta H_r^\circ > 0$  significa che la reazione assorbe energia e che quindi la reazione è endotermica.

non esistono reazioni con  $\Delta H_r^\circ = 0$ , ma esistono reazioni con  $\Delta H_r^\circ \approx 0$ .

le reazioni termodinamiche rappresentano il sistema in condizioni di completo equilibrio, cioè sono grandesse che caratterizzano un sistema in cui la stabile tempo non ha alcun influenza.

le condizioni le seguenti reazioni:



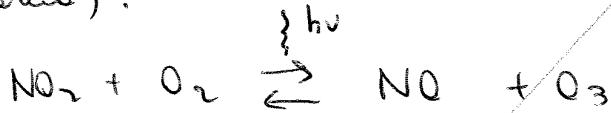
$$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$$



si nota che entrambe hanno  $\Delta H < 0$  e  $\Delta G_r < 0$  quindi entrambe si sviluppano spontaneamente.

\* entalpia standard di formazione di un composto ad una certa temperatura: variazione di A che accompagna la formazione di un composto dai suoi componenti elementari al loro stato standard (nella loro forma più stabile alla temp. d'interesse e a pressione standard).

un campo ambientale questo studio (energetico) si traduce nel ricercare le condizioni idonee per fare avvenire le reazioni chimiche nei tempi a cui noi vogliamo che avvengano oppure nello studio delle quantità di inquinante emesso in un campo ambientale che si trasforma in determinate condizioni al contorno (temperatura, pressione ecc.).  
 Ad esempio consideriamo il trasferimento d'energia in atmosfera (campo ambientale) che è inertito da radiazione solare (cond. al contorno):



La presenza di ossigeno e di radiazione solare ( $h\nu$ ) porta alla trasformazione dell'ossigeno in ozono e si riduce a NO.

La reazione procede da sx verso dx di giorno e di notte procede al contrario.

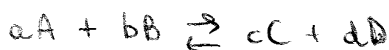
L'ozono è più tossico dell'NO<sub>2</sub>. Quando c'è un eccesso di NO<sub>2</sub> è un fenomeno meteorologico l'ozono formatosi. Queste reazioni si effettuano a base a conoscere i meccanismi chimico-fisici della reazione sopra scritta.

Per avere in relazione le grandezze termodinamiche e le reazioni chimiche ci si avvale della seguente espressione:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (1)$$

In quest'espressione la variazione di energia libera è collegata alla costante di equilibrio ( $K_p$ ).

Considerando la generica reazione chimica



dove i termini moltiplicati rappresentano gli elementi o i composti e quelli moltiplicati i coeff. stechiometrici; si può esprimere la costante di equilibrio come:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

dove  $P_A, P_B, P_C, P_D$  sono le pressioni parziali dei componenti nel sistema omogeneo (e il sistema fosse in fase acquosa si farebbe riferimento alle concentrazioni).

La costante di equilibrio rappresenta la condizione di equilibrio termodinamica che significa che ogni volta che si realizza tale condizione il sistema non evolve più cioè la velocità con cui la reazione evolve verso destra è uguale a quella con cui il sistema evolve verso sinistra: condizione di equilibrio dinamico.

La pressione parziale è uguale alla pressione totale per la pressione totale:

$$P_A = Y_A \cdot P_{tot}$$

consideriamo il seguente equilibrio:



queste sono componenti che in condizioni ambientali sono tutte allo stato gassoso, quindi:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{y_{\text{CO}_2} P_{\text{TOT}}}{y_{\text{CO}} P_{\text{TOT}} \cdot (y_{\text{O}_2} P_{\text{TOT}})^{1/2}} = K_f P_{\text{TOT}}^{-1/2} \quad (4)$$

$$\text{da cui } K_f = \frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5)$$

\* si vede dal fatto che  $K_p = K_f P_{\text{TOT}}^{-1/2}$  e l'esponente della pressione è  $^{-1/2}$ .

Questo è un sistema che comporta una riduzione di volume in quanto le 1,5 moli di reagenti si riducono ad ottenere 1 mole di prodotti. \*

riservando la temperatura e dunque fissando  $K_p$ , poiché dipende da T costante, il prodotto dei termini che formano  $K_f$  deve variare per fare in modo di avere  $K_p$  fissato.

Supponiamo di considerare un recipiente in cui  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  siano in equilibrio. Si vuole diminuire il tenore di  $\text{CO}$ .

Per fare questo è necessario far spostare la reazione verso destra, cioè bisogna favorire il sistema esotermico (nel senso di portare il sistema a regime di più). Ciò può essere fatto diminuendo la temperatura.

Infatti per diminuire  $y_{\text{CO}}$  significa che  $K_f$  deve aumentare dalla (5), e di conseguenza deve aumentare  $K_p$  (4), di conseguenza T deve diminuire.

Alternativamente per aumentare  $\text{CO}_2$  (spostare la reazione verso dx) si può lasciare la temperatura costante e quindi  $K_p$  costante, ma aumentare la pressione (infatti il sistema comporta una diminuzione di volume) (vedi la (4) e la (5)). (Per aumentare  $K_f$  per aumentare  $\text{CO}_2$  e farlo di  $K_p$ ,  $K_f$  deve aumentare e  $1/P_{\text{TOT}}^{1/2}$  deve diminuire. Da qui si vede che  $P_{\text{TOT}}$  deve aumentare).

Se si ha a che fare con reazioni chimiche che esse comportano variazioni del numero di moli allo stato gassoso gli unici due modi per far evolvere la reazione sono: cambiare la temperatura oppure sottrarre i prodotti o aumentare i reagenti.

Altrimenti se si ha a che fare con reazioni che comportano numero di moli (cioè variazioni di volume) si può agire su temperatura e pressione.

\* cioè per diminuire CO



Dopo che tutta l'acqua è passata allo stato di vapore, la temperatura continuerà a variare linearmente con equazione del tipo  $\Delta H = \int_{C_{vap}} dt$  supponendo  $C_{prop}$  costante ( $C_{prop} < C_{peiq}$ ).

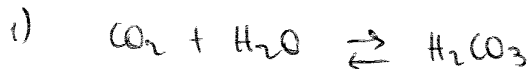
All'analisi del sistema si viene che se  $n$  è un passaggio di stato non si può scrivere che  $\Delta H = C_p \Delta T$  perché ciò significa rappresentare il sistema con una linea retta che unisce lo stato iniziale e finale del sistema (linea blu) e che non rappresenta la realtà.

La variazione di entalpia è composta da tre tratti lineari, non da uno solo! Si ha che  $\Delta H = C_{pliq}(T_{100} - T_A) + \lambda + C_{vap}(T_B - T_{100})$  e non  $\Delta H = C_p \Delta T$  molte servono  $\Delta H = C_p \Delta T$  ci indicherebbe un calore specifico medio che non rappresenta quelli reali del sistema ( $C_{peiq}$  e  $C_{pvap}$ ).

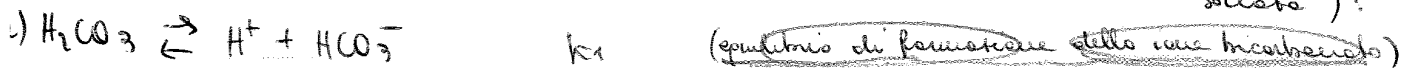
### Acque in equilibrio chimico-fisico

Effettuiamo un esempio di come si può avere un equilibrio chimico-fisico per compiere operazioni di natura ambientale quali il contenimento di inquinanti o di sostanze indesiderate attraverso delle reazioni.

consideriamo una fase liquida nel quale è sciolta della  $CO_2$ :



L'anidride carbonica si combina con l'acqua formando l'acido carbonico questo è un acido diprotico (ha due ioni idrogeno) e dunque in acqua si presenta in forma dissociata in due specie diverse (oltre che nella forma indissociata):



Il primo equilibrio porta alla formazione di ione bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), anche il secondo equilibrio porta alla formazione di ione carbonato ( $CO_3^{2-}$ ). È costante di equilibrio della prima reazione è  $K_1$ , della seconda è  $K_2$ . E vogliamo costruire questo sistema bisogna tenere delle equazioni che i concentrazioni di capire come si comporta il sistema al variare dei parametri che influenzano sul sistema stesso.

Se si vuole in un sistema acquoso, bisogna considerare anche l'equilibrio di dissociazione dell'acqua:

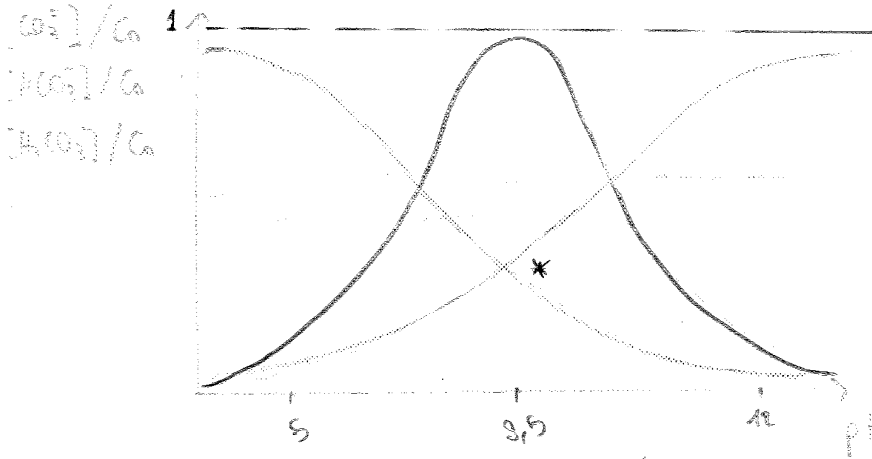


Specifico di aver introdotto nel sistema acquoso una quantità nota di  $CO_2$ . A questo punto si instaurano gli equilibri 1) e 3). Iniziamo dalle equazioni di bilancio e di equilibrio.

Il parametro su cui agire per modificare il sistema è il pH.

Il pH è dunque il parametro operativo su cui agire.

Le variazioni di concentrazione delle specie  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  normalizzate rispetto alla concentrazione di  $CO_2$  ( $C_0$ ) possono essere rappresentate da un diagramma del genere in funzione del pH (o se si preferisce del logaritmo della concentrazione di  $[H^+]$ :  $pH = -\log [H^+]$ ):



—  $[HCO_3^-]/C_0$

—  $[CO_3^{2-}]/C_0$

—  $[H_2CO_3^*]/C_0$

\* deve essere rappresentato più basso in quanto la somma delle tre componenti deve essere pari ad 1.

Normalizzando le concentrazioni per  $C_0$  si ottiene il vantaggio di avere rappresentati valori compresi tra 0 e 1.

In questo diagramma si possono comprendere le abbondanze relative delle tre specie al variare del pH e di conseguenza come agire per ottenere un certo risultato un'importante applicazione nell'ambito della durezza dell'acqua.

Le ioni  $CO_3^{2-}$  e  $HCO_3^-$  danno vita e sali rispettivamente i carbonati e i bicarbonati che compongono la durezza dell'acqua.

Il carbonato e bicarbonato si sono significativamente differenziate di solubilità:

Carbonati sono poco solubili, i bicarbonati sono molto solubili.

Uno dei primi processi industrialmente applicati per addolcire l'acqua (durezza durezza) è stato quello di favorire la formazione dei carbonati e disciogliere i bicarbonati attraverso la beneficienza dell'acqua con soda caustica.

I carbonati essendo poco solubili, precipitano. Favorendo in modo che tutti i bicarbonati si trasformano in carbonati, attraverso la beneficienza dell'acqua, si rimuove la durezza dell'acqua.

Questo discorso si può fare anche per deaerare l'acqua: togliere  $CO_2$  dall'acqua.

Ricordando la reazione  $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3$ , per rimuovere  $CO_2$  dall'acqua si segue fare in modo che la  $CO_2$  presente si trasformi in forma indissolta  $H_2CO_3$ . Questa è in equilibrio con la  $CO_2$  e si libera  $CO_2$ .

Per fare in modo che si ottenga la  $CO_2$  presente come  $H_2CO_3$  è necessario acidificare l'acqua: metodo del limone in acqua fredda, si vede che si libera  $CO_2$ .

Il ragionamento fatto su questo sistema acqua- $CO_2$ , si può applicare a

do per precipitare il rame. Ma per precipitare il rame si toglie dalla soluzione ammoniacale e pu fare questo e' necessario far spostare la reazione (5) verso sx quindi e' necessario beneficiare (solitamente con soda caustica). Dalla soluzione del beugio essicato si libera ammoniacale gessosa e il rame reagisce con l'acqua, forma  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e si deposita: in questo modo il beugio e' liberato del rame in cuervo.

Le soluzioni solide rispetto a quelle liquide hanno tempi di raggiungimento di equilibrio estremamente lunghi.

Questo principio e' alla base della tempra dei materiali.

Ad esempio temprando un acciaio si ottiene una particolare forma cristallina che non e' quella di equilibrio, ma che conferisce particolare resistenza al materiale. L'operazione di tempra consiste nel ripetuto raffreddamento del metallo. Nel caso dell'acciaio soggetto a tempra, questo da vita ad una particolare forma cristallina detta martensite. Queste condizioni di non equilibrio della forma cristallina decadono in tempi molto lunghi.

Il risultato e' che affilando un acciaio temprato, il filo d'ara metallico di cui e' affilato un acciaio.

La dose ha diverse modalità di essere rappresentata e ricerca della via di esposizione:

- ingestione → dose espressa in  $mg/kg_{corporeo}$ ;
- inalazione → dose espressa in  $mg/m^3$  aria associata alla durata di esposizione (4)
- contatto → dose espressa in  $mg/kg_{corporeo}$ ,

in slides 6 e 7 sono riportati diversi punti fondamentali significativi della curva dose-risposta:

$LD_{50}$  livello della dose alla quale il 50% degli organismi che sono stati sottoposti alla prova hanno manifestato un danno espresso dall' $LD_{50}$

Altri parametri importanti sono  $NOEC$  e  $LOEC$ . HATC

La sostanza con soglia ha un  $NOEC$  e un  $LOEC$ .

La curva dose risposta è il seguito di uno studio di sostanze che comportano tossicità acuta (esposizione importante → risposta importante e rapida)

Le lesioni croniche che portano anche a conseguenze di tipo oncologico (tumori) non presenta una soglia; non si conosce il livello di esposizione al di sotto del quale si manifesta il fenomeno. (slide 8)

Questo perché le lesioni croniche e le conseguenze di fenomeni molto complessi e si manifestano in maniera diversa da soggetti e soggetti spesso soggetti esperti più tempo ed ambiente rispetto ad altri con cancerosi tumori

Dall'analisi dei dati statistici si possono si riesce ad extrapolare una curva che rappresenta (la probabilità di causare malattia) rischio dell'effetto sfavorevole in funzione della dose di esposizione.

Il minimo della curva rappresenta la minima dose di cui si ha conoscenza che provoca il danno, comporta già un danno inscalfibile, per questo non può essere considerata una soglia (punto \*).

Preferirebbe proteggersi prima di esservi a tale dose, ma non si hanno conoscenze.

Si extrapola una retta che scende fino a rischio pressoché nullo con pendente che rappresenta la probabilità di incremento di patologia e fonte di un incremento continuo di esposizione. (slope factor)

Il  $CMC$  esiste una condizione di ristrettezza in cui l'ambiente inquinato può essere messo in comunicazione con l'esterno (dopo avere stato sigillato durante la bonifica) se la conc. di inquinanti in aria è inferiore di 2 fibre/l'aria.

