



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2182A

ANNO: 2017

A P P U N T I

STUDENTE: Pighetti Lorenza

MATERIA: Dinamica degli Inquinanti - Prof. Tiraferri

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

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

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

REATTORI

3 / 10

- Il reattore è un contenitore con un volume in IN e OUT in cui possono avvenire o meno delle reazioni. Possiamo essere IDEALI e NON IDEALI. Gli Ideali sono gli estremi, nel mezzo ci sono i Non Ideali.

Bisogna prima capire come avviene il flusso nel reattore e vediamo come si comporta il vettore in base al flusso, di uso dei parametri:

- ① **RTD** → Distribuzione del tempo di Residenza (delle molecole fluide che passano nel reattore)

Vediamo la RTD delle molecole d'acqua e cioè ci dice come avviene il flusso, il primo parametro

REATTORI

- ② **DISTRIBUZIONE ALL'ENTRATA USCITA** → E

Associamo ad ogni molecola il tempo che hanno passato all'interno del reattore (etc)

Molecole : N
(H₂O)

QUANTITÀ DI MOLECOLE CHE ESCONO NELL'UNITÀ DI TEMPO

$$\rightarrow \frac{dN}{dt}$$

VELOCITÀ DI USCITA

Normalizziamo per le Molecole Totali che consideriamo. $N_{00} \Rightarrow$ totale

$$E = \frac{dN/dt}{N_{00}}$$

parametro indipendente dalle grandezze del Reattore

Frazione di molecole che esce dal reattore nell'unità di tempo

$$\rightarrow E dt = \frac{dN}{N_{00}}$$

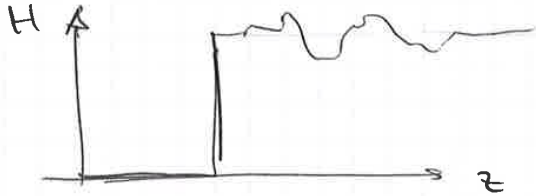
↓
= f(t)

Molecole che escono tra il tempo t_1 e t_2

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t) dt \rightarrow \int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

Vantaggi e svantaggio della poma e fessura:

- Svantaggio è che se il tracciante e loro valore aumentano i costi
- Non è facile mantenere una concentrazione costante nel tempo per un tempo lungo; potremo dire

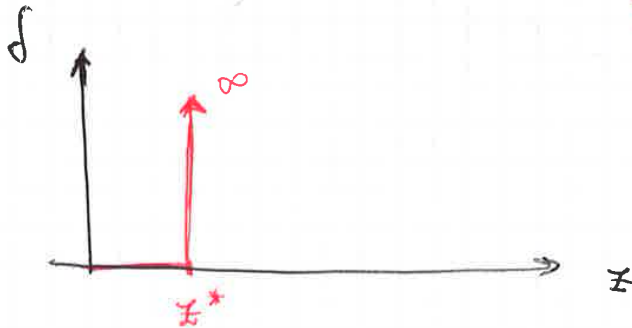


Ad Impulso:

$$\int z^*(z) = \frac{dH_{z^*}(z)}{dt} =$$

INPUT IMPULSIVO

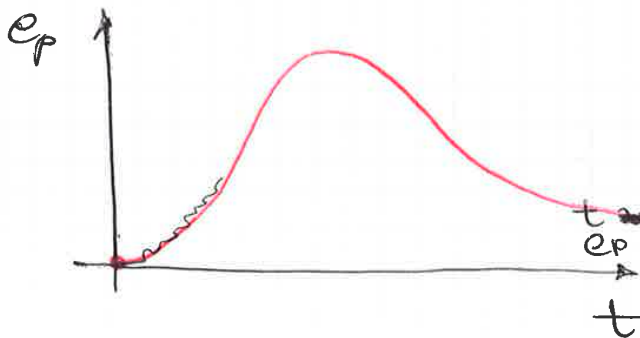
$$= \begin{cases} \infty & z = z^* \\ 0 & \text{altro } z \end{cases}$$



Svantaggi dell' Impulso:

- Essere sicuri di aver versato tutta la massa in quell'istante, ciò non è facile => ci può essere un problema di distribuzione: far in modo che il tempo di entrata sia molto più piccolo del tempo di Residence Medio.

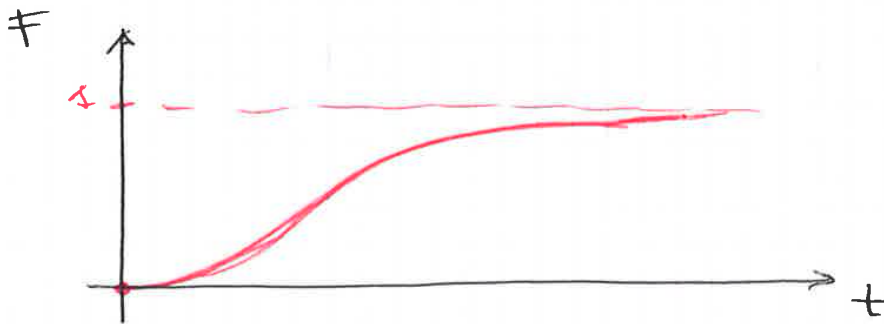
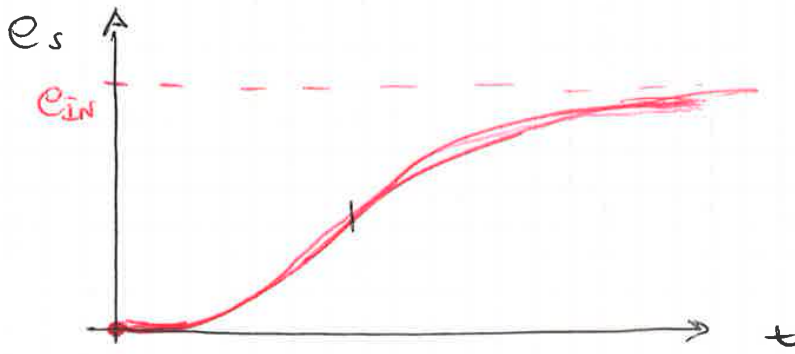
Calcolo il caso Reale di un Peattore ad Impulso:



Tuberiamo un
mette allo stato
istante e poi cronometro
no e vediamo se
concentrazione in estate

$t \rightarrow \infty$
 $C_p = 0$ } ASINTOTO

Prova a Scalinio (Reattore Reale):



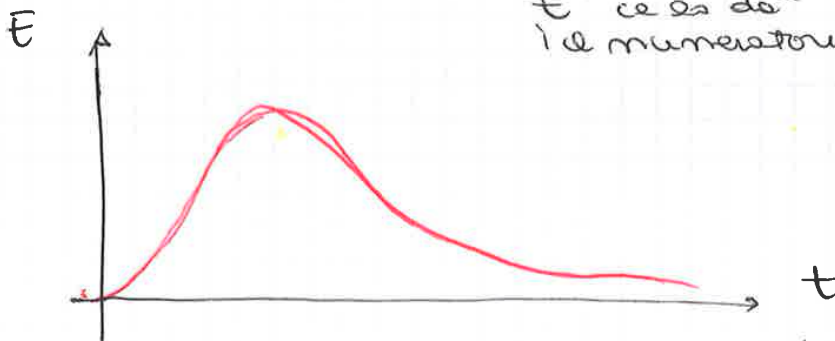
(Numero di reattori)

$$F(t) = \frac{G_s(t)}{e_{in}}$$

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

$$\propto \frac{de/dt}{M_{\infty}}$$

La massa aumenta sempre nel tempo ma l'aumento di E ce lo dà il numeratore.



$$E(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{e_r(t)}{e_{in}} \right]$$

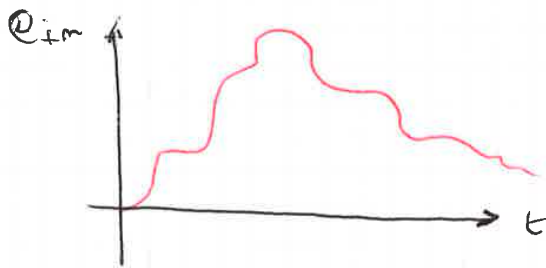
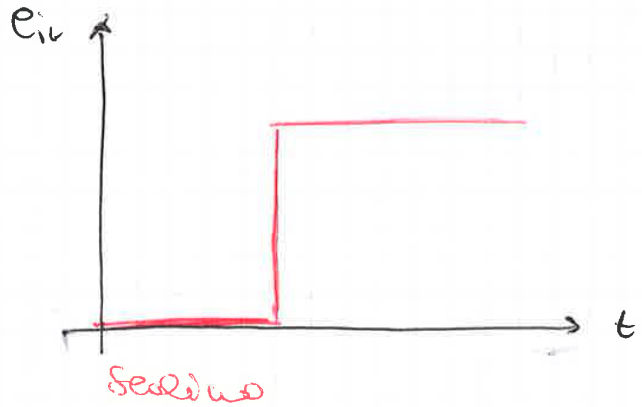
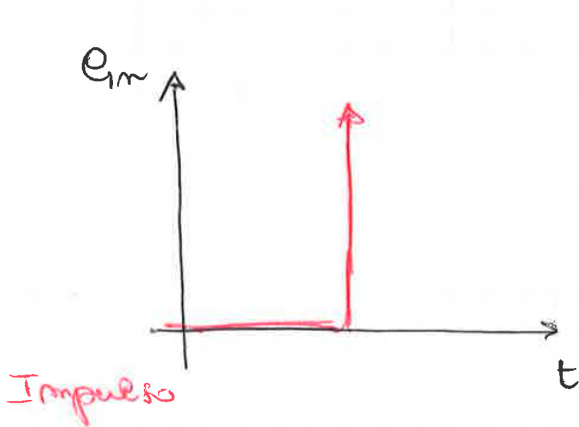
e_{in} è noto misuro e_{out}

[Con le sole si utilizza l'Assorbimento della luce (Non me visibile) Con il colorante si fa le stesse cose ma anche nel visibile.]

data e_{out} tempo di Residenza Medio (Reale) \bar{E} , F e $\bar{E} \neq \tau$

5

Calcolate la $E(t)$ di un reattore, quale è un'idea (è meglio che non con Q in ingresso) non è importante il tipo di prova (a scalo o a impulso), e $E(t)$ per un reattore è lo stesso, ed è la stessa la RTD



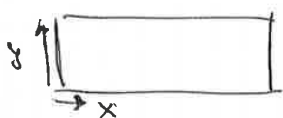
Per lo stesso reattore qualsiasi tipo di prova facciamo da gli stessi risultati, scegliamo il tipo di prova in base alle faccende dei risultati (nel tempo grafico la funzione di cui da i risultati è troppo complicata da vedere).

REATTORI IDEALI

Molti delle materie ambientali possono approssimarsi a questi.

1) Reattore Batch → non c'è flusso, Reattore completamente miscelato, Stato Non Steadystate (Not steady-state)

2) Plug Flow Reactor (PFR)



→ Miscelazione completa lungo l'asse verticale y e lungo x non c'è miscelazione. Il tempo di residenza nel reattore è lo stesso per tutte le molecole. Steady-state (Steadystate) in un punto non cambia nel tempo (se $Q = \text{cost}$, $C_{in} = \text{cost}$)

3) CSTR (o SFTR)
↓
Stead

→ completamente miscelato (x, y, t) . $C_{out} = C_{in}$ Steady-state (se $Q = \text{cost}$ e $C_{in} = \text{cost}$)

è stato definito come $\left[\begin{array}{l} C_{in} = \text{come in ingresso} \\ C_0 = \text{concentrazione iniziale} \end{array} \right]$

$$C(0) = C_0 = \frac{N_{00}}{V}$$

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

$$\Rightarrow c(t) = c_0 e^{-t/\tau}$$

$$E = \frac{I}{V/A} \cdot \frac{c(t)}{c_0} = \frac{I}{\tau} \frac{c(t)}{c_0} = \frac{I}{\tau} e^{-t/\tau}$$

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

Prova a SCALINO

$$V \frac{dc}{dt} = Q C_{in} - Q C_{out} \neq RV$$

Condizione e
Cantorno:

$$C(0) = 0$$

→ Il risultato di E ed F è lo stesso
deve provenire ad impulso.

Valutano i Reattori in cui avvengono delle
trasformazioni $RV \neq 0$

$$\cancel{\frac{dV}{dt} \frac{de}{dt}} = \underbrace{Q e_{IN} - Q e_{OUT} - R dV}_{\text{Steady state}}$$

Steady state

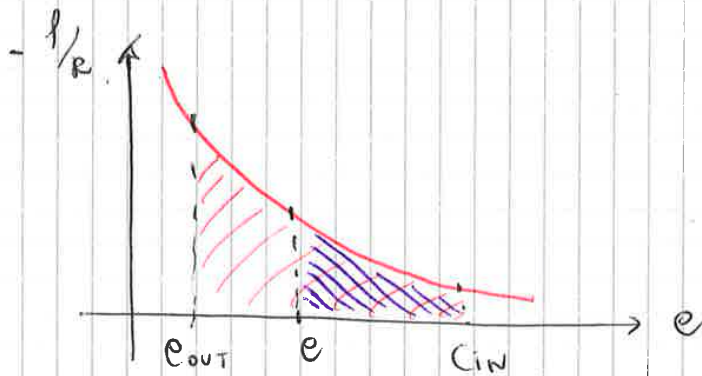
$$0 = Q e - Q (e + de) - R dV$$

$$Q de = -R dV$$

$$\int_0^V \frac{dV}{Q} = - \int_{e_{IN}}^{e_{OUT}} \frac{de}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{V}{Q} = \tau = \int_{e_{IN}}^{e_{OUT}} \frac{de}{R}$$

in un tempo τ
 la concentrazione
 va da e_{IN} a e_{OUT}
 con la stessa
 formula del Batch



Es] - 0th order

$$R = k$$

$$\tau = - \int_{e_{IN}}^{e_{OUT}} de/k \rightarrow e_{OUT} = e_{IN} - k\tau$$

- 1th order

$$R = ke$$

$$\tau = - \int_{e_{IN}}^{e_{OUT}} de/ek \rightarrow e_{OUT} = e_{IN} e^{-k\tau}$$

- 2th order

$$R = ke^2$$

$$\tau = - \int_{e_{IN}}^{e_{OUT}} de/e^2 k = + \frac{1}{k e_{IN}} \left(\frac{e_{IN} - e_{OUT}}{e_{OUT}} \right)$$

$$\rightarrow \frac{e_{OUT}}{e_{IN}} = \frac{1}{1 + k e_{IN} \tau}$$

10-10

Tab seide

$$\eta = 1 - \frac{C_{IN}}{C_{OUT}}$$

$$\frac{C_{IN}}{C_{OUT}} = \frac{1}{1 - \eta}$$

Confronto
l'Efficienza
di conversione
di un
reatore
rispetto
all'altro

$$\frac{\eta_{CSTR}}{\eta_{PFR}}$$

m=0	m=1	m=2
1	2,43	5
1	3,94	10
1	21,5	100

3 Reattori

0,8

0,9

0,99

$$\frac{(e^{in} - e^{out}) - 1}{\ln(e^{in}/e^{out})}$$

$$C_{IN} / C_{OUT}$$

quando

m = 0 ⇒ i due reattori hanno le stesse performance

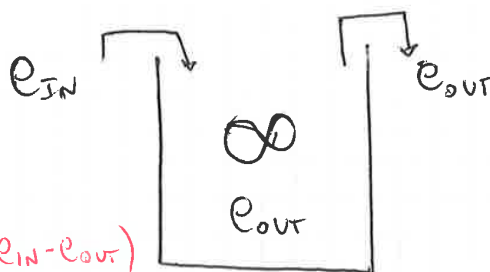
m > 0 ⇒ **PFR** performa meglio
(aumentando m → PFR performa sempre meglio)

m < 0 ⇒ CSTR performa meglio

⇒ Ció significa che queste cinetiche di reazione:

$$R = k e^m \rightarrow = \frac{k}{C^a}$$

Reattore CSTR



$$\tau = \frac{1}{k e^{m/C_{OUT}}}$$

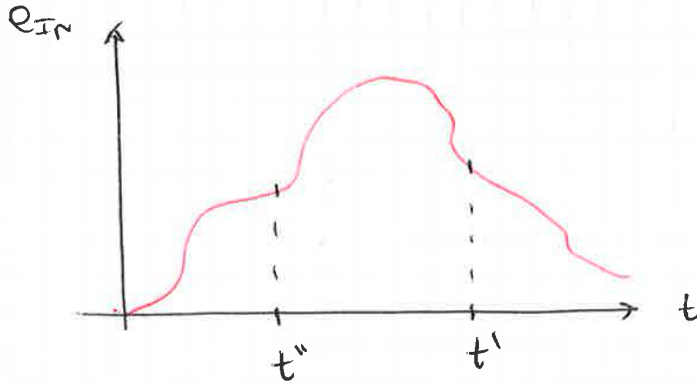
Il Reattore funziona sempre alle più basse concentrazioni possibili

$$k C^m$$

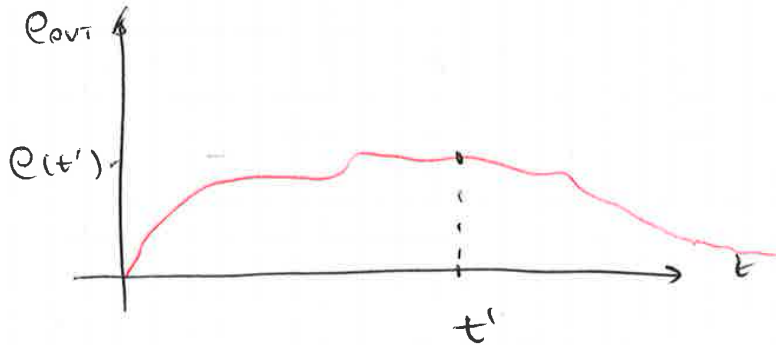
⇒ aumento di C → aumento di R ⇒ Ci conviene lavorare alle C

Reattori Non Ideali

Vediamo come descrivere i reattori ideali come reattori qualsiasi.



immisione
qualsiasi
(no impulso, no
scaline)



Bisognerebbe vedere la concentrazione in uscita per tutti i tempi minori di t' e dire qual è la probabilità di uscita di una certa concentrazione entrare nell'intervallo $t' - t''$.

$\Rightarrow \int_{t''=0}^{t''=t'} c(t'-t'') E(t'') dt = c(t')$
 Convoluzione delle concentrazioni
 (intervallo qualsiasi)

La risoluzione sarebbe complicata analiticamente, quindi utilizzeremo 2 modi per guardare i reattori ideali come Reali.

① Reattore e Pistone + Dx (dispersione lungo x)

$$dV \frac{dc}{dt} = c_{in} Q - c_{out} Q$$

⇒ Simmetrica nello Spazio e non nel Tempo

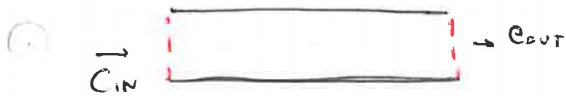
Si risolve con un Gaussiano.