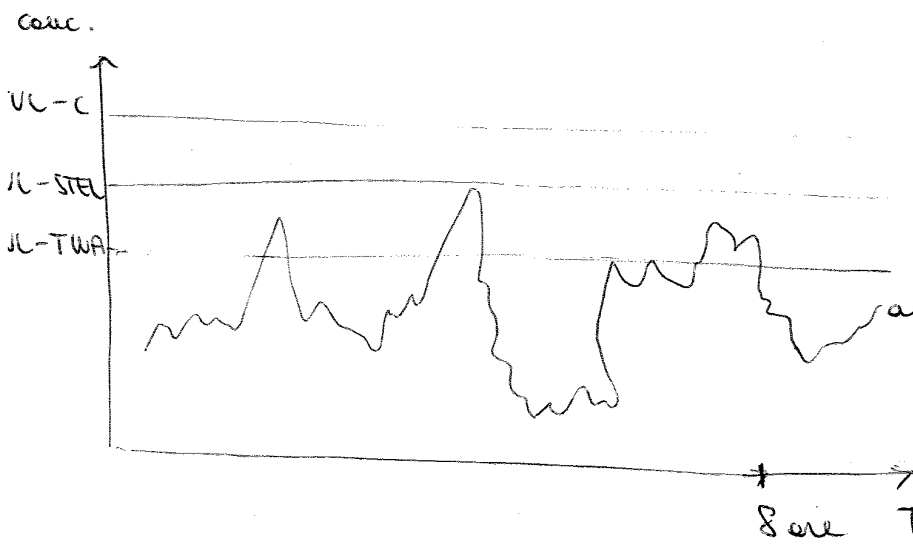
Questo è il valore di fibre di amianto naturalmente presente in aria.

La classificazione di pericolo delle sostanze serve per operare in pieno sicurezza -

Nel campo dell'igiene ambientale è importante sapere ambienti di lavoro che rispettano i limiti di conc. delle sostanze prodotte dai processi industriali, cioè ambienti che non comportino rischi tossicologici per i lavoratori.

Per i lavoratori industriali che si occupano di igiene ambientale definiscono dei limiti massimi usati come TW che rappresentano in termini di conc. le sostanze in ambiente che si ritengono compatibili con la vita lavorativa della persona media senza che questa subisca da un inquinamento e seguito dall'esperienza alla sostanza.

Il senso diversi tipi di TW in base alle diverse condizioni di esposizione: TVC-TWA, TVC-STEL, TVC-C dove  $TVC-C > TVC-STEL > TVC-TWA$ .



Supponiamo di rappresentare graficamente la conc. di una sostanza prodotta in un ambiente lavorativo. Anche mai la conc. delle sostanze prodotte rischi essere costante poiché si usano diverse sostanze in diversi cicli produttivi con diverse operazioni all'interno di un ciclo stesso. Dunque l'andamento

alla conc. della sostanza nell'arco delle 8 ore lavorative e come quello sopra rappresentato.

Il primo verifica da fare è rispetto al TVC-TWA. Se l'area sotto la curva è uguale o maggiore di quella sotto la curva della linea dell'andamento della conc. (che da ora chiameremo a), significa che non c'è pericolo nell'ambiente di lavoro.

Successivamente bisogna valutare se i punti che superano il TVC-TWA (cioè i picchi) rispetto a 15 min con un intervallo di 60 min siano contenute sotto TVC-STEL.

Infine verificare il TVC-C <sup>non</sup> deve essere superato.

e la senza di tali rapporti ( $C^k/TW$ ) e' uguale all'emite significa che l'ambiente di lavoro e' al limite dell'ammittibile. Di solito si riferisce essere al di sotto di  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ .

Il criterio di valutazione tossicologica basato sulla formula scritta prima e' un criterio qualitativo di valutazione, sia in senso positivo che negativo.

è positivo perché sostanze diverse hanno conseguente diverse se ogni sostanza diversa, quindi in realtà l'effetto additivo degli inquinanti a ritento in base alle loro specificità se un determinato organo soffre. Il fatto di tenere tutte le sostanze e percorsi dell'organo sofferto e' a scataggio di titoli, e' un metodo cautelativo.

è negativo perché due sostanze pensano interagire fra loro creando una terza che sia più pericolosa delle altre due considerate singolarmente. A questo senso e' emblematico l'esempio dell'inquinamento atmosferico dovuto agli ozoni di ozono  $NO_x$ . I principali ossidi d'azoto sono  $NO_2$  e  $NO$  che derivano dai fumi della combustione.

L' $NO$  e' un gas poco solubile con nessun particolare effetto sull'organismo, frena l'erfipia. L' $NO_2$  e' un gas solubile che forma composti acidi (quando si solubilizza) che ha effetto tossico sulle mucose, dunque e' più pericoloso dell' $NO$ .

La normativa sulla qualità dell'aria dice che nell'aria urbana non bisogna superare il limite di  $40 \mu g/m^3$  come concentrazione media giornaliera per non più di 35 giorni all'anno e di  $200 \mu g/m^3$  come concentrazione media per più di 200 giorni all'anno.

Per ossidi d'azoto pensano però reagire con composti amminici dando vita alle nitrosamine, le quali si pensa possano dare vita a conseguenze molto gravi (tumori).

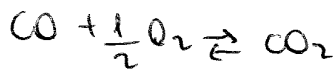
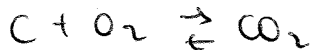
Se conosciamo le (kcal/g) dividendo per il peso atomico i calori di combustione si ha:

$$\text{per C} : 94000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = 7833 \text{ kcal/g}$$

$$\text{per H} : 58000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ g}} = 58000 \text{ kcal/g}$$

is' significa che il idrogeno ha un'alta densità di energia.

Le reazioni che avvengono durante la combustione del carbonio sono date dai seguenti equilibri:



La formazione di CO è più favorita ed avviene ad alta temperatura, mentre la formazione di CO<sub>2</sub> avviene a bassa temperatura. Questo perché la reazione che porta alla formazione di CO<sub>2</sub> è più esotermica di quella che porta alla formazione di CO?

Nei fumi degli altiforni di acciaio che operano a 1500-1600 °C si trova più CO che CO<sub>2</sub> per il motivo appena detto.

in slide 3 si vede la necessità del recupero dell'energia di attivazione per l'autoaccensione della reazione di combustione.

Si sono due curve: una reazione di combustione e' fatta avvenire senza l'ausilio di un catalizzatore (curva in alto), e l'altra con l'ausilio di un catalizzatore.

I catalizzatori sono sostanze che non partecipano alla reazione (cioè non si consumano nella reazione), ma che hanno l'effetto di ridurre l'energia di attivazione.

Come si caratterizzano le condizioni di combustione?

Si caratterizzano esprimendo delle grandezze che sono caratteristiche per ogni sostanza; nel campo della combustione si parla di limiti di infiammabilità.

Il limite di infiammabilità indica un intervallo di concentrazione e di rapporto fra combustibile e miscela comb. entro il quale la combustione avviene (senza rapporti percentuali).

Il limite inferiore e' il valore minimo percentuale, fra combustibile e miscela combust-combur. per il quale si ha la combustione. Nel momento in cui il rapporto viene rispettato, una volta immersa la combustione (cioè una volta raggiunta l'energia di attivazione) la combustione si autoaccende.

o temperatura di infiammabilità (slide 9) e' quella temperatura sopra la quale la temperatura di reazione dei componenti e' sufficiente a soddisfare i limiti di infiammabilità e quindi la combustione si prezenta di tale temperatura e' molto variabile a seconda della sostanza.

Energia minima di accensione <sup>(10<sup>-4</sup> J)</sup> e' l'energia minima necessaria da introdurre in una miscela combustibile perche' questa sviluppi la reazione di combustione.

Come si vede da slide 10, queste energie sono molto basse, quindi, penso basta una scintilla per innescare la combustione.

La slide 11 si vede come la diversa volatilità dei combustibili influenti sia la temperatura di infiammabilità che i limiti di infiammabilità etc.

o temperatura di autoaccensione (slide 12) e' quella temperatura alla quale una miscela combustibile inizia a bruciare spontaneamente in modo continuo senza bisogno di innesco. Sono temperature molto alte. Per motivi evidenti di sicurezza e' da monitorare la temperatura di autoaccensione nello stoccaggio delle sostanze.

Il potere calorifico e' inteso la quantita' di calore sviluppata dalla combustione dell'unita' di combustibile. Nel caso in cui il combustibile sia stato per unita' di combustibile s' intende la massa di 1 kg, se il combustibile e' allo stato liquido per unita' s' intende il kg @ 1 l, per combustibili allo stato gassoso si si riferisce a Nm<sup>3</sup>.

Nel caso in cui fra i prodotti di combustione (e' acqua) si distinguono il potere calorifico inferiore e superiore (pci e pcs). [kJ/kg] !!

Si parla di pci quando l'acqua prodotta nella reazione di combustione e' in fase di vapore, mentre si parla di pcs quando l'acqua prodotta nella reazione di combustione e' in fase liquida.

si consideri la reazione di combustione del metano:



in tale reazione di combustione si libera dell'acqua. Questo può rimanere allo stato vapore o può condensare allo stato liquido. Il calore latente di vaporizzazione dell'acqua e' particolarmente elevato (circa 540 kcal/kg). L'acqua in tale reazione si libera allo stato vapore perche' la reat. di combustione del metano comporta temperature superiori a 1000°C. Se si vuole condensare l'acqua formata si ha cessione di calore. Questa cessione di calore si ottiene nello scambio a condensazione in conseguenza del fatto che nella combustione del metano si sviluppa



Il sistema si pone in passato con 3 casi:

- $Q_g = Q_d$ . Il calore generato è uguale alla quantità dispersa. La temperatura dell'ambiente in cui avviene la reazione di combustione resta costante nel tempo. Mantenendo costante la temperatura, la velocità di reazione resta stazionaria (cioè  $k$  resta costante) perché questa dipende dalla temperatura. Si parla di condizioni di combustione stabile, controllata: è quella che avviene e così pseudo-stazionaria il gas.
- $Q_g > Q_d$ . La differenza tra calore generato e calore disperso resta all'interno del sistema, quindi aumenta la temperatura del sistema e di conseguenza aumenta la velocità di reazione ( $k$  aumenta). Se aumenta  $k$ , aumenta anche la portata con cui si libera calore e di conseguenza aumenta sempre di più la differenza tra  $Q_g$  e  $Q_d$  creando un positivo e repentino aumento di velocità della reazione sino a giungere alle condizioni esplosive: velocità di reazione talmente elevata che gli effetti si manifestano in onde di pressione.
- $Q_g < Q_d$ . La quantità di calore dispersa è maggiore di quella generata. Il sistema si raffredda e la velocità di reazione diminuisce. Tale processo porta allo spegnimento della reazione.

Le condizioni del sistema influenzano molto il fenomeno della combustione portando a condizioni di combustione controllata o esplosiva.

Ad esempio consideriamo una caldaia a gas. Questo ha un bruciatore in cui vengono alimentati aria e combustibile. Accendo si evende la caldaia la prima cosa che avviene è l'attivazione di una valvola che porta aria al bruciatore senza che il combustibile venga immesso al bruciatore. In un secondo momento viene introdotto il combustibile a questo modo si evita il fenomeno di esplosione perché basterebbe una scintilla per far sì che  $Q_g > Q_d$ .

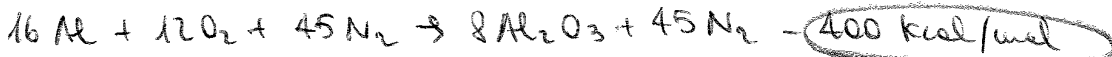
Le reazioni di esplosione sono molto complesse.

Per ragioni di chiarezza si distingue tra condizioni di infiammabilità e di esplosione: cioè qualsiasi miscela che è in condizioni infiammabili è potenzialmente esplosiva.

in slide 16 sono rappresentati i diagrammi di esplosione del metano e dell'etano. Si nota che la variazione di pressione delle due miscele è elevatissima in tempi piccolissimi (microsecondi).

La pressione in sé non sono elevatissima (al massimo qualche decina di atmosfere), cioè sono pressioni che sono normalmente gestite in contenitori e problema è la variazione repentina di pressione che porta alla formazione di onde d'urto, queste caratterizzano i fenomeni esplosivi.

alluminio e contatto con una si affida quersuato calore:



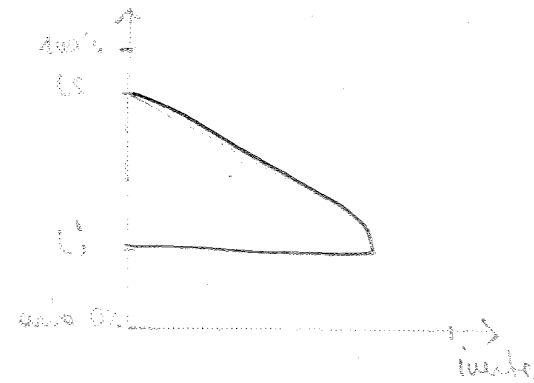
se l'alluminio è molto piccolo in dimensioni, la polvere si ossida con facilità e poiché il calore non si disperde\* la temp. delle particelle aumenta improvvisamente fino a creare esplosione.

Il calore non si disperde perché essendo le particelle molto piccole e conide molto che solo la tip. esterna si ossida, non c'è abbastanza metallo tale da disperdere il calore.

lo studio che si effettua per valutare quali condizioni sono realistiche entrare che si possa avere una combustione o verificare un'esplosione viene eseguito a mezzo della curva di infiammabilità (slide 24)

questa è rappresentata su un diagramma che pone in evidenza il rapporto tra combustibile ed aria. Quindi è secondo del p.to pero nelle ascisse si riguarda una miscela aria-combustibile (al 100% corrisponde il combustibile puro, allo 0% il comburente puro). Su quest'axe si possono individuare i limiti di infiammabilità superiore ed inferiore: tutte le miscele comprese in questo intervallo, sono miscele combustibili.

100% combustibile



Un eccesso è ripartito la concentrazione di un terzo comburente che non partecipa alla reazione, es. un inerte come l'azoto. Se si è in condizioni di L1 significa che si ha il minimo di miscela combustibile e più ossigeno rispetto a quella stechiometrica. Introdurrendo il terzo comburente, questo fa variare le percentuali particolari del sistema. Comburente a diluire la miscela con inerte si osserva

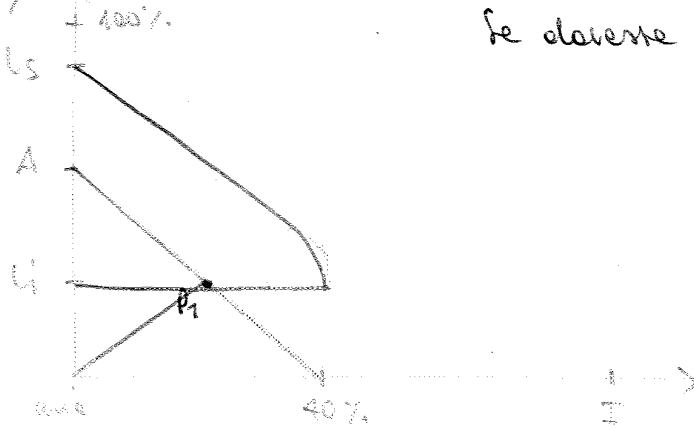
ad un punto in cui la miscela non sarà più combustibile. Il sistema viene reso che venga una volta equivalente in quanto l'inerte diluisce il comburente sempre più, ma questo resta sempre molto abbondante rispetto al combustibile in pratica aumentando l'inerte l'ossigeno è sempre fatto rispetto al combustibile, ma ad un certo punto non c'è più l'ossigeno necessario per la combustione.

Se si è in condizioni di L2 si ha poco comburente rispetto al combustibile. Stechiometricamente ho tanto combustibile rispetto a quello necessario per consumare tutto l'ossigeno. Introdurre inerte si riduce ancora la percentuale dell'ossigeno e il limite di infiammazione scende drasticamente.

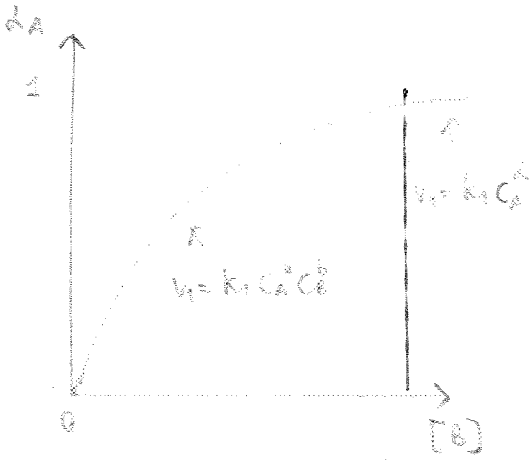
L'aria comparsa tra la linea zero e la curva di infiammabilità, questa rappresenta il campo di infiammabilità della miscela combust-ossidante.

Il discorso appena fatto si può sostenere anche nel caso in cui il costo di iniettare acqua pro nella miscela A, si mantenga anche una miscela aria - acqua con acqua al 40%. (ci si sposta lungo linea verde). Con la stessa combinatoria usata si ottiene il seguente schema:

combust/combustibile



Se dovete entrare aria senza il sicuro!



Facciamo un ragionamento qualitativo  
Ovviamente se  $[B] = 0$  la reazione da sé verso  
di non può avvenire e il grado di reazione  
è zero.

Introducendo una concentrazione nota di  $[B]$  in  
un caso regolare.

Stabilendo l'equilibrio si ricavano i  
valori di  $[A]$ .

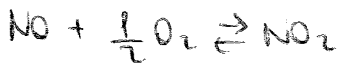
Inizialmente all'aumentare di  $[B]$ , aumentano  
anche  $[A]$ , si dice che  $[B]$  limita  $[A]$ .

Ad un certo punto, però, anche aumentando  
 $[B]$ , il reagente  $A$  reagisce sempre meno.

Il reagente  $A$  diventa limitante nel sistema. Si era una condizione  
come quella rappresentata dal grafico. La condizione  $v_A = 1$  è  
sufficiente. Dal momento in cui  $B$  non è più limitante nel sistema, la  
velocità di reazione dipenderà solo da  $A$  (nel grafico questo si ha  
nella parte blu verso di):  $v_1 = k_1 C_A^2$ .

In questo modo è molto più semplice studiare sistemi da cui velocità  
di reazione dipende solo da un reagente, piuttosto che studiare sistemi  
a cui cinetica dipende da più reagenti.

Ad esempio nel sistema:



Il reagente limitante è  $NO$  perché le sue concentrazioni in aria sono di  
ordini di grandezza inferiori a quelle di  $O_2$ .

Tutto questo discorso è per dire che per le reazioni chimiche si possono  
fare diverse equazioni di velocità di reazione, (però si determinano velocità  
rispetto ad agenti limitanti) (sono equazioni più semplici). Quindi il coefficiente  
di riferimento è importante per lo studio delle velocità di reazione.

La velocità di reazione è la velocità con cui le mole si trasformano e  
quindi è una variazione di concentrazione nel tempo.

Per quanto riguarda un reagente la velocità di reazione è  $-dC/dt$   
(il meno sta a giustificare che nel tempo il reagente scompare), mentre per  
un prodotto è  $dC/dt$  (perché il prodotto si forma).

Le reazioni chimiche mette in relazione le velocità dei prodotti con  
quelle dei reagenti:

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

Capire meglio e prima  
nel br. 21/02

Da dove escono questi rapporti? [chimica]

Per una generica reazione  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

si ha che i coefficienti ha le variazioni di concentrazione con segno opposto

## Modelli di riferimento del reattore chimico

È necessario avere le reazioni chimiche in ambienti chiamati reattori chimici.

Esistono diversi tipi di reattori

quasi rappresenta un modello attraverso il quale si interpreta un certo tipo di fenomeno

Esistono reattori continui nei quali entrano in continuo un flusso di reagenti ed esce in continuo un flusso di prodotti.

Esistono dei reattori discontinui nei quali non entra e non esce nulla. Questi reattori contengono la miscela reagente dalla quale si ottengono i prodotti attraverso il compiersi della reazione chimica -

I reattori si adattano a seconda delle condizioni stazionarie o meno del sistema. I reattori a regime stazionario rappresentano modelli nei quali le caratteristiche del sistema (pressione, temperatura ecc.) non variano nel tempo, viceversa per i reattori in condizioni non stazionarie.

Possiamo in rassegna i vari casi.

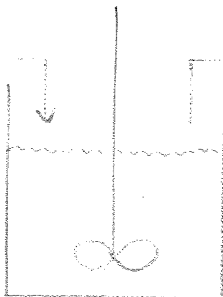
- reattore continuo completamente miscelato che opera in regime stazionario (CSTR: continuous flow Stirred Tank Reactor)

Per reattore continuo s'intende che entra in continuo un flusso di reagenti ed esce un flusso di prodotti in continuo, mentre per reattore completamente miscelato si intende che in qualsiasi punto all'interno del reattore le condizioni di temperatura, pressione, concentrazione della miscela sono identiche.

$c$  in mol/m<sup>3</sup>!!

$F$  (m<sup>3</sup>/h)

$C_{A_0}$   
 $C_{B_0}$



$F$

$C_{Af}$   
 $C_{Bf}$   
 $C_{cf}$   
 $C_{df}$

condit.  
finale -  
uscita

Il reattore CSTR può essere schematizzato come di fianco.

Il reattore è alimentato in continuo da una portata  $F$  (m<sup>3</sup>/h) di una soluzione che contiene i reagenti A e B in concentrazioni  $C_{A_0}$  e  $C_{B_0}$

(lo zero pedice indica le condizioni iniziali)

Per semplice ipotesi che la reazione chimica d'interesse non compatti varia

serie di volume

Allora se entra una portata  $F$  e si è in condizioni continue e stazionarie, esce una portata  $F$  (uguale a quella d'ingresso).

All'interno del reattore avviene la reazione chimica quindi in uscita la portata contiene una soluzione dei reagenti A e B che non hanno reagito e i prodotti C e D formati (il pedice  $f$  indica le condizioni finali).

Dunque:

$$F(C_{A0} - C_{Ap}) = V k C_{Ap}^d \quad (1)$$

si introduce il grado di conversione  $x$  per il reattore tra la quantità di moli che hanno reagito e le moli iniziali (dunque  $0 < x < 1$ ).

Quindi la differenza tra  $C_{A0}$  e  $C_{Ap}$  è per la quantità di A che ha reagito:

$$C_{A0} - C_{Ap} = C_{A0} \cdot x$$

mentre  $C_{Ap}$  è per la quantità di reagente che non ha reagito:

$$C_{Ap} = C_{A0} (1 - x)$$

inviando in (1):

$$F C_{A0} x = V k [C_{A0} (1 - x)]^d$$

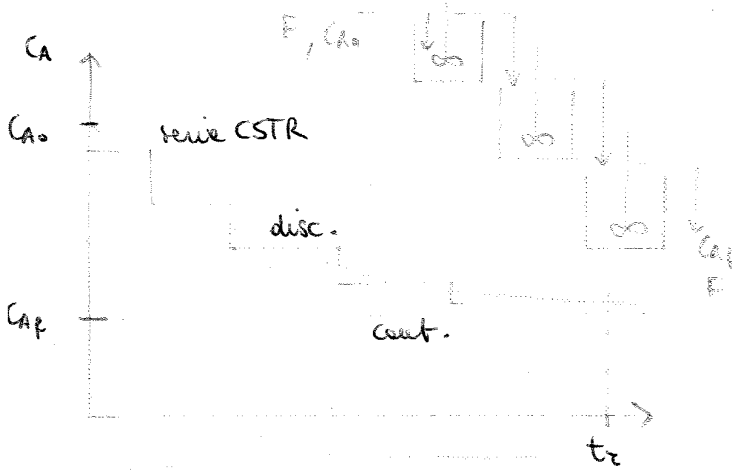
Questo è il bilancio di materia per un reattore CSTR sentito nei confronti del reagente A.

Se si volesse scrivere il bilancio per il prodotto di reazione B, basta tener presente che:

$$F C_{A0} x = \frac{a}{d} F C_{Dp}$$

osservazione: la velocità del reattore è quella compensata all'uscita del reattore. Allora se l'esponente della velocità cinetica, cioè  $d$ , è maggiore di zero, significa che la velocità di reazione aumenta all'aumentare della concentrazione. Poiché la conc. in uscita del reagente è minore rispetto a quella in entrata, la velocità con cui lavora il reattore è quella compensata alla concentrazione in uscita, cioè la velocità.

vedi pag. 41



Rappresentazione nel tempo della concentrazione del reagente A, la tangente alla curva rappresenta la velocità di reazione cioè  $dC_A/dt$  che diminuisce progressivamente nel tempo, fino a  $t_r$  dare la concentrazione usata serie più.

La velocità di reazione per un reattore batch varia nel tempo.

Per un reattore CSTR la velocità

di reazione rispetto al batch è quella minima perché la concentrazione di A nel reattore continuo è pari a  $C_{Ap}$  cioè alla minima concentrazione, anche tale velocità è costante nel tempo.

La velocità di reazione esprime quanto sostanza nell'unità di tempo viene convertita, dunque a parità di quantità di sostanza da convertire, il reattore continuo agisce più lentamente del discontinuo (serveva tempi di reazione maggiori rispetto al batch). Il reattore continuo ha il vantaggio di funzionare in continuo, cioè si ha un flusso in uscita costante. Per aumentare la velocità del funzionamento in continuo si può eseguire una cascata di reattori continui posti in serie. Si avrebbe una condizione di funzionamento che interpola per sezioni la curva di funzionamento del reattore discontinuo. Le condizioni più sfavorevoli si avrebbero per l'ultimo reattore continuo posto in serie. Ogni sezione corrisponde ad un reattore.

Un reattore discontinuo può essere interpretato come una serie infinita di reattori continui in serie.

A questo punto si può effettuare un confronto in termini di produttività (P) il reattore batch con il CSTR ipotizzando di avere steno coefficienti e steno variazioni di concentrazione nei due sistemi.

Per produttività s'intende la quantità di materia prodotta (o consumata se si parla di reagente) nell'unità di tempo [kg/h].

Per il CSTR la quantità di reagente che ha reagito (cioè che è stata consumata) nell'unità di tempo, cioè la produttività è:

$$P = F_{CA0} \times \left[ \frac{\text{mol}}{h} \right]$$

Per il reattore batch la quantità di sostanza che scarseggia nell'unità di tempo, cioè la produttività è:

$$P = \frac{V C_{A0} \times}{t_r + t_{tm}}$$

- Reattori tubolari o a pistone

I reattori a pistone sono caratterizzati dal fatto di lavorare in continuo (entro un contenitore una portata e fuoriesce un contenitore la stessa portata entrante) e dall'aver completamente miscelato

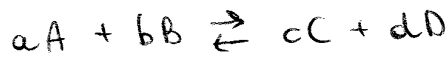
alla direzione perpendicolare al moto (qui si conservano questi stene caratteristiche del sistema in termini di temperatura, pressione ecc) e completamente miscelato nella direzione del moto (due sezioni collegate non si mescolano di loro e quindi possono avere caratteristiche diverse). Si considera come un reattore discontinuo solo che le caratteristiche variano nello spazio non nel tempo (come per il batch), il reattore si studia come un batch dove alla variabile tempo si sostituisce la relazione  $t = l/v$ , dove  $l$  è la distanza alla quale si vuole studiare il sistema e  $v$  è la velocità del flusso ( $v = F/S$  con rapporto tra portata in m<sup>3</sup>/s e sezione del tubo). È un reattore che presenta sia caratteristiche del CSTR che del batch, strettamente sono reattori caratterizzati da grande mescolata (senza molto lunghi rispetto alla sezione trasversale  $S$ ) in quanto non è semplice avere totale miscelata trasversale e spesso miscelata longitudinale per via lunghezza del tubo.

Bilanci di energia

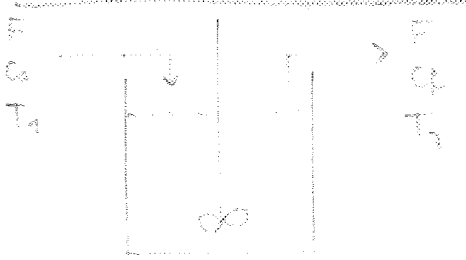
Una reazione chimica, perché avvenga, coinvolge sempre aspetti di carattere energetico.

Inoltre accanto ai bilanci di materia è necessario scrivere bilanci di energia.

Consideriamo un reattore CSTR. Sottintendiamo il reagente o il prodotto della generica reazione di studio e indichiamo la concentrazione in ingresso come  $C_0$  e quella in uscita  $C_f$ . La reazione generica è:



Il bilancio di materia è:



$$F C_0 x = F (C_0 - C_f) = \tau V = V k [C_0 (1-x)]^2$$

In maniera del tutto analoga al bilancio di materia si può scrivere il bilancio di entalpia: l'entalpia che entra più l'entalpia che si genera è uguale all'entalpia che esce più quella che si accumula.

L'entalpia rappresenta il contenuto energetico del sistema.

L'entalpia in ingresso è l'entalpia contenuta nel flusso entrante nel reattore.



Il bilancio di energia si può fare anche per un contattore batch Non si hanno flussi in ingresso. Il bilancio entalpico è composto dall'energia che si libera nel sistema e da quella accumulata.

$$V c_p \Delta \bar{T}_r = V_p c_p (T_p - T_i) + Q_d$$

sopponendo che il volume non cambia

anche il bilancio per l'CSTR è espresso in termini di potenza, per il batch è espresso in termini di energia. Facciamo alcuni dimensionamenti

$$\begin{matrix} V & c_p \times & \Delta \bar{T}_r & & V & P & c_p & T \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \frac{m^3}{s} & \frac{J}{m^3} & \frac{J}{kg} & = & \frac{m^3}{s} & \frac{kg}{m^3} & \frac{J}{kg \cdot ^\circ C} & ^\circ C \end{matrix} \rightarrow \textcircled{J = J}$$

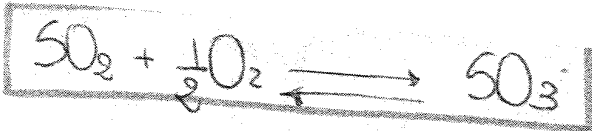
Rendimento:

Questo si parla di processi, ci si riferisce al rendimento. Il rendimento è un numero adimensionale compreso tra 0 ed 1 e rappresenta il rapporto tra ciò che si è ottenuto e il massimo che si sarebbe potuto ottenere. Per le reazioni chimiche il massimo ottenibile è l'equilibrio termodinamico e il rendimento si chiama rendimento rispetto al termodinamico.

si preferisce però riferirsi ad un rendimento che esprime il rapporto tra quello che si è ottenuto dalla reazione chimica e quello che si sarebbe ottenuto se tutti i componenti avessero reagito (non consideriamo le reazioni di equilibrio  $\rightleftharpoons$ , ma le consideriamo come se fossero  $\rightarrow$ ). Il rendimento può anche essere energetico, è il rapporto tra l'energia ottenuta dalla reazione e quello che avrei potuto ottenere se tutto il reagente avesse reagito.

in campo ambientale si cerca di avere dei rendimenti molto vicini all'unità (cioè di circa il 100%) soprattutto per sostanze molto pericolose in campo industriale i rendimenti possono essere anche molto distanti dall'unità.