3 condizioni e Costanti (2 spaziali e 1 temporale)

Le possibili soluzioni che analizzeremo è:

• $c(x^* = \pm \infty) = 0$ (colonna infinite)

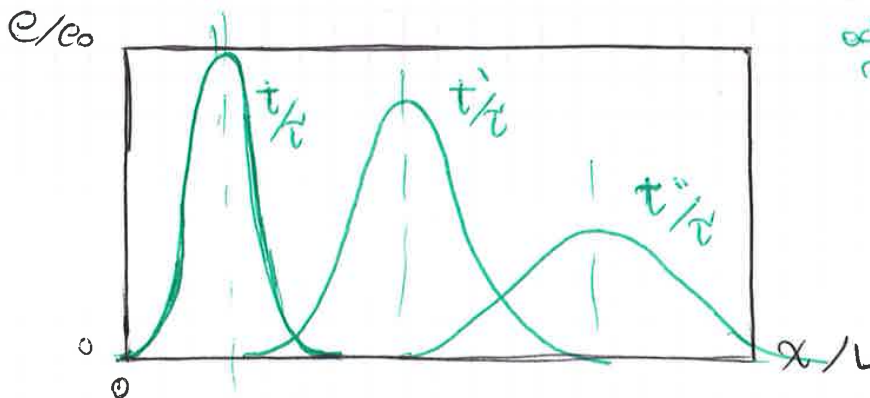
• Open boundaries → in entrata e in uscita permettono il trasporto per convezione e dispersione (è come se nel contorno già c'è trasporto da prima → la dispersione si è già trasportando qualcosa prima e così è contrario)



⇒ **SAUTY** $\tilde{c}(\tilde{x}, \tilde{t}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/vL)\tilde{t}}} e^{-\frac{(\tilde{x}-\tilde{t})^2}{4(D/vL)\tilde{t}}}$

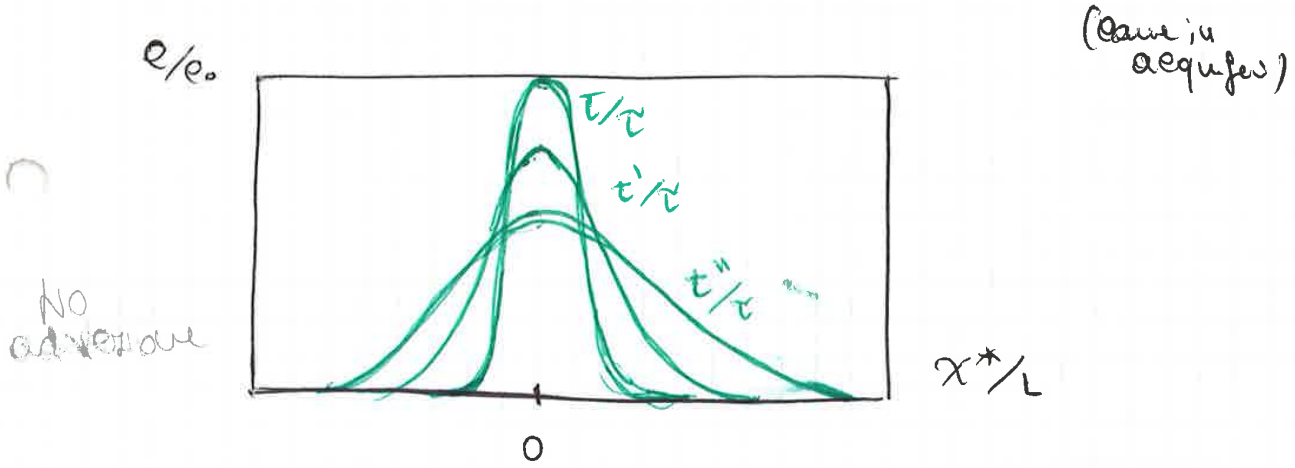
D/vL

parametro che a d/c
come si disperde il
tracciamo nel tempo



prove di tracciare
con immissione
ad impulso, Risolte
ma con la
Gaussiana

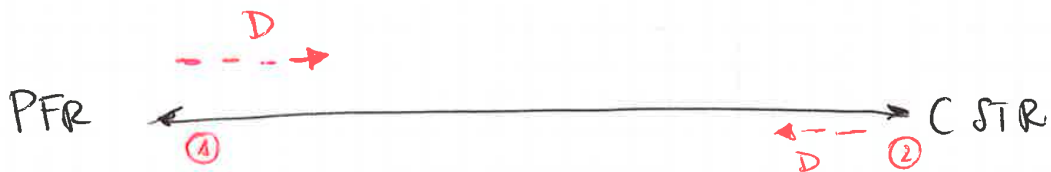
$t < t' < t''$



$\frac{D}{VL} \rightarrow 0$: PFR (Estremi)

$\frac{D}{VL} \rightarrow \infty$: CSTR

Disponibile
 $\infty \rightarrow$ tutto il
 miscelato
 completamente

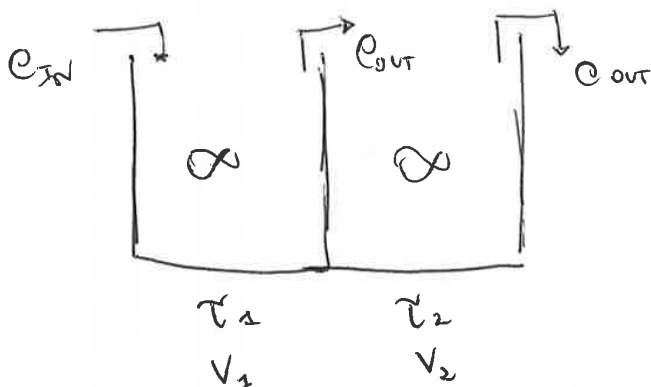


Nei mezzo
 di sono i
 reattori
 PFR

① Quando la dispersione D è molto bassa (come nei reattori perfetti, filtro a sabbia ecc.) allora possiamo usare il PFR

② Dobbiamo diminuire la miscelazione di un CSTR:

② CSTR in serie

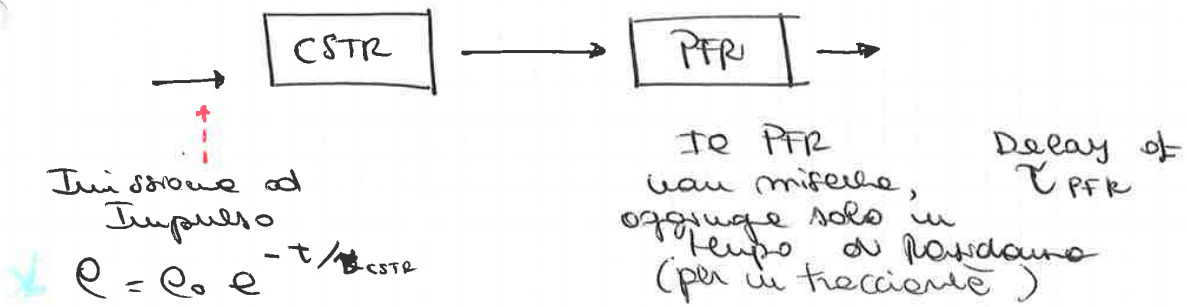


CSTR in serie

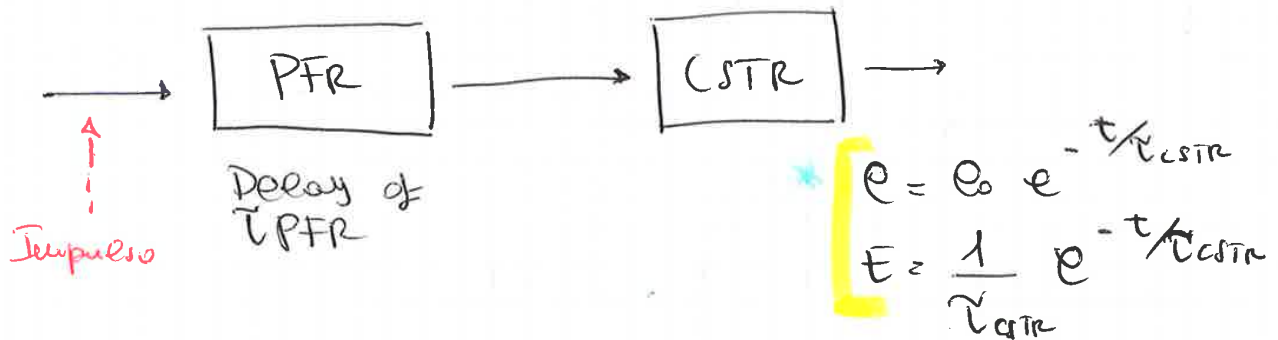
(Reattori uguali)

$C_{out,1} = C_0 e^{-t/\tau_1}$ input del II reattore
 (Tracciate)

Es. CSTR + PFR



$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \tau_{PFR} \\ E^{CSTR} & t \geq \tau_{PFR} \end{cases}$$



$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \tau_{PFR} \\ E^{CSTR} & t \geq \tau_{PFR} \end{cases}$$

⇒ L'Idraulica del sistema è sempre lo stesso cioè che cambia è il modo di mettere i PFR e CSTR che inseriamo, conta solo quanti ne abbiamo dell'uno e dell'altro Reattore

Reale
appi
a Ideale

② CSTR in serie : \bar{C}, N

③ PFR in parallelo : $\bar{C}_i(t), Q_i(t)$

Passando da un metodo all'altro stiamo aumentando la complessità del sistema.