11/10  
25/03



CAP. III

EQUILIBRIO IN REATTORI ADIABATICI

n n  
è una  
di con  
rea=  
poni=

III.1) Determinare le condizioni di reazione per la conversione di SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub>, a pressione atmosferica, a partire da una miscela di gas, a 400°C, così composta:

- SO<sub>2</sub>      7,8%
- O<sub>2</sub>        10,8%
- N<sub>2</sub>        81,4%

nelle seguenti alternative:

- A) Reazione in unico stadio adiabatico
- B) Reazione in due stadi adiabatici con raffreddamento a 400°C del gas di uscita dal primo stadio
- C) Reazione in due stadi adiabatici con asportazione dell'80% della SO<sub>3</sub> in uscita dal 1° stadio
- D) Reazione in due stadi adiabatici con aggiunta di aria 1:1, a 350°C, ai gas in uscita dal 1° stadio
- E) Reazione in unico stadio con reattore raffreddato, mediante circolazione d'acqua a 25°C (capacità di raffreddamento 0,07 Kcal

°C 100 moli (salto termico)

Sono note le entalpie standard di formazione delle SO<sub>3</sub>, e SO<sub>2</sub>:

formazione  
a  
25°C

$$\begin{aligned} (\Delta H_f)_{293} \text{ SO}_3 &= -94,45 \text{ Kcal/mol} \\ (\Delta H_f)_{293} \text{ SO}_2 &= -70,96 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

di una mole

e i calori specifici medi dei gas, indicati in tabella

Tabella ... Calori specifici medi molari dei gas fra 25 e t°C (p=0), cal/(mole) (°K).

t	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	Aria	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
25	6,89	6,991	8,065	6,072	7,017	7,134	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
100	6,92	6,972	8,085	6,090	7,030	7,144	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
200	6,947	6,998	8,107	6,111	7,051	7,161	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
300	6,970	7,020	8,128	6,131	7,069	7,175	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
400	6,992	7,040	8,148	6,149	7,085	7,186	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
500	7,011	7,058	8,167	6,166	7,100	7,195	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
600	7,028	7,073	8,185	6,181	7,113	7,204	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
700	7,043	7,087	8,201	6,195	7,124	7,211	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
800	7,056	7,100	8,216	6,208	7,133	7,216	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
900	7,068	7,112	8,230	6,219	7,141	7,220	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1000	7,079	7,123	8,243	6,229	7,148	7,223	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1100	7,089	7,133	8,255	6,238	7,154	7,225	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1200	7,098	7,142	8,266	6,246	7,159	7,226	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1300	7,107	7,150	8,276	6,253	7,163	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1400	7,115	7,158	8,285	6,259	7,166	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1500	7,123	7,165	8,293	6,264	7,168	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1600	7,130	7,172	8,300	6,268	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1700	7,137	7,178	8,306	6,271	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1800	7,143	7,184	8,311	6,273	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
1900	7,149	7,189	8,315	6,274	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
2000	7,154	7,194	8,318	6,275	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
2100	7,159	7,198	8,320	6,275	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
2200	7,164	7,202	8,321	6,275	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83
2300	7,168	7,205	8,321	6,275	7,169	7,227	8,024	8,885	6,06	8,12	8,55	6,54	10,46	12,11	12,83

Moli di specie presenti nel sistema

	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Tot.
ingresso (1)	7,8	10,8	81,4	-	100
equilibrio (2)	7,8 - x	10,8 - $\frac{x}{2}$	81,4	x	100 - $\frac{x}{2}$

Si ragiona su un totale di 100 moli per comodità.

Il totale diminuisce! Perdita di volume.

La composizione finale (usc' quella di equilibrio) non la conosciamo, per cui è necessario introdurre un incognita. Ovviamente è il corso di reazione incognita le moli di SO<sub>3</sub> prodotte. Se si sono prodotte x moli di SO<sub>3</sub> significa che si sono consumate x moli di SO<sub>2</sub>,  $\frac{x}{2}$  moli di O<sub>2</sub>, dunque nel sistema overso rimangono 7,8 - x moli di SO<sub>2</sub>, 10,8 -  $\frac{x}{2}$  moli di O<sub>2</sub>. l'altro non reagisce. Il totale è dato dalla somma algebrica.

Il totale ci si accorge che la reazione di ossidazione della SO<sub>2</sub> produce una diminuzione di volume, infatti osservando la reazione si passa da 1,5 moli di reagenti a 1 mole di prodotto.

Ma è semplice scrivere la K<sub>p</sub> in termini di frazioni molari e pressione totale:

$$K_p = \frac{y_{SO_3}}{y_{SO_2} \cdot y_{O_2}^{1/2}} \cdot P_{tot}^{(1-1-1/2)} = \frac{\left(\frac{x}{100-x/2}\right)}{\left(\frac{7,8-x}{100-x/2}\right) \left(\frac{10,8-x/2}{100-x/2}\right)^{1/2}} \cdot P_{tot}^{-1/2}$$

osserviamo che il sistema lavora a pressione costante.

e conosciamo la temperatura di equilibrio (T<sub>2</sub>) ricorriamo la K<sub>p</sub> e risolveremo l'equazione scritta sopra per trovare la x. Questo però non si può fare perché non si conosce T<sub>2</sub>.

Si procede per tentativi, ipotizzando certi valori di x, trovando la K<sub>p</sub> e relazionando alla temperatura. In questo modo si può rappresentare in un grafico x-T l'andamento dell'equilibrio.

Per fare questo è necessario attribuire ad x dei valori che siano reali. Ovviamente si parte da x=0, ma quale può essere il valore massimo? Bisogna capire quale sia il reagente critico alla conversione e guardando la reazione si nota che se SO<sub>2</sub> reagisce tutto, consumerebbe 7,8 moli di O<sub>2</sub>, ma di ossigeno ce n'è in abbondanza (10,8 moli).

quindi x può variare tra 0 e 7,8.

Di conseguenza imperturbato la seguente tabellina.

Facendo all'equilibrio termodinamico e accennando essendo una condizione che rappresenta il bilancio entalpico al vario della temperatura cioè che per il gas dai  $400^\circ\text{C}$  alla temperatura finale che è incognita il bilancio entalpico dice che il calore finale è pari alla somma di quello dello stato iniziale e di quello che si genera nel reattore in seguito alla conversione di reagenti in prodotti (ovviamente stiamo considerando il sistema stazionario, cioè accumulando). \*

Abbiamo ipotizzato la funzionamento del reattore in due stadi: il primo a  $T = \text{cost} = 400^\circ\text{C}$  in cui avviene la reazione ed il secondo stadio in cui tutto il calore generato dalla reazione va a scaldare i prodotti e portarli alla temperatura finale.

Abbiamo già trovato il calore (entalpia) che si libera se la reazione avvenisse completamente a  $400^\circ\text{C}$  (cioè  $\Delta H_{r, 400^\circ\text{C}}$ ), una bisogna calcolare come questo modo o scaldare i prodotti e dunque bisogna considerare il fattore di conversione X.

La quantità di calore che si genera per scaldare i componenti del gas in uscita dal reattore è:

$$\Delta H_{r, 400^\circ\text{C}} \cdot X = (T_2 - 673) \left( X c_{p_{\text{CO}_2}} + (7,8 - X) c_{p_{\text{CO}_2}} + \left(10,8 - \frac{X}{2}\right) c_{p_{\text{O}_2}} + 81,4 c_{p_{\text{N}_2}} \right)$$

il cambio di segno  $\Delta H_{r, 400^\circ\text{C}}$  per avere un numero positivo.

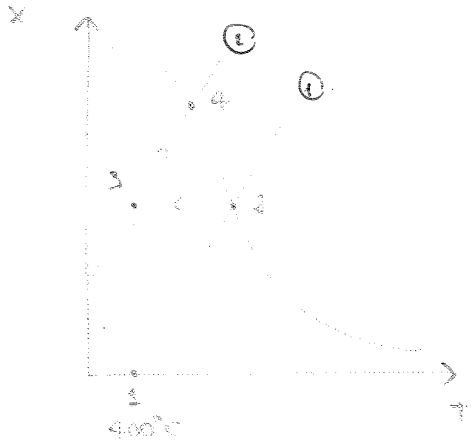
Il calore che si genera a seguito della conversione dei reagenti in prodotti (cioè  $\Delta H_{r, 400^\circ\text{C}} \cdot X$ ) è pari a quello che serve per scaldare la miscela del gas all'equilibrio (cioè quello che fuoriesce dal reattore alla temperatura finale) (per il secondo membro dell'equazione e supponendo che i  $c_p$  dei semplici elementi nell'intervallo di temp. investigato si mantengono costanti, l'equazione di bilancio entalpico rappresenta una retta nello spazio  $X - T$ . Quindi il bilancio entalpico è una retta per due punti e da informazioni su come varia la temperatura nel reattore in base alla conversione.

Questa retta è individuata da due punti. In primo luogo si conosce in quanto se  $X = 0$  significa che la temperatura finale coincide con la temperatura d'ingresso, cioè significa che non avviene la reazione perché non si genera calore.

Per trovare un qualsiasi altro punto di tale retta basta ipotizzare un valore di X e trovare il conseguente valore di  $T_2$ . Nella equazione si scrivono i  $c_p$  della temperatura  $T_2$  che noi stimiamo venga fuori dall'equazione del bilancio ipotizzando X.

Il primo stadio è quello appena analizzato.

Lo rappresentiamo graficamente sulla curva di equilibrio termodinamica e su quella del bilancio entalpico. Il numero dei punti sul grafico



indica anche quelli operati nello schema di processo.

Il primo stadio parte dal p.to 1 al p.to 2 come visto.

Immaginiamo di raffreddare il gas man mano a 400°C riportandolo man mano alle condizioni iniziali di temperatura.

Al punto 2 si muove orizzontalmente fino al punto 3. Questo punto non è sulla curva termodinamica, ciò significa che il punto 3 non corrisponde ad una condizione di equilibrio. Se oltre al raffreddamento non

si è effettuata alcuna operazione che possa comportare variazioni di estensione del sistema (cioè non si è introdotto, né estratto nulla), la

curva di equilibrio termodinamica continua a rappresentare il sistema.

in quanto questa dipende dalle  $T_p$ . La curva di bilancio entalpico, allo

stesso modo se non si è fatta variazione di materia e energia nella scritta (se si ipotizza che i calori specifici non variano molto)\*,

sempre se queste due curve non cambiano, si può tracciare una parallela

al punto 3 della retta di bilancio entalpico scritta per il primo stadio e il punto 3 si riporta all'equilibrio nel punto 4.

Il p.to 4 è il punto di equilibrio raggiunto nel secondo stadio.

Immaginiamo sempre lo stesso equilibrio della SO<sub>2</sub> e alla stessa miscela

di gas serbatoio l'equilibrio di materia alle 4 condizioni e il

bilancio entalpico del secondo stadio

	IO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Tot
1	7,8	10,8	81,4	-	100
2	7,8 - x <sub>1</sub>	10,8 - x <sub>1</sub> /2	81,4	x <sub>1</sub>	100 - x <sub>1</sub> /2
3	7,8 - x <sub>1</sub>	10,8 - x <sub>1</sub> /2	81,4	x <sub>1</sub>	100 - x <sub>1</sub> /2
4	7,8 - x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub>	10,8 - x <sub>1</sub> /2 - x <sub>2</sub> /2	81,4	x <sub>1</sub> + x <sub>2</sub>	100 - x <sub>1</sub> /2 - x <sub>2</sub> /2

dove x<sub>1</sub> e x<sub>2</sub> sono le conversioni nei due stadi

$$\Delta \bar{H}_{T_{400}} \cdot X_1 = (T_2 - 673) \left( x_1 C_{P_{SO_3}} + (7,8 - x_1) C_{P_{SO_2}} + (10,8 - x_1/2) C_{P_{O_2}} + C_{P_{N_2}} 81,4 \right)$$

$$\Delta \bar{H}_{T_{400}} \cdot X_2 = (T_4 - 673) \left( (x_2 + x_1) C_{P_{SO_3}} + (7,8 - x_1 - x_2) C_{P_{SO_2}} + (10,8 - x_1/2 - x_2/2) C_{P_{O_2}} + C_{P_{N_2}} 81,4 \right)$$

i calori specifici, o meglio le capacità termiche, se ritenute più o meno costanti consentano rette parallele tra le due curve termodinamica e quella del bilancio

- si può incrementare la conversione del sistema.

la reazione comporta una diminuzione di volume in quanto:

$$k_p = k_y \cdot P_{tot}^{-1/2}$$

$$k_y = \frac{y_{SO_2}}{y_{SO_2} + y_{O_2}}$$

è esponente negativo indica una diminuzione di volume.

Decidi per incrementare la conversione si può comprimere il volume del sistema attraverso un compressore interposto fra due stadi.

Con facendo tra primo e secondo stadio cambia l'equilibrio termodinamico (una) in questo nel secondo stadio  $P_{tot} > 1$  e nell'espressione di  $k_p$  bisogna considerare anche il termine  $P_{tot}^{-1/2}$  (nel primo stadio, per  $P_{tot} = 1$  non si considera questo termine).

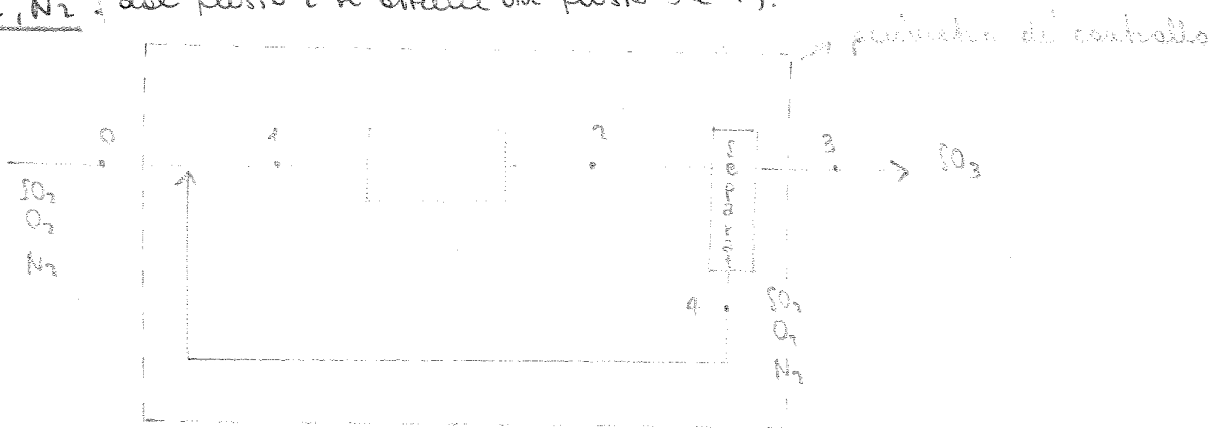
Comprimendo non cambia il bilancio entalpico (se la reazione non è elastomica non cambia di molto i  $C_p$ , la capacità termica dei due stadi si può ritenere costante, le perdite non cambiano).

\* così per spostare l'equilibrio  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$  verso dx, che corrisponde a favorire la reazione

- si possono reperire i prodotti dai reagenti (soprattutto se la reazione non è molto favorita: per ragioni termodinamiche la conversione è bassa).

l'esempio più classico è la sintesi dell'anidride. Questa si ottiene per reazione fra acido e idrogeno e l'acido è un gas verde che non ha molte vie di recupero.

Spostando di avere la possibilità di reperire l' $SO_3$  dalla uscita ( $SO_2, O_2, N_2$  dal flusso 2 si ottiene un flusso 3 e 4).



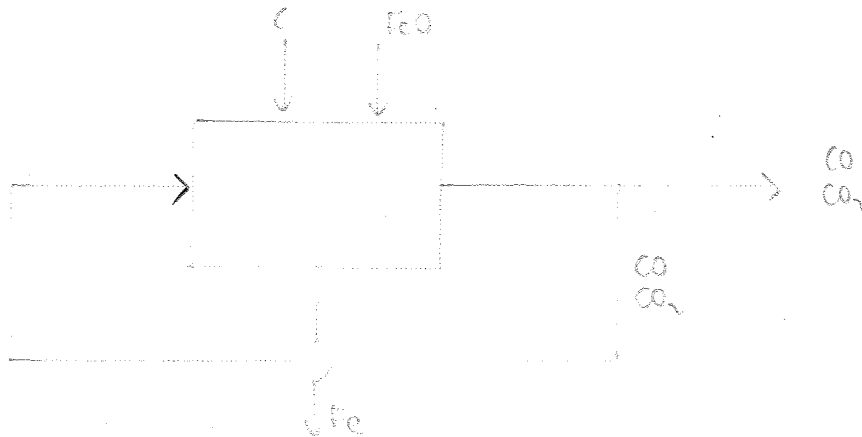
Il flusso separato (3) viene riciccolato.

Fra il punto 1 e il punto 2, si ha una conversione e di conseguenza un rendimento detto base per passaggio (nel reattore).

e facciamo un bilancio rispetto ad un volume di controllo individuato dal emittente di controllo, si fa un bilancio relativamente ai soli flussi che entrano ed escono dal perimetro, vediamo che entra la miscela di  $SO_2, O_2$  ed individua dal punto (0) ed esce  $SO_2$  (3).

da separare).

Altro esempio di applicazione di questo concetto è la produzione di ferro a partire dal minerale di ferro (FeO). Nel minerale di ferro il ferro è presente sotto forma di ossido (per semplicità lo indichiamo come FeO).



Nel altoforno (reattore) vi è elemento del carbonio e minerale ferroso, il sistema lavora a temperatura di fusione.

La reazione complessiva di produzione del ferro è:



In realtà la reazione effettiva è la reazione di riduzione del FeO ad opera del CO:



Questo perché alle alte temperature a cui opera il sistema il carbonio è sotto forma di CO.

Il elemento carbonioso è usato CO perché questo è di difficile semplicità, ma il carbonio si presenta di CO<sub>2</sub> nel ferro da rigenerare il CO:



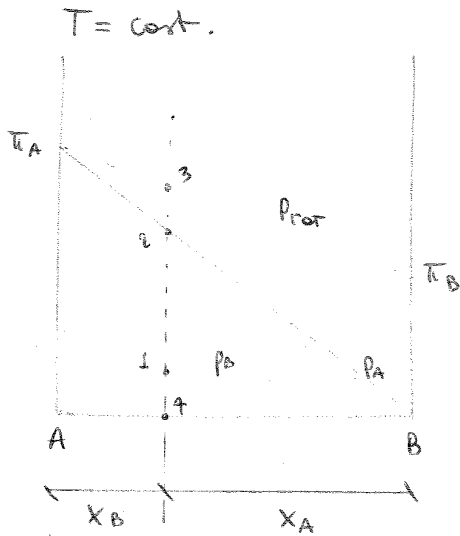
Alle alte temperature tale equilibrio è spostato verso dx.

Le scorie del flusso uscente dal reattore (ferro) vengono riciclate nel reattore proprio per facilitare la (1) cioè la formazione di CO e di conseguenza di evitare la resa di produzione del ferro occurrendo spostare la (2) verso destra (perché aumentando CO la reazione (2) si sposta verso destra). Inoltre il riciclo carbonioso anche del CO il quale è fortissimo da generare.

condensano un corrente costituito da due componenti A e B in condizioni isoterme.

se  $x_A = 1$  risulta che  $p_A = \bar{p}_A$ , se  $x_A = 0$  risulta  $p_A = 0$

se  $x_B = 1$  risulta che  $p_B = \bar{p}_B$ , se  $x_B = 0$  risulta  $p_B = 0$



la tensione di vapore resta costante ad una certa temperatura quindi

$$p_A = \bar{p}_A x_A = a x_A$$

dunque la pressione parziale di ogni singolo componente della miscela in equilibrio con la fase dello stesso valore  $k_A$ : la pressione parziale in un grafico isoterma è representabile con una retta.

la pressione totale è la loro somma, quindi sarà sempre una retta:  $p_{tot} = p_A + p_B$ .

Le frazioni molari  $x_A$  e  $x_B$  si trovano con la regola della leva.

potremmo di considerare una miscela condensata dal p.to 4. Le abbondanze della miscela in A e B si trovano misaggiando di parte n. fulcro in 4:

$$x_B = \frac{\bar{A4}}{\bar{AB}} \quad x_A = \frac{\bar{B4}}{\bar{AB}}$$

è vedi anche graficamente che la miscela 4: è più ricca in A. tracciando la verticale da 4 si otterranno le frazioni molari in base generata che sono direttamente proporzionali alle pressioni parziali lungo  $p_{tot}$  (che è una portante perpendicolare):

$$y_A = \frac{\bar{24}}{\bar{43}} \quad y_B = \frac{\bar{14}}{\bar{43}}$$

Quindi tale diagramma in condizioni isoterme permette di ricavare la frazione molare in fase vapore ( $y$ ) in equilibrio con una relazione che ha una determinata composizione ( $x_A$  e  $x_B$ ) (ovviamente fissata una  $T$ ). oppure il viceversa.



Per quanto riguarda la composizione del vapore (p.to 5) si applica la regola della leva a  $V_p$ :

$$x_A = \frac{V_p B}{AB} = y_A \quad x_B = \frac{AV_p}{AB} = y_B$$

Il bilancio di materia si effettua dicendo che il seguente  $\overline{56}$  è proporzionale alla quantità di sostanza di composizione 4 del sistema nel complesso, il seguente  $5P$  è proporzionale alla fase liquida e quello  $\overline{6P}$  alla fase vapore.

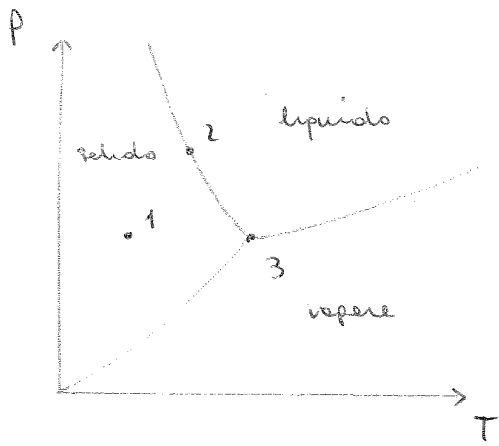
Dunque:

$$\overline{56} \propto q_4 \quad , \quad q_{Lp} \propto \overline{5P} \quad , \quad q_{Vp} \propto \overline{6P}$$

di conseguenza la quantità di vapore e di liquido sens.

$$q_{Vp} = q_4 \frac{\overline{6P}}{\overline{56}} \quad , \quad q_{Lp} = q_4 \frac{\overline{5P}}{\overline{56}}$$

Il diagramma di stato si può applicare la regola delle varievoli.  
 Il numero delle varievoli è pari alla somma del numero delle componenti e del numero dei parametri finiti meno il numero delle fasi. ( $v = M - \gamma + p$ ).  
 Per capire questo concetto ci riferiamo al diagramma di stato dell'acqua.



Questo è un diagramma ad un solo componente (acqua e ghiaccio).

Consideriamo il punto 1:

- il numero delle componenti è  $M = 1$ ;
- il numero delle fasi è  $\gamma = 1$  (solido);
- il numero dei parametri finiti è  $p = 2$  (pressione e temperatura);

$$\text{dunque } v = M - \gamma + p = 1 - 1 + 2 = 2$$

il sistema è bivariante in 1 cioè si possono varare due parametri, entro i limiti in cui

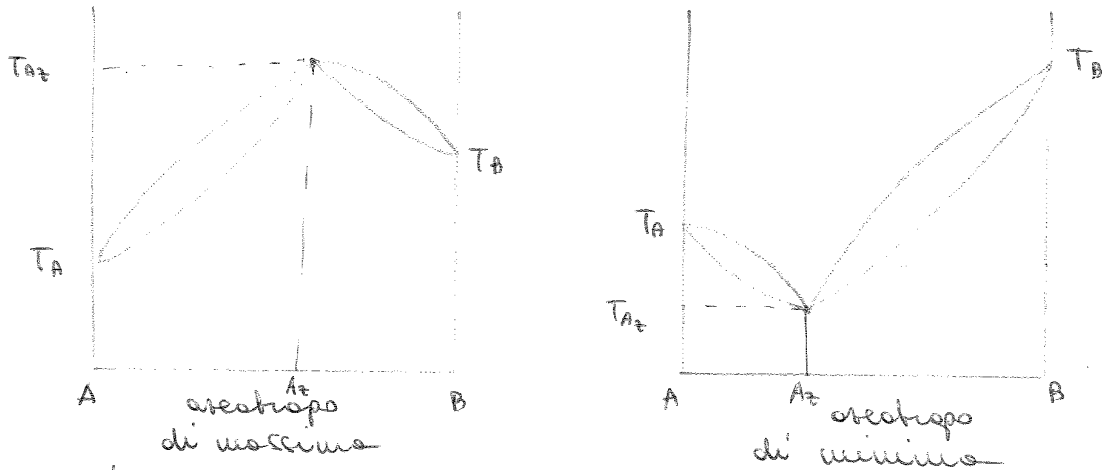
il punto continua ad appartenere a quel corpo (cioè solido), senza avere nessuna modificazione dello stato fisico (2 gradi di libertà del sistema)

consideriamo il punto 2

- $M = 1$
- $\gamma = 2 \Rightarrow v = 1$  sistema univariante (1 grado di libertà del sistema)
- $p = 2$

ci sono due fasi e che sulla curva coesistono solido e liquido.

Esistono miscele che hanno comportamento diverso dal regolare.



Queste diagrammi rappresentano miscele a due componenti con completa miscelabilità allo stato liquido, ma che hanno intervalli di ebullizione superiore e inferiore alla temperatura massima del componente puro o alla temperatura minima del componente puro (et. di massima e et. di minima) e cioè due zone di miscelabilità che trovano un punto d'unione all'azeotropo. La miscela corrispondente all'azeotropo è detta miscela azeotropica -

'azeotropo può essere di massima o di minima.

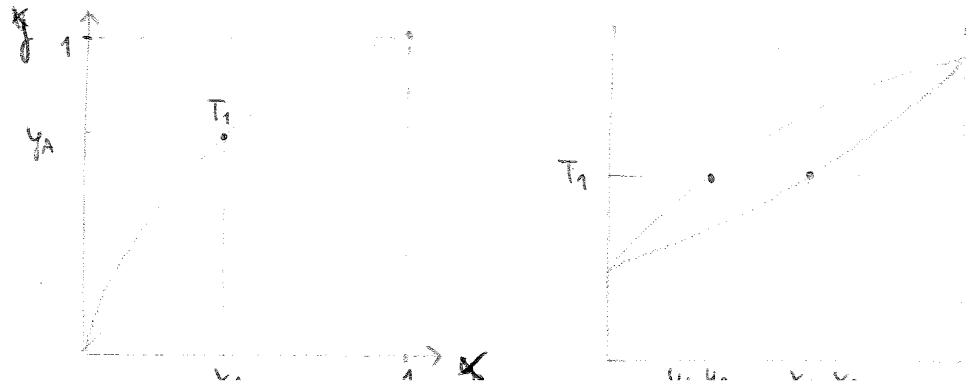
Questi sistemi non rispettano la legge di Raoult

colando la miscela azeotropica, il passaggio di stato avviene ad una sola temperatura (alla miscela azeotropica esse corrispondi un intervallo di ebullizione, ma un punto di ebullizione detto temperatura azeotropica).

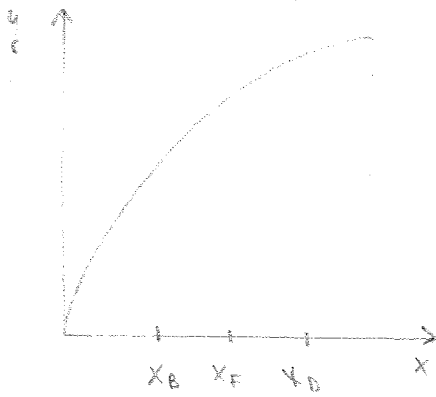
separare i componenti della miscela azeotropica non è così semplice come quando si vuole separare i componenti della miscela regolare.

'azeotropo più comune è l'alcol etilico (miscela etanolo-acqua); e' un azeotropo di minima.

in diagrammi a due componenti è possibile rappresentare il diagramma pressione costante in riferimento ad uno dei due componenti nella fase liquida e usare in questo l'altro componente nelle due fasi ma è complementare ad 1 (ricordiamo che  $x_A + x_B = 1$  e  $y_A + y_B = 1$ ).

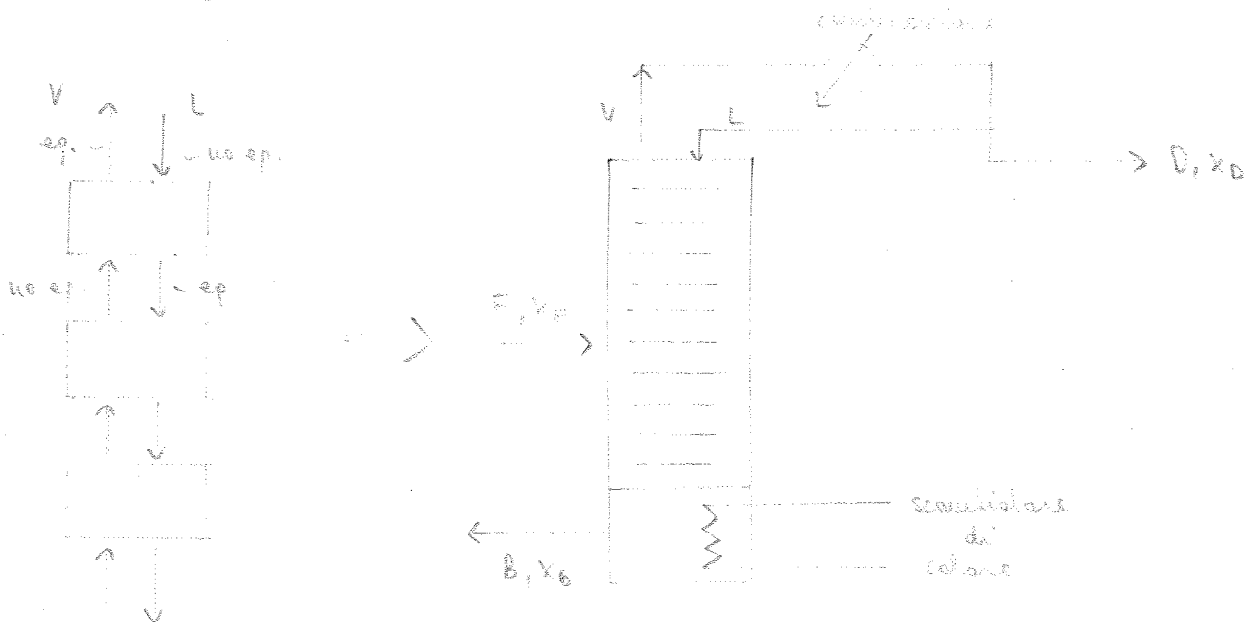


Un sistema unito determinato: risolvere le 4 equazioni si risolve le 4 incognite.