Cio' che guadagniamo riuscendo a portare il sistema reale

(Se abbiamo $\bar{C}(\infty)$ e $Q(\infty)$ possiamo portare qualsiasi sistema reale), perdiamo in SIGNIFICATIVITA' ingegneristica e fisica. Più parametri liberi abbiamo meno il sistema è significativo.

In tutti gli altri modi di approssimare Reale a Ideale rischiamo di avere troppi parametri liberi (→ Troppe decisioni)

→ Bisogna cercare un equilibrio tra iuferza ed approssimazione il sistema Reale, ma mantenere un adeguato livello di controllo del sistema facendo.

per utilizzare questo metodo è importante valutare la distanza dei picchi (\bar{C}) ed anche l'altezza dei picchi (Q), le portate non sono necessariamente le stesse

INDICI DI COMPORTAMENTO IDRAULICO

	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	$T_{90\%}/T_{10\%}$
Ideali { PFR	1	1	1	1
CSTR	0,105	0,693	2,3	21,9
3 CSTR (in serie)	0,367	0,891	1,77	4,82

Dato un sistema Reale, effettuiamo una prova di Tracce multiple, e facciamo le curve. Dato la curva, pu scegliere la curva che approssima il sistema Reale al cui esistono gli Indici di Comportamento idraulico.

T_x → sono indici odimensionali

T_x → è il tempo di serire durante una prova di tracciamento, per arrivare al 10% delle F, 50% ... e così via. Se l'immissione fosse ad impulso, cio' significa il tempo di dobbiamo aspettare prima che esce il 10% delle masse inerte o il 50% e così via. Se l'immissione fosse continue allora sarebbe il tempo di dobbiamo aspettare per raggiungere

Quindi, ho un sistema Reale, faccio le prove di Tracciamento e Trovo i tempi T_{20}, \dots, T_{90} .
 Confronto gli indici di comportamento idraulici del nostro sistema, con gli indici relativi ai reattori ideali (Tabelle), così sappiamo come approssimare il sistema Reale in Ideale:

$$T_{10}/\tau < 0,3 \Rightarrow \text{CSTR}$$

(reale)

$$T_{10}/\tau > 0,7 \Rightarrow \text{PFR}$$

$$0,3 < T_{10}/\tau < 0,7 \Rightarrow \text{Dipende dal Corso in esame}$$

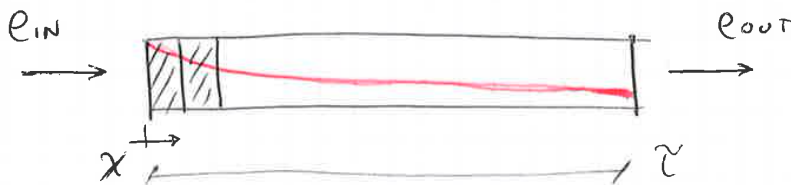
[Es. P. bassa \Rightarrow PFR]

*** DOMANDA D'ESAME**

Considerazione sull'ESERCIZIO 2b dell'ESERCITAZIONE 2

Avendo un PFR attivo una certa τ , con un reattore batch con stessa degradazione come sarebbe la concentrazione allo stesso tempo di Residenza τ ?

\Rightarrow le Covi sarebbe la stessa in base alla espressione matematica che è uguale per i due tipi di reattori. Perché è così?



Per avere un stato stazionario nel PFR, con una sostanza che si degrada, dovremo continuare ad immettere la sostanza, dovremo avere un'immissione con una concentrazione che è sempre la stessa nel tempo in modo che si raggiunga un equilibrio nel sistema per poi scrivere che e_{OUT} è funzione di qualcosa ma non del tempo:

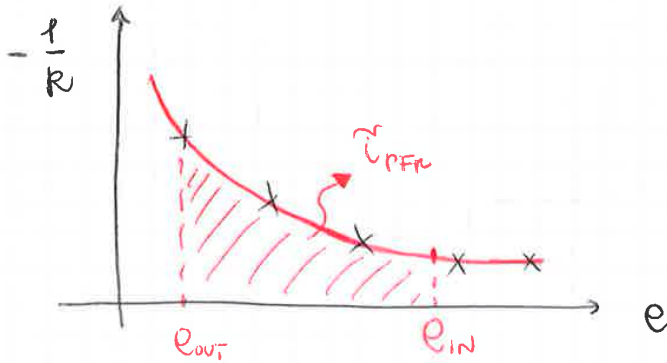
$$e \neq f(t)$$

$$R = -k e_{IN}^a$$

La forza della degradazione è data da e_{IN}^a .

La concentrazione in ogni punto del reattore non cambia mai nel tempo. (steady-state)

I dati non erano approssimabili a nessun tipo di cinetica) dai dati celebriamo:



Plotiamo i dati
 \Downarrow
 usiamo le grafes per calcolare

τ_{PFR}
 \Downarrow
METODO PIU' POTENTE
 (valido sempre dove dove non approssimabile)

$R = \text{qualsiasi equazione}$

$$\Rightarrow \tau = \int_{e_{in}}^{e_{out}} - \frac{de}{R}$$

Reazioni Non Ideali approssimate con Reali con REAZIONI

Se la Reazione è dell'ordine zero Non è importante l'induzione del sistema, Non è importante come approssimiamo il sistema, la concentrazione in uscita sarà la stessa, però l'Induzione è legata alle MISCELATIONI, queste è legate alla CONCENTRAZIONE alle quali avviene la DEGRADATIONE, perché la cinetica di ordine 0 non è legata alla Concentrazione, la miscelatione nel sistema è completamente ininfluente!

0th order $R = -k \rightarrow \tau$

$R \neq f(c)$

L'unico parametro legato alla concentrazione in uscita da un sistema non ideale o ideale, quando la cinetica è di ordine zero, è τ (non le miscelatione).

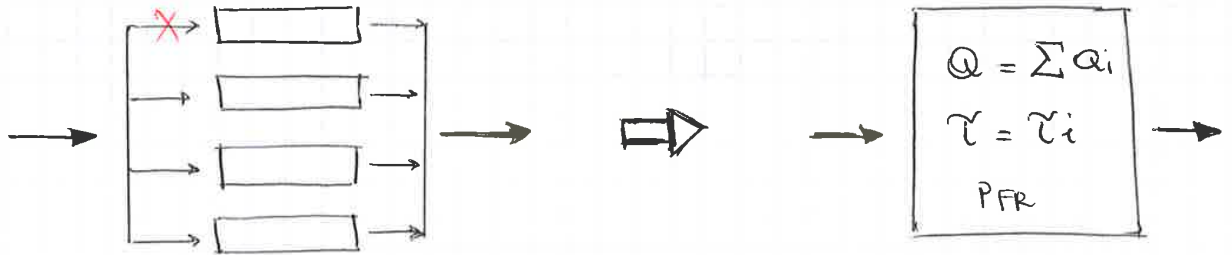
LA DEGRADATIONE NON DIPENDE DALLA CONCENTRAZIONE
 (e quindi dalla MISCELATIONE)

① PFR in serie

\rightarrow facciamo la prova di Tracciamelo \Rightarrow a livello idraulico non cambia niente, approssimiamo solo del tempo di Residence:
 E come in una Reazione PFR

③ CSTR o PFR in Parallelo

- Controllavano stessa τ e stessa Q per ogni reattore:



A livello idraulico è come se avessimo 1 PFR non abbiamo fatto nulla. E' importante si fa in caso di melioramento di un Reattore, ma per calcolo la concentrazione in uscita il sistema è uguale ad un reattore unico a Pistone.

Cio' vale anche se abbiamo CSTR, non cambia nulla, è come un CSTR.

- Se abbiamo diversi τ e Q allora la trattazione è complicata. La conversione dipende da come abbiamo le portate (nel caso in cui abbiamo un Reattore), in generale possiamo dire che:

⇒ Il sistema più efficiente possibile si ottiene quando $\tau_i = \tau$ (il τ di ogni reattore è uguale per tutti)

(per ottenere la miglior efficienza dividiamo τ_{tot} in N reattori)

Ese

① CSTR → PFR (seve)

2th order

$$R = -k C_{IN}^2$$

$$C_{IN} = 1 \text{ kmol/m}^3$$

$$\tau_{CSTR} = \tau_{PFR} = 1 \text{ min}$$

$$k = 1 \text{ 1/min}$$

17-10

$$\textcircled{1} \quad \frac{d(Ve)}{dt} = Q e_{IN} - Q e_{OUT} - RV$$

$$V \Rightarrow \text{cost} \Rightarrow V \frac{de}{dt} = Q e_{IN} - Q e_{OUT} - RV$$

$$Q = Q_{IN} = Q_{OUT}$$

CSTR \Rightarrow completamente miscelato
 $e_{OUT} = e$

La concentrazione in uscita è uguale a quella all'interno del Reattore

$$\textcircled{2} \quad V \frac{de}{dt} = Q e_{IN} - Q e - RV$$

Lake = CSTR

Caso 1 Intermittenti accidentali di una sostanza conservativa:

(Accidental spill of a non-reactive compound)

$$\begin{cases} R = 0 \\ e_{IN} = 0 \end{cases}$$

Come un Trecciammento od Impulso
 (e' entrata in massa in un istante di tempo)

da $\textcircled{2}$

$$V \frac{de}{dt} = -Qe$$

Non raggiungiamo mai lo stato stazionario

(NON-STEADY STATE)

$$\Rightarrow e = e_0 e^{-t/\tau}$$

\Rightarrow come CSTR od Impulso

Come se la massa fosse, nel tempo, completamente miscelata

Caso 3

Continuous load of a Reactive compound
 → Steady state

$$\frac{de}{dt} = 0 \rightarrow 0 = Q(e_{in} - e) - keV$$

$m = 1$ $k = ke$
 $[\tau = \text{cost}]$

⇒ $e = \frac{e_{in}}{1 + k\tau}$

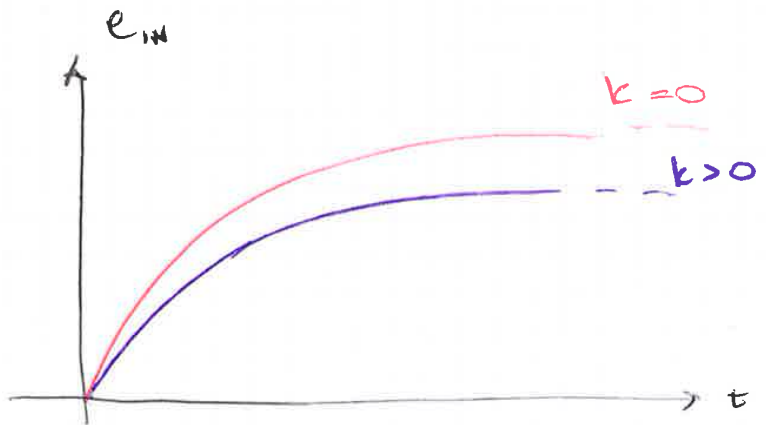
l'umidità è già in alto, partono da quando lo stesso si è esaurito

Caso 4

Continuous load of a Reactive compound before Reaching Steady state

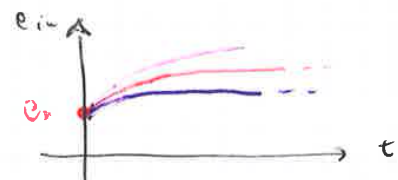
⇒ $e = \frac{e_{in}}{1 + k\tau} \left(1 - e^{-\left(\frac{1}{\tau} + k\right)t} \right)$

Il caso precedente è un caso particolare di quest'ultimo che descrive tutto il processo



slide ⇒ Espressioni generali:
 $e_0 \neq 0$

mae dopo già e' e' una concentrazione nel tempo



32

SUOLO - ACQUIFERO

diffusibile
 CSTE → equazione
 conservativa → trasporto

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

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

D, R, r, v
 D → cause omogenee e inhomogenee
 R → Porosità
 r → Ritardo
 v → Trasporto

parametri di eterogeneità e capillarità del continuum

REAZIONI

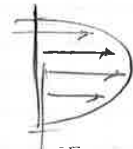
$$v_e = \frac{V}{m_e}$$

Dispersione idrodinamica

$$D = \text{diffusione} + \text{dispersione cinetica} =$$

$$= \underbrace{\tau D_0}_{\text{Torositate}} + \underbrace{d v_e}_{\text{Barocentrismo}}$$

- dipende dal profilo di velocità ecc.



$$\rightarrow D_T = d_T v_e$$

$$\rightarrow D_L = d_L v_e$$

$$\frac{D_T}{D_L} \approx \frac{d_T}{d_L} = \frac{1}{5} \div \frac{1}{20}$$

$$d_L = 0,1 L$$

- Couette si applicano a flussi
- Zone di ricerca

tutto ciò che miscelato me e quindi Dispersione

$$R = \frac{V_{water}}{V_e} = \frac{\text{mobile } e + \text{delayed } e}{\text{mobile } e} =$$

\downarrow
 contemporanea

partire da
 concentrazione di
 contemporanea mobile +
 ritardate fatto da
 mobile

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

$$R = 1 + \frac{k_d \rho_b}{m_e}$$

queste espressione viene da:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S}{\partial e}$$

↳ dipende da come si regano le concentrazioni solide e liquide

$$S = \left[\frac{M}{m} \right]$$

$$e = \left[\frac{M}{V} \right]$$

Freundlich

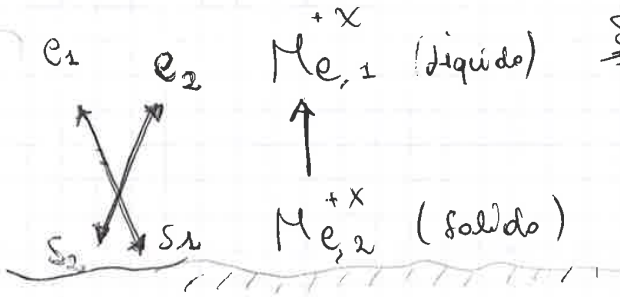
$$S = k_d e^a$$

$$\frac{\partial S}{\partial e} = k_d a e^{a-1}$$

$$\text{se } a=1 \rightarrow \frac{\partial S}{\partial e} = k_d \left[\rightarrow R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \cdot k_d \right]$$

$$\Rightarrow R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} a k_d e^{a-1}$$

Es. Scambio Ionico (scambio di ioni tra fase liquida e solida → utilizzato per le purificazioni dell'acqua (P.A.M. o cloro) cotraioni)



Scambio tra sostanze $+x$ tra fase solida ($Me,2^{+x}$) e fase liquida ($Me,1^{+x}$).

Abbiamo e_1 (contanti) in fase liquida, e quando che è solido s_2 → avviene uno scambio s_2 passa dalla fase solida a liquida e_2 , le stesse cose vale per e_2 che diventa s_1



(m, m fanno in modo che le Reazioni si bilancino)

$$K_{eq} = \frac{[s_1]^m [e_2]^m}{[e_1]^m [s_2]^m} \quad (\text{Equilibrio})$$

Ricaviamo l'espressione di R assumendo che (hp1) la concentrazione in fase liquida e solida (la totale) è costante;
 la concentrazione in fase solida e quella in fase liquida totale sono costanti

$$\begin{cases} s_1 + s_2 = s_{TOT} \\ e_1 + e_2 = e_{TOT} \end{cases} \quad \begin{cases} s_1 + c_1 = c_{TOT} \\ s_2 + e_2 = c_{TOT} \end{cases}$$

(algebra)

$$\Rightarrow K_{eq} = \frac{[s_{TOT}]^m [(e_{TOT} - m e) / m]^m}{[e_{TOT}]^m [(s_{TOT} - m s) / m]^m}$$

Esplaciamo s (per trovare $\partial s / \partial e$):

$$s = \frac{K_{eq} s_{TOT} e}{e (K_{eq} - 1) + e_{TOT}}$$

(hp 2)

Assumiamo che stiamo effettuando uno scambio tra ioni di carica $+1$.

$$m = m = 1$$

$$\Rightarrow R = 1 + \frac{\rho b}{\theta} \frac{K_{eq} s_{TOT} e_{TOT}}{[e (K_{eq} - 1) + e_{TOT}]^2}$$

$\frac{\partial s}{\partial e}$

Es. Eq. bidimensionale del Trasporto Caustico e Dispersione:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = -V \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc - \beta \frac{\partial s}{\partial t} \\ \frac{\partial s}{\partial t} = \beta \left(c - \frac{s}{k_d} \right) \end{cases}$$

$[L/T]$ velocità
 cost. CINETICO

↳ Cinetica del primo ordine → 1) First order β

↳ sistema tende a equilibrio lineare per tempi infiniti → 2) Linear equilibrium (∞)

all'infinito $s = k_d c \Rightarrow \frac{\partial s}{\partial t}$ va a zero

* Le variazioni nel tempo delle c dipende dalle delle adsorbimento delle sostanze

(si Risolve con Flow Programme)

↳ se β alto → EQUILIBRIO
 se β basso → ASSORBIMENTO TRASCURABILE

Per forzare in modo che la cinetica si approssimi ad un equilibrio, dobbiamo modificare le equazioni in modo tale che la cinetica sia istantanea → β deve essere modificata

⇒ se $\beta =$ altissimo veloce ⇒ CINETICA Istantanea

(il Fenomeno)

Confrontiamo β con la scala temporale del sistema in esame:

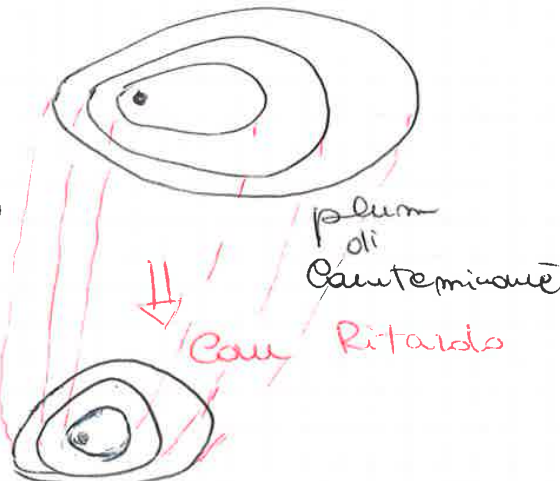
Folds

$$\beta \rightarrow V$$

$$10^5 \text{ m/s} \quad 10^{-5} \text{ m/s}$$



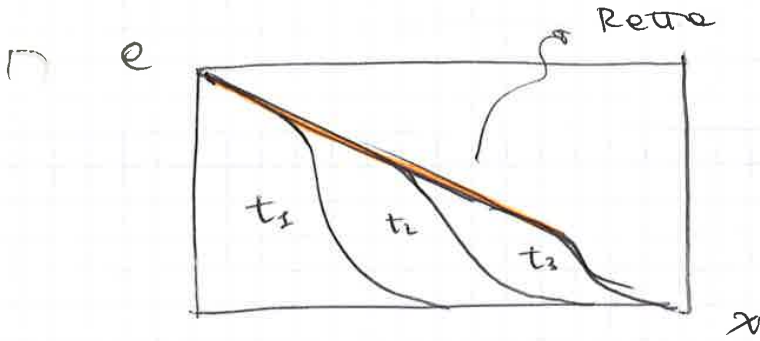
(acqua di falda)