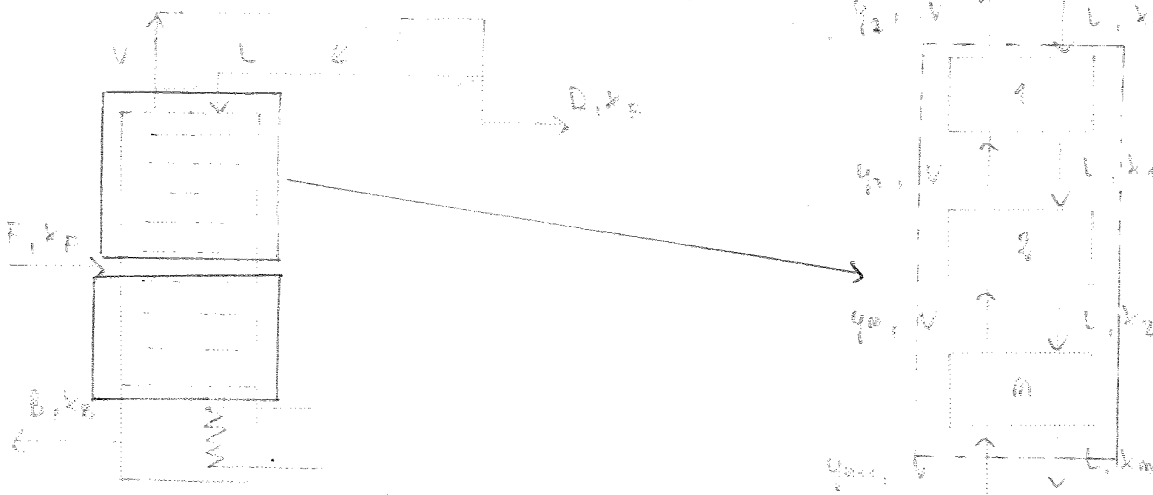
Come è fatto il sistema che permette di ottenere il distillato desiderato ( $D, x_D$ )?

Il sistema sfruttato è l'equilibrio liquido-vapore. Questo è un ambiente in cui necessariamente si deve avere un contatto tra un flusso liquido e un flusso vapore a cui ed una miscela condensata di un equilibrio segue una condizione di equilibrio.



È dunque necessario realizzare un sistema costituito da stadi di equilibrio: i due flussi (uno liquido ed uno vapore) vengono messi in contatto tra di loro e ad una condizione iniziale di un equilibrio corrisponde una serie di equilibri in quanto il contatto fa avvenire l'arricchimento del liquido. Come si vede dalla figura, ogni corolla corrisponde ad uno stadio, i flussi che entrano sono in equilibrio fra loro e conseguentemente allo scambiatore. Condensare vapore per ottenere la distillazione desiderata (cioè la separazione di componenti volatili) e creare una cascata di stadi di equilibrio in cui il contatto tra i due flussi avviene in controcorrente, altrimenti non si potrebbe.

risogna creare una scambiatore di stadi di equilibrio tale da garantire la separazione desiderata in quantitativi significativi. A fare ciò si utilizzano degli "scambiatori": si condensa il vapore che esce dalla parte della colonna (cioè si condensa il vapore perturbato alla temperatura di ebollizione) e una parte si immette nella colonna di distillazione ed una



\* detta zona di arricchimento

considerando la parte superiore della colonna al netto dell'elemento 2 (figura)\*. Si è capito che  $V$  e  $L$  sono costanti lungo tutta la colonna, in questo riguarda le frazioni molari nei flussi, ci si riferisce al componente più volatile e per convenienza e questo viene eseguito il calcolo corrispondente al numero dello stadio da cui partenziano. Quindi il bilancio di materia rispetto al componente di controllo (sia quello che entra e' uguale a quello che esce):

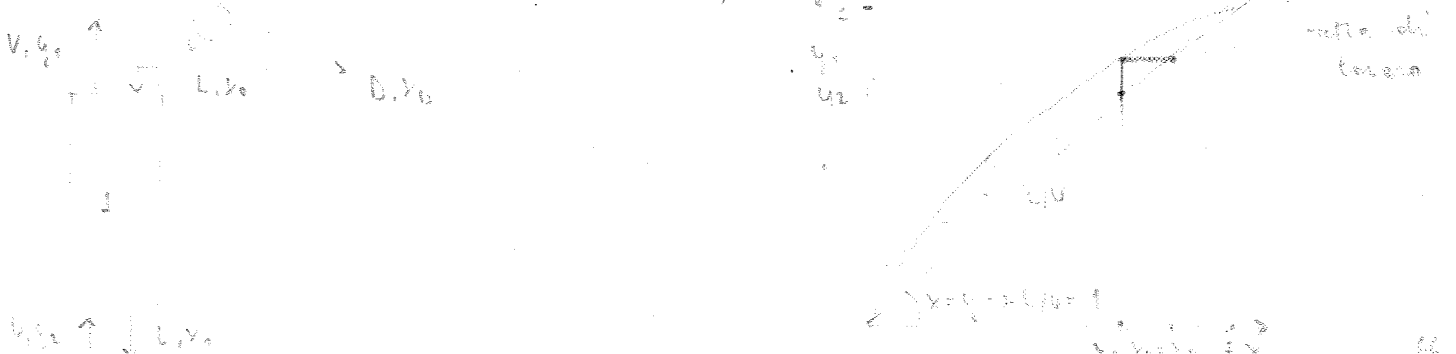
$$V y_{m+1} + L x_0 = V y_1 + L x_m$$

o <sup>del vapore</sup> composizione dello stadio condensato e':

$$y_{m+1} = y_1 + \frac{L}{V} (x_m - x_0)$$

è rapporto  $L/V = \text{cost.}$  perché  $L$  e  $V$  sono costanti dunque  $y_1$  sono una funzione lineare di  $x_0$ . Tale espressione rappresenta una retta. Questa retta è detta "retta di lavoro".

essendo presente il riflusso e considerando la parte di colonna prima dell'ammissione del flusso  $F, x_F$  si nota che  $y_1 = x_0 = x_D$ . caratterizzando questa parte di colonna in maniera molto semplice come equa (considerando l'unione degli stadi prima dell'ammissione come un unico stadio 1).

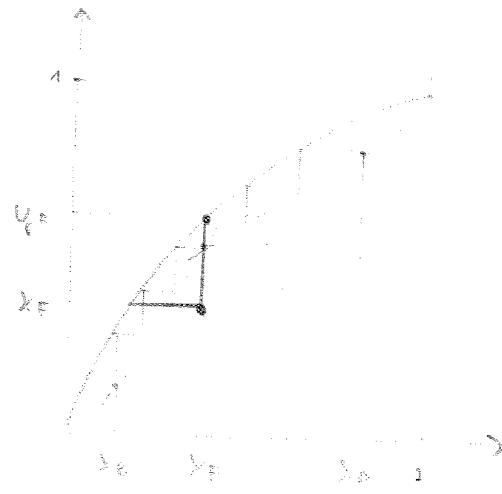


lungo la colonna asciutto stadio resorsa delle condizioni che sono rappresentate da punti sulla curva di equilibrio (nel diagramma  $x_1$  vs  $y_1$ ) così lo stadio e' alla temperatura di ebollizione della miscela uscente che sta uscendo dallo stadio.

o può pensare di diminuire nella colonna:

- un liquido di composizione  $x_F$  alla sea temperatura di ebollizione (la linea rappresenta un liquido saturo di composizione  $x_F$  alla sea temperatura di ebollizione in equilibrio con un vapore di composizione  $y_F$ ). In realtà tale condizione e' rappresentata dal punto blu sulla curva di eq.
- un vapore di composizione  $y_F = x_F$  alla sea temperatura di ebollizione (la linea rossa rappresenta e' diminuzione fatta allo stato vapore). Tale condizione e' rappresentata dal p.to rosso sulla diagonale.

o continuare delle scale degli stadi si intensificano nel momento in cui le rette di lavoro faccino una di queste due linee o secondo la caratteristica avvece o metto di vapore o liquido.



Se si e' in presenza di più di due componenti, il sistema non e' rappresentabile nel piano bidimensionale, o meno che non si abbiano dei componenti inerti che non partecipano al processo di distillazione.

Se i calori latenti dei due componenti non sono uguali e/o la colonna non e' adiabatica non si utilizza più un approccio grafico (come appena visto), ma si utilizzano i

bilanci di materia al componente e complessivo per ogni stadio referendosi alla figura in basso a pag. 66 si ottiene:

$$V_1 y_1 + L_1 x_1 = V_2 y_2 + L_0 x_0 \quad (\text{bilancio al comp.})$$

$$V_1 + L_1 = V_2 + L_0 \quad (\text{bilancio complessivo})$$

e i componenti sono più di 2 si scrivono n-1 bilanci al componente, risegno anche scrivere un bilancio entalpico (purché  $\lambda_A$  e  $\lambda_B$  sono diversi):

$$(V_1 y_1 - V_2 y_2) \lambda_A = (L_1 (1 - x_1) - L_0 (1 - x_0)) \lambda_B$$

co' che esopora del componente A
co' che condensa del componente B

o ogni stadio si scrive un sistema di tre equazioni e si risolve

\* il raggiungimento più ottiene  $x_0$  da  $x_F$  e' analogo (cambia la pendenza  $V/L$  perché  $V$  ha un coefficiente di diluizione di flusso variabile costante nella distillazione)

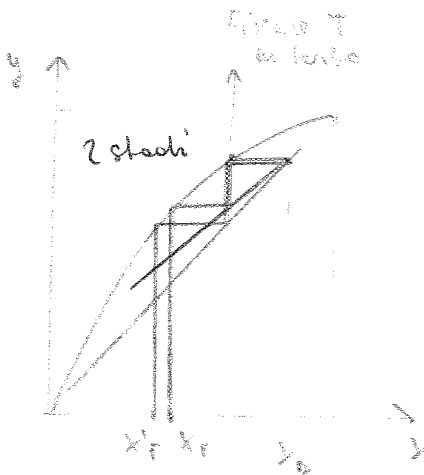
la variazione della retta di lavoro viene eseguita variando il coeff. di riflesso  $V/V$  (si aumenta il coeff. di riflesso).

Inizialmente tale operazione per mantenere gli stessi stadi può essere fatta sotto certi limiti.

o regolazione del riflesso viene effettuata ponendo in testa alla colonna un termometro che comanda una valvola a tre vie del riflusso: se la temperatura aumenta significa che il liquido è poco ricco del componente volatile e dunque bisogna aumentare il riflesso per ottenere un distillato ad una certa  $x_D$ . Viceversa se il riflusso è troppo bisogna diminuire il riflesso.

Bisogna ricordare che ad ogni temperatura corrisponde nella curva di equilibrio una determinata miscela. Mantenendo costante la temperatura dell'ultimo stadio (che corrisponde ad  $x_D$ ) si può aumentare la pendenza della retta di lavoro finché non si verifichi la boccatura (condizione limite di distillato nullo).

Per ottenere un distillato  $x_D$  costante è necessario poter tenere la retta di lavoro a posto di stadi.



Il controllo della temperatura in testa si effettua ad esempio per distillare la gassa la distillazione di gassa è composta da tre parti, la testa, il cuore e la coda.

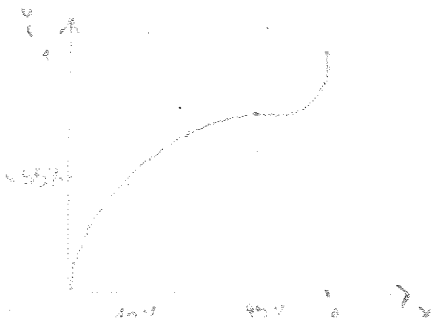
Nella testa ci sono alcoli inferiori come l'alcol metilico (veleno). Nella coda ci sono composti più volatili della miscela alcol etilico - acqua cioè danno un sapore sgradevole al distillato. Bisogna distillare il cuore della miscela di acqua che si accumula nel serbatoio del distillatore e per fare ciò è necessario

controllare la temperatura del distillatore perché la sostanza di testa e la coda, che sono entrambe indesiderate, evaporano a temperature diverse quindi regolando la temperatura entro un certo intervallo si ottiene il distillato composto da acqua - alcol etilico e altre sostanze che conferiscono un particolare caratteristico alla gassa (ove si distilla il cuore).

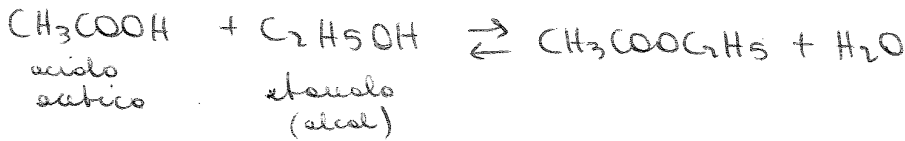
La curva di equilibrio acqua - alcol etilico ha un azeotropo di minimo.

L'azeotropo si ha per una miscela  $H_2O$  - alcol etilico al 95% di alcol.

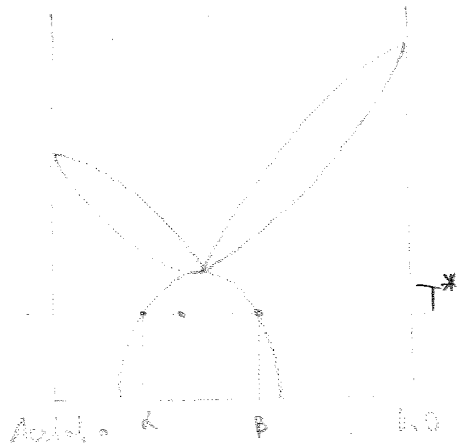
Distillando del vino (soluzione  $H_2O$  - alcol etilico al 10% di alcol) il primo sapere che si libera ha un tenore di alcol etilico di circa il 55%.



e diversi escenti industriali il recupero di solvente può essere fatto  
 sfruttando il processo di distillazione azeotropica. Tale sistema è  
 applicato a miscele che presentano azeotropi  
 : un processo che si svolge molto nell'industria della stampa,  
 e prevede che stampino coloranti che usano a contatto con solventi  
idrofobici (acidi e solventi) (serve per sciogliere l'acido) che siano  
compatibili con gli escenti (non tonici) e l'ambiente.  
 Il solvente che presenta caratteristiche ambientali migliori è l'acetato  
di etile ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) che è un estere. Questo si ottiene dalla seguente  
 reazione di esterificazione:



L'acetato di etile non è completamente solubile in acqua.  
 Scioglie l'acido e il solvente usano in forno per l'emulsione  
 nella stampa, incontrano un flusso d'aria che contiene vapori  
 d'acqua. Allora parte dell'acetato si scioglie in acido acetico e  
 questa formazione di acido non è compatibile ambientalmente.  
 Questo comporta che i fumi del forno devono essere trattati  
 con acqua e acetato di etile formando un estropo di minimo e  
 presentando una legna di miscelata in fase  
liquida, dunque è difficile recuperare  
acetato di etile puro dalla miscela acetato-acqua.  
 Il diagramma è qui riportato.



Distillando una miscela di acetato-H<sub>2</sub>O si può  
 ottenere come corpo di fondo acqua e in testa  
 l'acetato (parte destra) oppure come corpo di fondo  
 l'acetato e in testa l'acetato (parte sinistra)  
 inoltre parte nel diagramma è presente una  
 legna di miscelata in fase liquida, però un  
 punto qui dentro ad una certa temperatura T\*,

la fase liquida sarà composta da due fasi liquide fra loro immiscibili  
 rispettivamente di composizione α e β. Questo è una situazione  
 ricorrente con gli esteri.

e si ha a che fare con una miscela con azeotropo che presenta immiscibilità  
 in fase liquida si può usare una distillazione azeotropica  
 costituita da un apparecchio costituito da due colonne di distillazione  
 ne hanno in comune la condensaione in testa nel senso che i vapori  
 ne condensano dalle due colonne verso a finire in una <sup>stessa</sup> colonna,  
 i vapori che fuoriescono da queste colonne hanno composizione azeotropica.

## Assorbimento e desorbimento

Il processo di assorbimento sfrutta l'equilibrio liquido-gas per <sup>far</sup> compiere il trasferimento di un determinato componente dalla fase gassosa a quella liquida.  
 Inverso il processo di desorbimento consiste nel percorrere di un determinato componente dalla fase liquida a quella aeriforme.

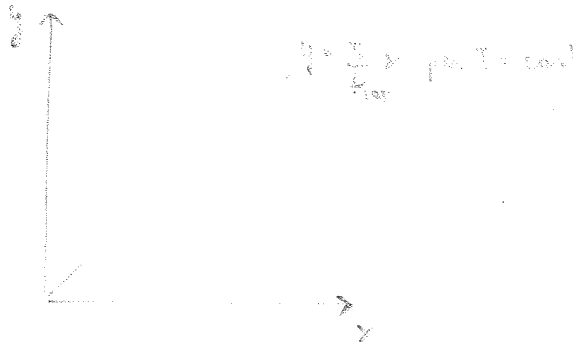
1. questo trattamento fase gassosa ed aeriforme sono la stessa cosa.  
 2. processo di assorbimento trova molte applicazioni industriali: ad esempio è utilizzato per la rimozione di un componente indesiderato dalla fase aeriforme (si pensi alle scorie in atmosfera).

Il processo di assorbimento avviene percorso a contatto di due fasi.  
 1. apparecchi detti colonne di lavaggio o scrubber che non sono altro che successione di stadi di equilibrio tra la fase liquida e quella aeriforme.

L'equilibrio delle fasi può essere descritto dalla legge di Raoult.

$$p_A = p_A^* x_A \Rightarrow y_A = \frac{p_A}{p_{tot}} x_A$$

nel diagramma x-y, che tiene in relazione le frizioni molari dello stesso componente nelle due fasi, la legge di Raoult è rappresentata da una retta che si mantiene costante ad una data temperatura in quanto la pressione di vapore  $p_A^*$  non varia al variare della temperatura.



Di norma i sistemi così si comportano seguendo la legge di Raoult, ma in generale sono meglio rappresentati dalla legge di Henry.

$$y = Hx$$

dove  $H$  è la costante di Henry che cambia come la  $p_A^*$  varia con  $T$ , ma assume diversi valori in base ai valori di  $x$ .

Il diagramma x-y da una retta a pendenza costante fra  $0 \leq x \leq 1$ , la legge di Henry varia a secondo degli intervalli di  $x$  considerati e nel diagramma x-y è rappresentata da una spezzata i cui tratti hanno diverse pendenze a secondo del valore di  $H$  (e cioè a secondo del valore di  $x$  considerato).

Il punto di vista dei flussi consente il processo di assorbimento e distillazione a quello di distillazione. Nel senso che i flussi liquido e gasoso hanno un contatto e da una condizione iniziale di non equilibrio si riunge ad una condizione di equilibrio. Il sistema è quello di una colonna di stadi di equilibrio in cui i due flussi scorrono per contatto in controcorrente e consente il numero di stadi vicini e determinate portate per soddisfare obiettivi specifici in senso due stadi.

considerare i bilanci di materia per ogni stadio (non si formano bilanci totali in questo caso).



si può fare anche un altro tipo di ragionamento di carattere puramente ambientale.

consideriamo un trattamento di emissioni con assorbimento che porta il flusso gassoso ad una concentrazione di HCl pari a  $10 \text{ mg/Nm}^3$  in uscita partendo da una resa di trattamento del 90%.

Questo significa che in ingresso alla colonna la conc. di HCl nel flusso gassoso era di  $100 \text{ mg/Nm}^3$  (in quanto per resa si intende la quantità rimossa rispetto a quella d'ingresso).

Queste concentrazioni emesse riferite alla fase gassosa non sono altro che espressioni di  $y$ .

Quindi cosa significa in termini di  $y$  passare da  $100 \text{ mg/Nm}^3$  a  $10 \text{ mg/Nm}^3$  e però moltiplicare dell'HCl e'  $36 \text{ g/mol}$  e  $1 \text{ Nm}^3$  di gas contiene  $44,615 \text{ mol}$  in quanto  $1 \text{ Nm}^3 / 22,414 \text{ l/mol} = 1000 \text{ l} / 22,414 \text{ l/mol} = 44,615 \text{ mol}$ , quindi:

$$F_{\text{entrate}} = \frac{100 \text{ mg/Nm}^3}{10^3 \cdot 36 \text{ mg/mol}} \cdot 22,414 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot 10^3 \frac{\text{Nm}^3}{\text{l}} = 6,2 \cdot 10^{-5}$$

$$F_{\text{uscita}} = 1/10 F_{\text{entrate}} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

Questi valori sono rappresentativi dei processi reali di assorbimento, da cui si evince che  $(\Delta y) = y_{\text{entrate}} - y_{\text{uscita}} = 5,58 \cdot 10^{-6}$

Questo significa che la variazione di portata del gas in ingresso ed uscita dalla colonna e' variata di  $(\Delta G) = G(y_{\text{entrate}} - y_{\text{uscita}}) \approx 10^{-6} \text{ mol/h}$  e variazione di portata e' dunque trascurabile e si può utilizzare  $G = \text{cost}$  nella colonna di lavaggio. Stesso discorso vale anche per  $L$ .

Quindi nelle applicazioni ambientali dell'assorbimento avviene trasferimento di materia, ma le portate complessive variano di quantità molto piccole, anzi con piccole da potersi trascurare e considerare le portate costanti.

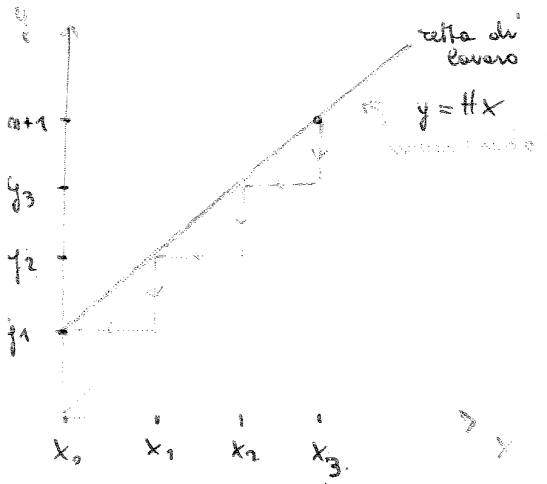
Quindi si può utilizzare un apparecchio del tutto identico a quello della distillazione anche tenendo in conto questa affermazione.

Impie e' possibile studiare il processo di assorbimento attraverso lo studio di un sistema a stadi di equilibrio percorso dalle portate  $G$  ed  $L$  (portate espressive in mol/h) in controcorrente e uscite costanti per ciascuno stadio. Come nel caso della distillazione adottiamo il metodo grafico per la determinazione del numero di stadi necessari a raggiungere la frazione desiderata del componente, fissata come obiettivo del trattamento, in fase  $y_1$  (errore  $y_1$ ). Le frazioni molari nei due flussi sono identificate con un valore che corrisponde allo stadio da cui esce (come nella distillazione) eppure il sistema ha una certa altezza di equilibrio (espresso dalla legge di Henry).

Un punto è rappresentato dalla retta di lavoro. Questa è una retta verticale con pendenza 1/G (infinita) dell'equazione (1) della retta di lavoro che sta a significare avere una portata di liquido infinta, una questa condizione è ineluttabile nella realtà.

l'altra retta di lavoro è quella in armonica che unisce il punto a ( $y_1 - x_0$ ) il punto b ( $y_{m+1} - x_m$ ). Il punto b rappresenta i valori in uscita ed uscita aspettivamente nel flusso gassoso e liquido ed appartiene alla retta di lavoro. La retta armonica ha pendenza 1/G finita e quindi rappresenta una condizione di lavoro realizzabile, ma rappresenta la condizione di lavoro di stadi infinta per giungere nel gas da una concentrazione  $y_{m+1}$  iniziale ed una  $y_1$  finale. La pendenza 1/G di questa retta rappresenta l'altro limite.

in questo modo si è individuato il campo di realizzabilità della retta di lavoro (equazione (1)). A scelta della retta di lavoro si individua un certo numero di stadi reali per giungere alla condizione desiderata  $y_1$  partendo da una concentrazione  $y_{m+1}$  del componente da trattare al flusso gassoso.



Ad esempio secondo la retta di lavoro in un di sereno accenari tre stadi di equilibrio della colonna di lavaggio per ottenere in uscita da questa un flusso con una concentrazione  $y_1$  desiderata del componente da trattare.

Per la retta di lavoro si schiaccia se quella di equilibrio, cioè se il rapporto 1/G diminuisce, aumenta il numero di stadi del trattamento, quindi la colonna di lavaggio diventa più lunga, inoltre la portata liquida necessaria al trattamento

diminuisce e dunque la colonna diventa più piccola in diametro inversa se 1/G aumenta, diminuisce il numero di stadi e la colonna diventa più corta; inoltre aumenta la portata liquida necessaria e la altezza della colonna aumenta.

rispetto considerare anche che il componente indesiderato in fase erosa si trasferisce in fase liquida quindi è necessario trattare il secondo flusso, il liquido uscite dalla colonna.

ovvero si ha un contatto reciproco se si utilizzano portate liquide alte e così si ottiene diminuendo 1/G; in questo modo inoltre la  $x_m$  in uscita dalla colonna (cioè la conc. del componente trasferito dalla fase erosa o quella liquida) aumenta in quanto la retta di lavoro si schiaccia quella di equilibrio. In questo modo si trattano in sereno lungo però però quindi bene e alto concentrate ottimizzando il costo di trattamento alla portata liquida in uscita dalla scrubber.

l'insieme di pensare nel diagramma  $x-y$  i 'piani' di assorbimento e desorbimento schematizzati in figura.

Il piano di assorbimento è schematizzato nel diagramma  $x-y$  come è visto in precedenza.

L'unica eccezione sta nel fatto che non si può supporre la conc. del superante nella portata liquida in ingresso allo scrubber pari a zero: cioè  $x_1 \neq 0$  (perché il flusso liquido di conc.  $x_1$  esce da colonna di desorbimento)

Il punto  $x_1-y_1$  (a) appartiene alla retta di lavoro della colonna di assorbimento. I limiti della colonna di assorbimento sono la retta verticale che passa per a e (nesso zero) e la retta che passa per a e il punto individuato sulla retta di equilibrio avente concentrazione in fase gassosa pari a  $y_1$  (retta gialla).

Raffrontando la costruzione a gradienti partendo dal punto a tra la retta di lavoro di assorbimento (L/G) e quella di equilibrio si perviene al punto b che individua la concentrazione del liquido in uscita dallo scrubber ( $x_2$ ). detto spartitore sulla colonna di desorbimento.

Si calcolano le stesse ipotesi fatte per quella di assorbimento: portata = (portata totale del flusso gassoso) e L sono costanti.

e questa colonna si può supporre che il flusso aeriforme in entrata sia uniforme e descritto dal liquido: dunque  $y_3 = 0$ .

Il punto  $x_1-y_3$  è un punto che appartiene alla retta di lavoro della colonna di desorbimento (L/F) (punto d).

Limiti di estensione della retta di lavoro del desorbimento verso la retta verticale (in vero) di precedenza nella (L/F=0) e la retta di lavoro (in vero) che unisce il punto d con il punto c di concentrazione che è visto.

La colonna di desorbimento è visto  $x_2$  in ingresso e l'obiettivo  $x_1$ . la retta in vero rappresenta un numero di stadi di equilibrio sufficienti a realizzare il desorbimento da  $x_2$  a  $x_1$ .

costruendo una retta di lavoro di desorbimento capendo nel campo appena scritto (cioè stabilendo un rapporto L/F) si traccia, con il metodo grafico, la retta per arrivare al punto sulla retta di lavoro di coordinate  $x_2-y$  - cioè per far avvenire il desorbimento partendo la conc. da  $x_2$  a  $x_1$ .

La rappresenta la conc. nel gas della colonna di desorbimento. Si ottiene che  $y_4 \ll y_1$ . Questo significa che l'impulso trasferito in un'unità di tempo è più elevato di quello originario e, a parità di L tra i due sistemi, significa che il flusso gassoso F è parecchio maggiore del flusso G originario.

Questo significa che se si vuole ottenere il flusso F a conc.  $y_4$  ci vorranno molti impianti che hanno grosse portate e questo è uno scartaggio economico. È conveniente utilizzare flussi concentrati con gradienti elevati  $y_4$  e piccoli F. Come si può fare?

## Stadio di equilibrio

come si vede dalle immagini gli stadi di equilibrio delle colonne di distillazione sono realizzati attraverso piatti e coperchietti nei quali avviene il trasporto di materia tra la corrente gassosa e quella liquida in modo questi due flussi vengono posti a contatto.

Il gas viene fatto gurgogliare in piatti metallici forati e attraverso delle coperchiette (film con cappuccio) si formano delle bolle. Queste avendo più area del liquido risalgono il liquido. E' in questo momento che avviene il trasporto di materia tra le due fasi. I due flussi vengono posti in contatto in contro corrente.

Il vantaggio dell'uso colonne a piatti e quello di avere precorrente dei piatti con uscita a coperchiette disposta lungo la colonna. In questo modo e' possibile passare dai diversi piatti questi flussi a coperchiette d'interesse. Questo e' quello che si effettua nel caso della distillazione del petrolio.

Nel caso dell'arricchimento non c'e' questa esigenza di dover entrare delle uscite liquide di particolare interesse dunque si ricorre all'uso di colonne di arricchimento.

Le colonne hanno un arricchimento il cui scopo e' quello di realizzare la maggior superficie possibile di contatto tra il liquido e il gas in modo da assicurare il trasporto di materia.

Le colonne di questo tipo lo stadio usu e' individuato funzionalmente da un piatto, o da un'altra.

Per realizzare al meglio questi sistemi a stadio di equilibrio e' necessario assicurarsi attraverso il trasferimento di materia.

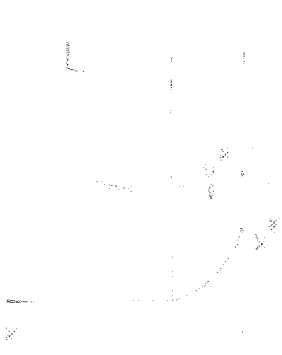
Il trasferimento (o trasporto) di materia si intende il meccanismo per cui una sostanza si trasferisce da una fase ad un'altra.

Lo studio del trasporto di materia (vedi slides) nasce con lo studio della legge di Newton: la tensione che si instaura tra strati di liquido e' direttamente proporzionale al gradiente di velocità lungo l'altezza  $y$ . In questo caso il trasporto di materia e' la quantità di massa (velocità).

In maniera del fatto analogo si può trattare il trasporto di calore. La materia (legge di Fick) in cui la quantità trasportata e' direttamente proporzionale ad una forza spingente che e' espressa in termini di gradiente ad un coefficiente. La forza spingente indica la differenza della quantità questione tra i due ambienti per cui avviene il trasferimento di materia. Il coeff. e' combinato di segno in questo il trasferimento avviene a un sistema a conc. maggiore della quantità, ad uno a conc. minore. Il coeff. e' detto generalmente differenziale ed esprime come la quantità in questione diffonde.

anche tra i mezzi adimensionali che descrivono i diversi fenomeni fisici di trasporto suscitano delle analogie.

consideriamo ora il contatto tra fase liquida e fase aeriforme.