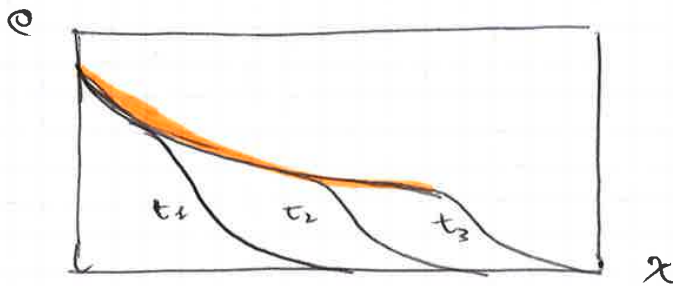
Ⓚ se β è alto e calcolare quanto è ritardata la linea di isocentroide

Le linee di isocentroide sono molto più vicine al punto di iniezione

ordine 0 : $\pi = -\lambda$

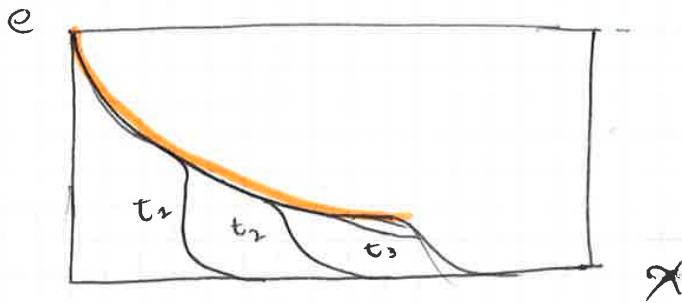


Ordine 1 : $\pi = -\lambda c$



Maggiore è la Depressione maggiore è la Concentrazione
 ⇒ è più veloce se la Concentrazione è più alta
 non molto è Concentrazione è minore quindi diminuisce di velocità.

Ordine 2 : $\pi = -\lambda c^2$



↓
 all'aumentare dell'ordine il fenomeno è sempre più accentuato

↑ m e ↑ c ⇒
 ORDINE della reazione

↑ VELOCITÀ di REAZIONE

⇒ da essere (o alto) decade più velocemente

$$K_{e,EA} = -K_{EA} \frac{[EA_i]}{[EA_i] + K_{EA}}$$

$$K_i = \frac{K_{i,EA}}{K_{i,EA} + [EA_i]}$$

Moltiplicando $K_{e,EA}$ per il coefficiente di saturazione K_{EA}

Coefficiente di saturazione K_{EA} di ossigeno utilizzato, perché utilizzano anche altri composti

Costante di saturazione dell'accettore di elettroni i -esimo

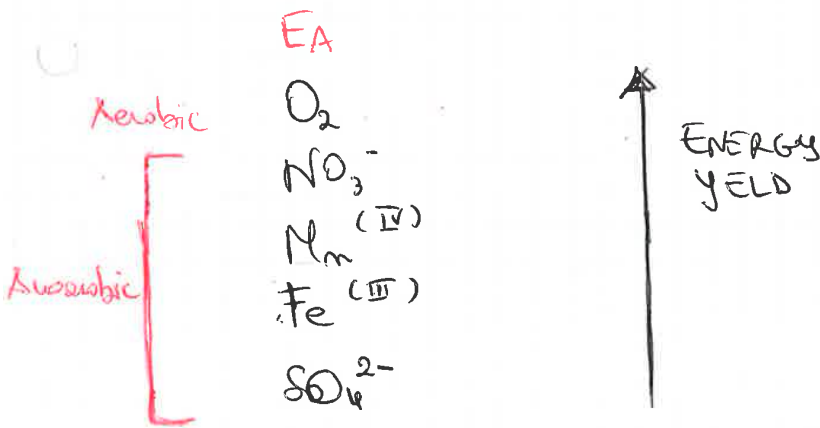
Potenziale di Inibizione del substrato i -esimo. Dato del fatto che i microrganismi utilizzano anche altri accettori di elettroni

(Statist. comune l'ossigeno solubile a regime più basso)

24-10

BIODEGRADAZIONE OSSIDATIVA

IC contaminante si ossida ad opera di microrganismi, c'è poi il substrato che si riduce che è un accettore di elettroni [EA]. I microrganismi tendono a utilizzare le sostanze in modo da avere il massimo possibile di resa energetica \Rightarrow Redox Sequence:



Se il microrganismo utilizza solo un accettore alle volte di elettroni potremo scrivere la cinetica di Monod così:

$$K_{c,EA} = -K_{EA} \frac{[EA]}{[EA] + K_{EA}}$$

uh

Zona zone Redox → (se. 29) grafico in cui si vede il principale eccetto di elettroni (come O_2) e strati. I contorni sono sfumati tutti ottenuti in maniera continua

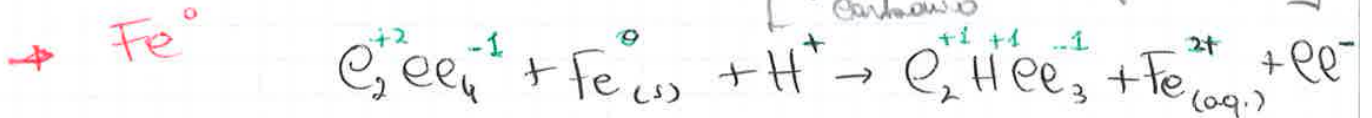
ci sono dei contaminanti che si degradano non per vie ossidative ma riduttive.

(BIODEGRADAZIONE (DECLORINAZIONE) RIDUTTIVA
 può essere anche chimica

Le contaminanti si riduce e diventa meno tossico.

Per via chimica si può ottenere il ferro metallico:

[Fe⁰ Fe²⁺ ha dato un elettrone ad ogni atomo di Carbonio]



(Reazione di prova acido di pH)

Declorazione riduttiva sequenziale

Abbiamo un donatore di elettroni (non più accettore)

→ H₂

Sei 33 - Y coeff. di resa.
 ci dice quanto TCE si forma per PCE degradato.
 Allora fine tutto si degrada e si forma solo etene ma ciò non è detto in realtà

I microrganismi possono utilizzare H₂ come donatore di e⁻ e trasformarlo in metano CH₄

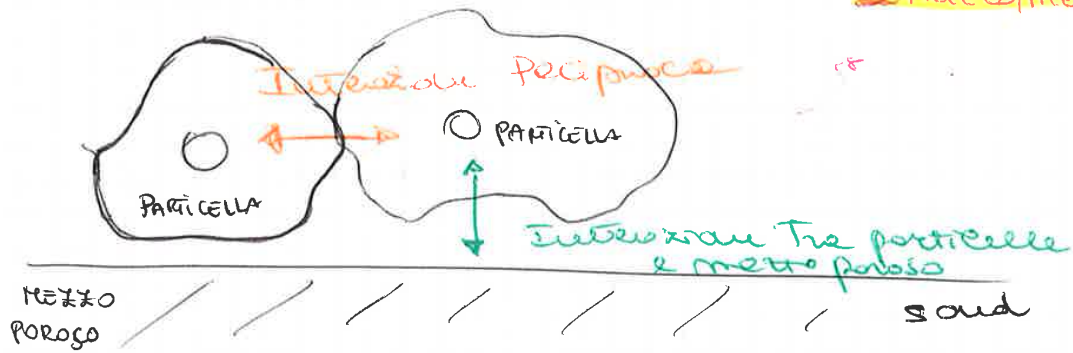
TRASPORTO FACILITATO DA COLLOIDI

Un Colloide è un sistema in cui una fase è dispersa in un'altra fase → STABILE
(Es. schiume: gas - liquido)

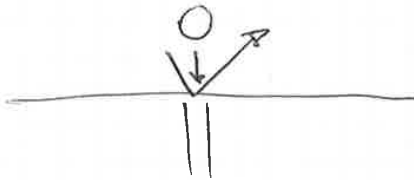
Per noi il Colloide è dato da particelle disperse in acqua (Solido - liquido) (In acquifero). Ci sono dei contaminanti a cui piace adsorbirsi sulle particelle.

Abbiamo dei colloidali naturali o antropogenici e dei contaminanti a cui piace adsorbirsi su queste particelle (heavy metal o ossidi di metalli).
Le particelle vengono trasportate in acquifero → portando con sé il contaminante

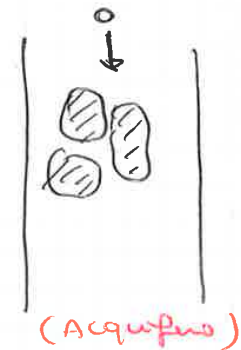
2 Macromeccanismi



Fretazione di superficie



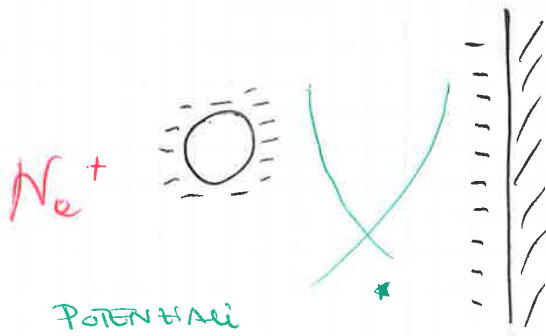
Fretazione di profondità



Per vedere se le particelle viene frenate vediamo dei fenomeni:
Questi meccanismi sono governati da:

- ① IDRODINAMICA: dipende quanto forte una particella collide con la particella o con il mezzo poroso
- ② CHIMICA: o diventa le collisione le particelle si legano, oppure, le particelle si attaccano al mezzo poroso.