G

Nel caso dell'assorbimento la conc. del corpo libere nella fase aeriforme/all'equilibrio  $y^*$  diminuisce rispetto a quella presente in seno al gas  $y$ , perché si trasferisce nella fase liquida (infatti  $x^*$  è maggiore di  $x$ ) ovvero  $y^* > x^*$  perché  $y = Hx$ .  
La portata di sostanza trasferita ( $\frac{\text{mol}}{\text{h}}$ )  $N$  è però:

$$N = k_G A (y - y^*) = k_L A (x^* - x)$$

ovvero  $(k_G)$  e  $(k_L)$  sono i coeff. di trasferimento di materia in fase gassosa e liquida  $(y^*)$  e  $(x^*)$  sono le pressioni molari di equilibrio in fase liquida e aeriforme e  $(y)$  e  $(x)$  sono le pressioni molari nel caso del gas e del liquido.

quanto più è maggiore la velocità relativa tra liquido e gas, cioè tanto maggiore è la turbolenza, tanto maggiore sono i coeff.  $k_G$  e  $k_L$ .

La portata trasferita può essere scritta in riferimento alla fase spruogente o in riferimento al gas o al liquido.

$$N = k_G A (y - Hx) = k_L A \left( \frac{y}{H} - x \right)$$

$\uparrow$   $\uparrow$   
 ref. al gas ref. al liquido

per aumentare  $N$  si può aumentare la turbolenza, la superficie o la area spruogente.

nei contatti di massa parati e camporelle (disturbanza) la superficie di contatto tra le due fasi è data dall'integrale della superficie delle bolle. Poiché per aumentare la superficie di contatto occorre aumentare la superficie specifica (sep per unità di volume) che è però  $\propto 6/D$ , bisogna conseguentemente diminuire il diametro delle bolle. Bolle più piccole o superficie di scambio e di conseguenza aumentano il trasferimento di materia fra le due fasi.

in i sistemi di assorbimento o desorbimento (o scambio) la portata è la variazione di pressione molare in una o nell'altra fase:

$$N = L dx = G dy$$

in quanto scritto in precedenza:

$$G dy = k_G A (y - y^*) = L dx = k_L A (x^* - x)$$

queste espressioni dice che la concentrazione all'interno di una stadio di equilibrio pendono dalle caratteristiche con cui lo stadio viene realizzato (rappresentate da  $k$  e  $A$ ).

di conseguenza:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{L}{G} \frac{k_a (y - y^*)}{k_l (x^* - x)}$$

questa pendenza dice come  
 il sistema si avvicina allo stato  
 stabile dei punti a e b) dipende  
 dall'equilibrio.

la pendenza dipende da  $k_a$  e  $k_l$

impone per migliorare il sistema e' necessario migliorare (aumentare)  
 il più basso dei due coefficienti.

anche si è visto che in riferimento alla forza spingente globale si  
 può scrivere:

$$k_a A (y - y^*) - k_l A (x^* - x) = K_c A (y - \#x)$$

da cui  $\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_l}$

parallelo !!  
 ↑

il sistema ha dunque analogia elettrica con le resistenze in serie.

per aumentare  $K_c$  bisogna aumentare il più piccolo tra  $k_a$  e  $k_l$ ,  
 cioè per aumentare la velocità di trasporto di materia e' necessario  
 aumentare la più bassa di quella dei due flussi.

il primo luogo per migliorare il trasporto di materia si agisce  
 alla sup. di contatto, in secondo luogo sulla tubulatura e in terzo  
 luogo, se si può, sulla forza spingente.

ad esempio nel caso dell'ammortare di balle d'aria nella vasca di  
 sedimentazione per aumentare il trasporto di ossigeno/aria nell'acqua, o si  
 aumenta la velocità\* tra acqua e aria attraverso il restringimento

o si agisce oppure si aumenta il battente tra pelo libero e entrare cioè  
 si aumenta la pendenza. In tale sistema le balle vengono sollevate

in acqua della vasca dopo esser state sollevate. In un siffante sistema non si

si agisce su A (perché le balle sotto una certa densità non si possono  
 o fare e tendono comunque ad immergersi in balle più grandi) e su

la  $K_c$ , ma si può agire su  $k_l$  e forza spingente

\* aumentando la velocità l'acqua urta più  
 una. All'uscita dall'ammortare c'è la  
 massima tubulatura possibile e lo scambio  
 tra refluo e aria è il migliore possibile

Per scrivere il bilancio di materia al reattore ci avvaliamo del parametro  $x$  (grado di conversione) che esprime la quantità di mole che hanno reagito per unità di mole.

Il bilancio di materia esprime che ciò che entra nel reattore più ciò che si genera è pari a quello che esce dal reattore (uscite c'è accumulo).  
 Poiché l'esperienza cinetica  $k$  è riferita al reagente, riferiamo il bilancio di materia al reagente (ciò che entra di reagente meno quello che si consuma di reagente è uguale a quello che esce dal reattore a quantità di reagente che ha reagito e pari a  $F_{C_0} x$  e sarà uguale alla differenza tra la quantità di reagente all'ingresso e all'uscita per  $-V k C_0 (1-x)$  dove  $C_0(1-x)$  è la concentrazione di reagente presente nel reattore in quanto in un CSTR questa è uguale alla conc. di reagente in uscita dal reattore.

Il bilancio è dunque:

$$F_{C_0} x = V k C_0 (1-x)$$

iscendo, una  $x$  e un  $V$  si calcola la temperatura in uscita dal reattore ( $T_3$ ) tramite la relazione che lega  $k$  e  $T$ .

In questo modo si ricava la relazione tra  $x$  e  $T_3$  cioè tra la conversione e la temperatura (ovviamente per diversi valori di  $V$ ).

cegliamo di fissare i seguenti volumi:  $V = 0,5 \text{ m}^3, 1 \text{ m}^3, 5 \text{ m}^3$ .

risolve la seguente tabella fissando i valori di  $x$  e  $V$  e ricavando i valori  $T_3$  tramite la relazione che lega  $k$  e  $T_3$ .

$x$	$V = 0,5 \text{ m}^3$ $T_3 \text{ } ^\circ\text{C}$	$V = 1 \text{ m}^3$ $T_3 \text{ } ^\circ\text{C}$	$V = 5 \text{ m}^3$ $T_3 \text{ } ^\circ\text{C}$
0,1	33,5	22,2	-1,3
0,25	53,5	40,7	44
0,5	76,3	61,6	31,8
0,6	85,6	70,1	38,8
0,7	96,2	79,8	46,8
0,9	110	113,2	74

Esempio di calcolo:

per  $x = 0,1$  e  $V = 0,5 \text{ m}^3$  si ha

$$k = \frac{5k}{V(1-x)} = \frac{0,5}{0,45} = 1,11$$

$$1,11 = 6,88 \cdot 10^7 e^{\frac{-5500}{T}} \Rightarrow \ln \frac{1,11}{6,88 \cdot 10^7} = -\frac{5500}{T}$$

$$\Rightarrow T = \frac{-5500}{\ln \frac{1,11}{6,88 \cdot 10^7}} = 306,5 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_3 = 306,5 \text{ } ^\circ\text{K} - 273 \text{ } ^\circ\text{K} = 33,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

a questo modo, con questi calcoli si completa la tabella mancante. si ottengono le temperature che il reattore deve avere affinché la reazione compia la conversione richiesta.

$x=0$  e  $T_3=T_1$ .

bisogna trovare il secondo punto al variare di A e per una x fissa.  
 approssimo  $x=0,6$  e prendiamo valori di A pari a  $1m^2, 2m^2, 4m^2, 5m^2, 10m^2$ .

risolviamo la tabellina.

A	1	2	4	6	10	$x=0,6$
$T_3$	41,5	46,8	57,3	67,8	88,1	

il calcolo di  $T_3$  si ottiene ricavando  $(T_3-T_2)$  dalla equazione del reattore  
 interfacciando  $(T_3-T_2)$  nell'equilibrio dello scambiatore ricavando  $T_2$ .  
 infine si ricava  $T_3$  per senso.

Es. per  $A=2m^2, x=0,6$ :

$$(T_3 - T_2) = \frac{F_{Co} \times \Delta H_r}{F_{Cp} P} = \frac{2,5 \frac{mol}{e} \cdot 0,6 \cdot 15 \frac{kcal}{mol}}{0,89 \frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C} \cdot 1,04 \frac{kg}{e}} = \frac{22,5 \frac{kcal}{e}}{0,93 \frac{kcal}{e \cdot ^\circ C}} = 24,3^\circ C$$

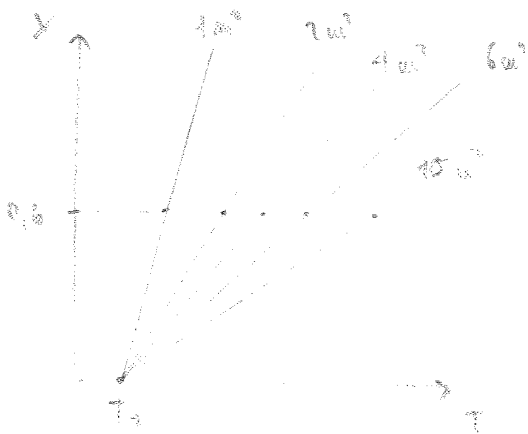
$$F_{Cp} (T_2 - T_1) = UA (T_3 - T_2) \Rightarrow 1000 \frac{kcal}{h m^2 \cdot ^\circ C} \cdot 2m^2 \cdot 24,3^\circ C = 48600 \frac{kcal}{h}$$

$$\Rightarrow T_2 - 12^\circ C = \frac{48600 \frac{kcal}{h}}{F_{Cp}} \Rightarrow T_2 = 12^\circ C + \frac{48600 \frac{kcal}{h}}{5 \frac{m^3}{h} \cdot 1,04 \frac{kg}{e} \cdot 0,89 \frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C} \cdot 10^3 \frac{e}{m^3}}$$

$$= 12^\circ C + 10,5^\circ C = 22,5^\circ C$$

$$T_3 = T_2 + 24,3^\circ C = 46,8^\circ C$$

in definitiva, fissato un certo x e A si ottiene un fascio di rette partenti  
 per  $x=0$  e  $T_3=T_1$ .



Aumentando la superficie di scambio  
 aumenta anche  $T_3$ .

L'intersezione tra la curva che rappresenta  
 la cinetica di reazione e la retta che  
 rappresenta il bilancio energetico è un  
 punto di funzionamento del sistema.  
 Ci sono sostanzialmente tre possibili  
 configurazioni di intersezione.

Si nota che aumentando A il sistema  
 reagisce sempre più, cioè x aumenta.  
 (figura pag. successiva).



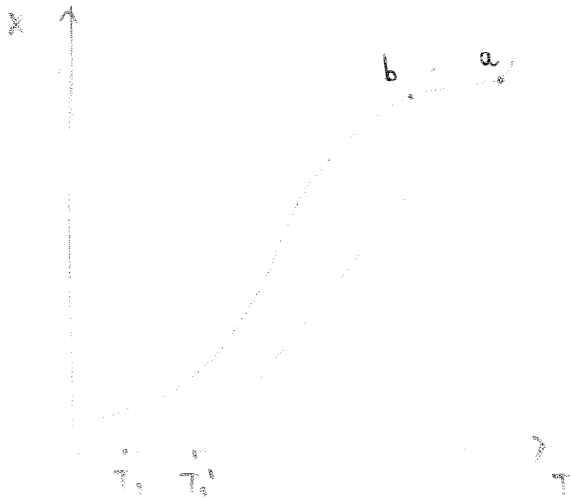
Spostandosi di  $- \Delta x$  da  $b$  il sistema ha  $T_{3e} < T_{3c}$ . Il sistema è  
 aperto verso a poiché genera  $T$  maggiore rispetto a quello che la cinetica richiede  
 a pensare  $b$  è una soluzione instabile.

Faccendo lo stesso ragionamento si ottiene che  $c$  è un punto di  
 estremo stabile.

Le soluzioni stabili corrispondono una ad una conversione molto piccola  
 e l'altra ad una conversione elevata ( $c$ ).

Se il sistema parte da  $T_1$ , la soluzione reale è quella che  
 corrisponde ad  $a$  in quanto il sistema tenderà a spostarsi sempre  
 al punto stabile.

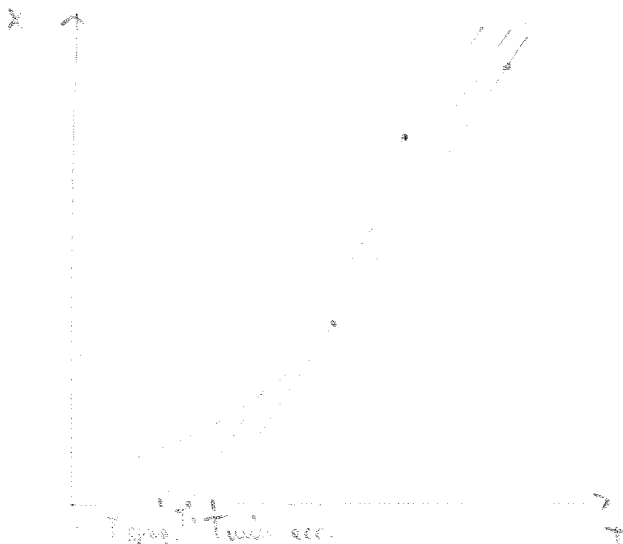
Se invece alteriamo il sistema (cioè i parametri) e cambiamo solo la  
 temperatura ( $T_1$  diventa  $T_1'$ ), il bilancio entalpico resta una retta  
 parallela al bilancio entalpico presente per  $T_1$ . La reazione avviene con  
 conversione alta  $a$ .



Supponiamo di spostare il sistema  
 da  $T_1'$  a  $T_1$ . La conversione del  
 sistema si sposta ad essere  $b$  poiché  
 questo è il punto stabile che  
 il sistema vicinista partendo da  $a$ .  
 Con questo stratagemma si ha un  
 sistema alimentato a temperatura  $T_1$ ,  
 ma con una conversione molto alta.

Questo si chiama scenariio del  
forbice. Ciò avviene attraverso la  
 modifica dello stato termico del  
 sistema per un istante rispetto allo stato termico originario.

La retta di bilancio entalpico alla parte bassa della curva determina la  
 temperatura minima di accensione del sistema, la retta del bilancio  
 entalpico tangente alla parte alta determina la temperatura di  
 spegnimento (conversione nulla).



$T_{speg} = x_{che} < T_1$ : sistema  
 non  
 accende

## RIMOZIONE DELL'AZOTO

Oltre alla rimozione del BOD, è spesso necessario operare anche una rimozione più o meno spinto dei composti dell'azoto, per le seguenti ragioni:

- possibile tossicità dell'ammoniaca per gli ecosistemi acquatici;
- consumo di ossigeno nel corpo idrico ricettore, dovuto alla ossidazione biologica dell'ammoniaca a nitrato (nitrificazione) ⇒ l'entità del consumo è di norma inferiore a quella associata al BOD e descritta con la curva a sacco, ma tuttavia non trascurabile
- limitazione all'apporto di elementi nutrienti in corpi idrici potenzialmente soggetti a fenomeni di eutrofia (laghi e zone marine costiere a debole ricambio)

Una certa rimozione di azoto è sempre presente in un processo biologico che opera la sola rimozione del BOD ed è a questo proporzionale perché dovuta alla costruzione del nuovo materiale cellulare proteico. ~~Non è però sufficiente quando siano richiesti in uscita dall'impianto di depurazione valori di azoto < 20 - 30 mgN/l.~~