④ Elettrostatiche



Se abbiamo le stesse cariche \Rightarrow REPULSIONE

Se le cariche sono opposte \Rightarrow ATTRAZIONE

(La forza dipende da come sono fatte le cariche)

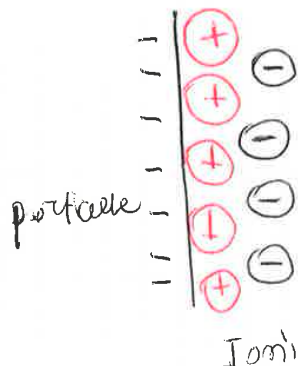
Grazie alle cariche superficiali si crea un potenziale elettrico che decade in modo esponenziale con la distanza:

$$\rightarrow f \cdot (e^{-d})$$

(Il potenziale si può misurare)

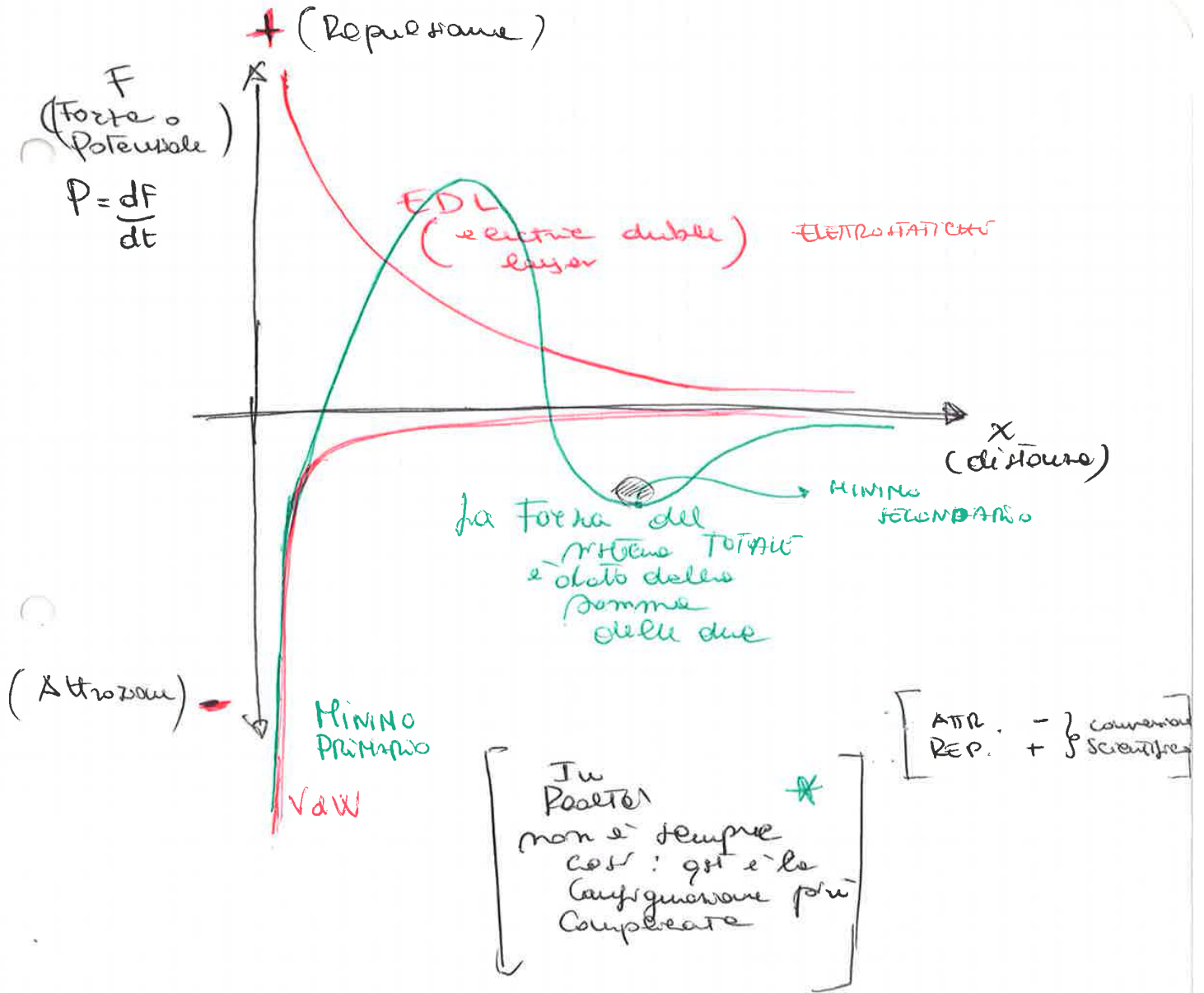
In aggiunta abbiamo degli ioni (sol.) disciolti nella soluzione acquosa.

Quando Ne^+ vede le particelle \rightarrow Forza elettrostatica
 le Ne^+ si avvicina alle particelle



C'è un strato doppio di Ioni che si chiama STRATO DI STERN

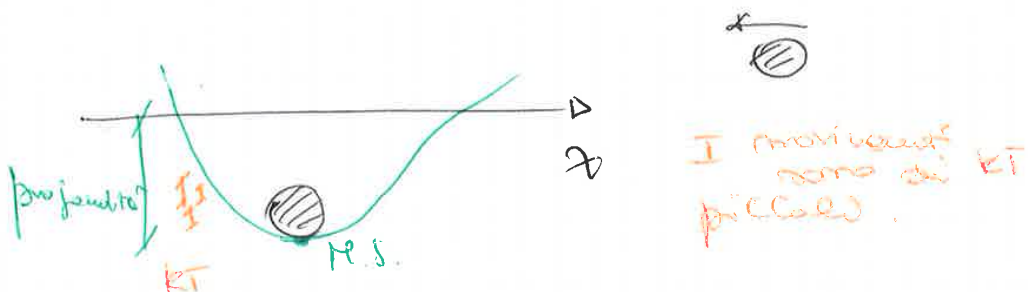
\downarrow
 abbiamo quindi ioni negativi che vengono avvicinati allo strato (+).

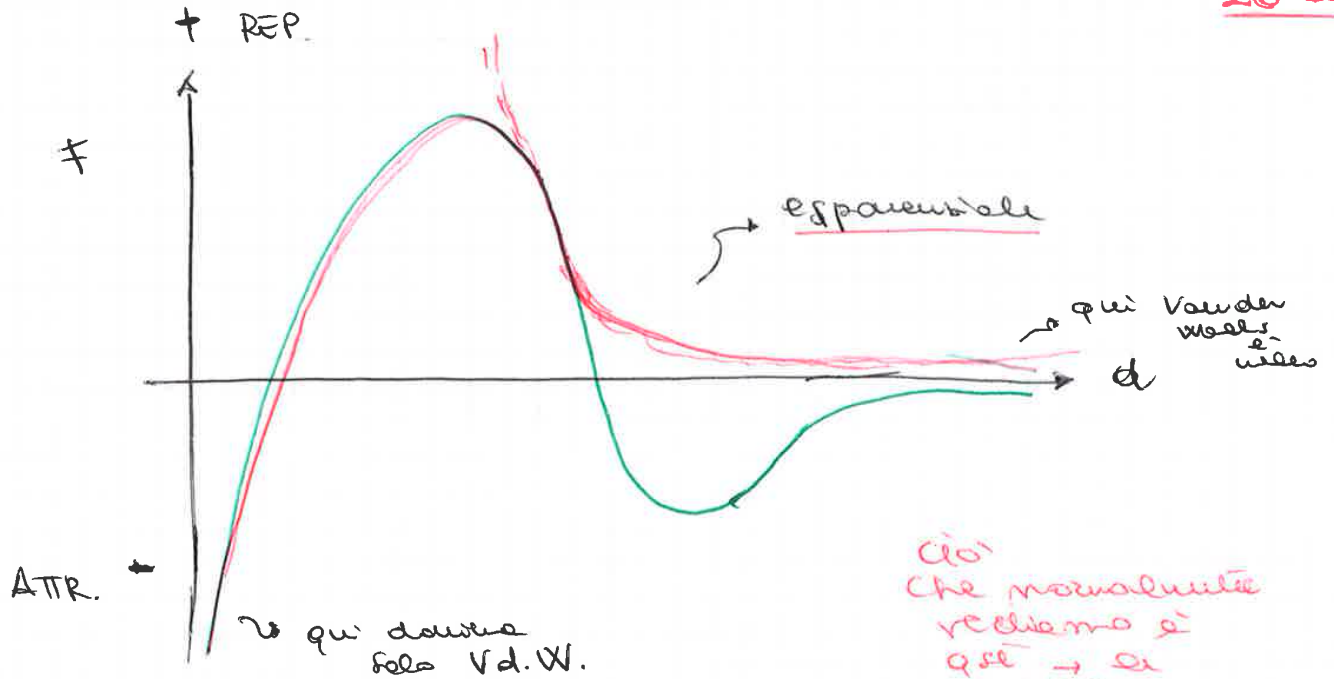


Le particelle che provengono da x grandi si avvicinano e risentite delle forze, arrivando al **Minimo secondario**, si appoggiano nel minimo secondario, e qui a meno bloccate non riesce a uscire questa curva.
 (→ Punto in cui le particelle non si) ricalcolate attaccate

Ciò vale per $n.s.$ molto profondo; minimo secondario

$k_B T$ → l'ordine del moto Browniano e dipende dalle Temperature

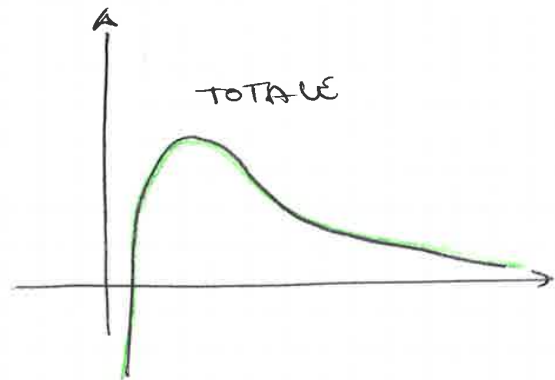
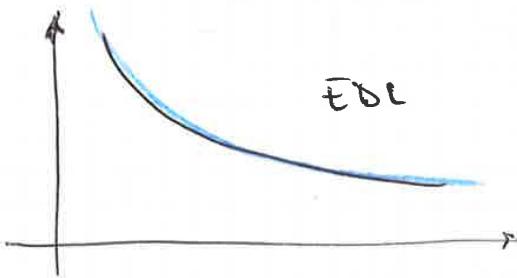




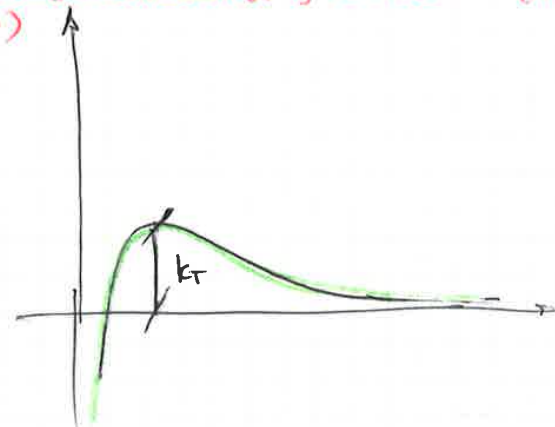
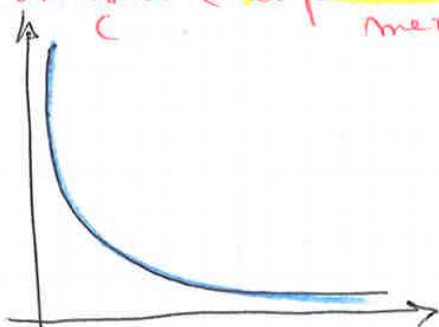
In Realtà
~~esse~~ F_{es} la
 forza è repulsiva

Cio' che normalmente
 vediamo è
 $q_1 q_2 \rightarrow$ la
 parte che per
 avvicinarsi
 dopo il minimo
 possiamo densità
 superare
 quella barriera

La forza elettrostatica
 di Coulomb:

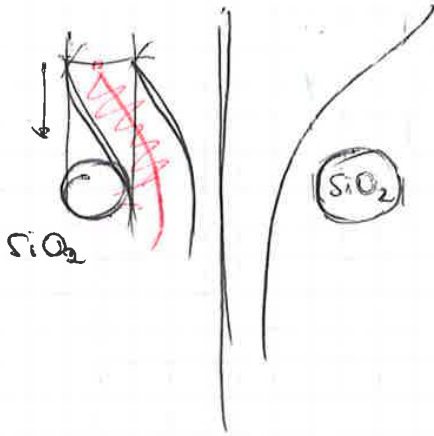


Aumentano le forze
 ioniche \rightarrow la forza elettrostatica è più piccola
 (tanto più piccola quanto kT) \rightarrow il sistema diventa meno
 stabile (le particelle tendono ad allontanarsi) e meno mobile
 (meno poroso)



Moto Browniano

M_D



Si prendiamo le particelle che stanno avvicinando al collettore (alle particelle SiO_2)

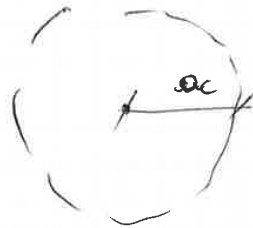
Dividiamo le particelle che si stanno avvicinando al collettore per tutte le particelle che si attaccano per moto Browniano.

$$M_D = \frac{I_D}{U \epsilon_0 (\pi a_c^2)} = \frac{4,04 Pe^{-\frac{2}{3}}}{Pechev}$$

Pechev ci descrive quanto è la diffusione

$a_c \rightarrow$ raggio del collettore

(πa_c^2) Sfera con diametro a_c^2
Pressione del collettore perpendicolare al flusso



Aziona la sost. disciolte di movimento con moto Browniano

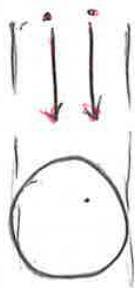
$U \rightarrow$ velocità del fluido

Denominatore

$$\left[\frac{m}{s} \cdot \frac{mg}{l} \cdot m^2 \right] = [m^3/s]$$

M_G

gravità

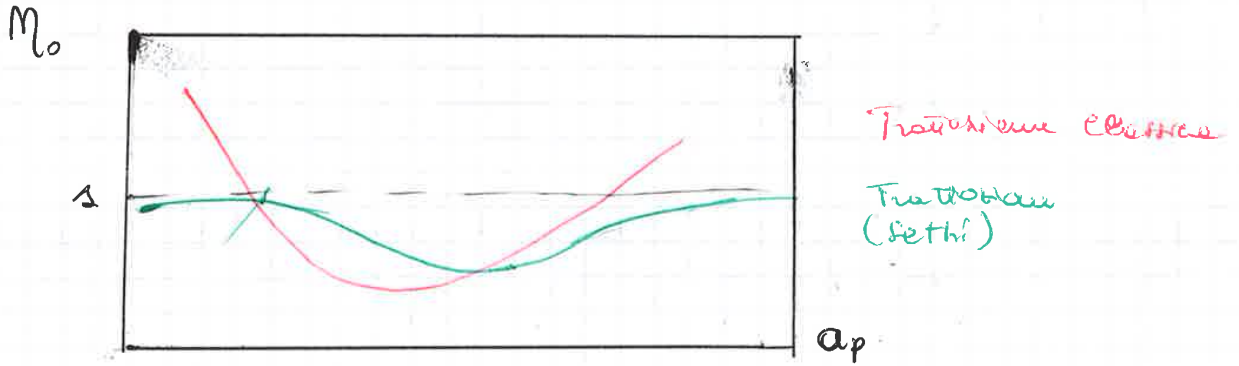


particelle che si avvicinano al pannello per gravità

Per le sost. disciolte non è importante la gravità

$$M_G = \frac{I_G}{U \epsilon_0 (\pi a_c^2)} = \frac{\frac{2}{9} (\rho_p - \rho_f) g a_p^2}{U \mu_f}$$

55



Le trattazioni moderne sono più precise

$$m = d m_0$$

è il prodotto di due probabilità

EBF
(Eloam Bad)

Trattazione con metodo completamente pulito.

(hp)

- no influenza delle particelle depositate
- attacco irreversibile

Vediamo come cambia la concentrazione di particelle nello spazio, partendo da un attacco irreversibile;

$$\Rightarrow \frac{de}{dx} = -\frac{3}{2} \frac{1-m}{d_{50}} m e$$

[Come un'equazione al primo ordine]

come:

$$\frac{de}{dt} = k = -ke$$

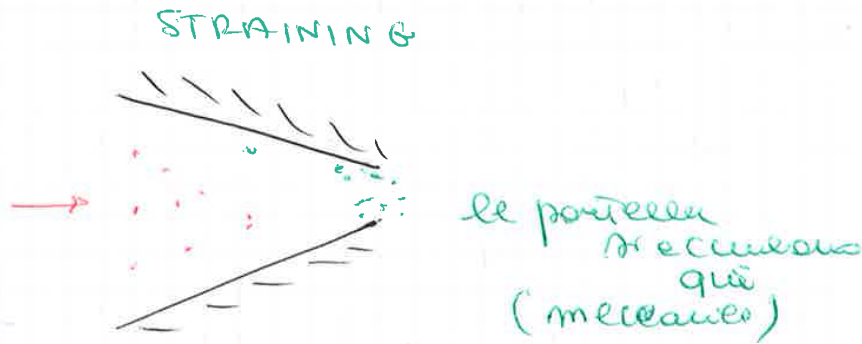
$$e = e_0 e^{-tk} \quad (I)$$

$$C = e_0 e^{-kx} \quad (II)$$

$$e(x) = e_0 e^{-\frac{3}{2} \frac{1-m}{d_{50}} m x}$$

$m = 1$ decadimento max

$m = 0$ decadimento min



→ BLOCKING

$$f(e, s) = m \left(1 - \frac{s}{s_{max}} \right) e$$

nel tempo s aumenta
(non è una costante)
ed anche e cambia.

→ RIPENING

$$f(e, s) = m (1 + A \cdot s^\beta) k e$$

ci sono sistemi di Equazioni più complessi con od
di- in aggiunta:

$$f = \frac{dm}{dt} \rightarrow \text{come cambia la porzione nel tempo}$$

Sono tante equazioni in tante incognite che utilizzano
questi sistemi che possono avere ordine o 40 eq. in 10 me

RICAPITOLAZIONE

- Il trasporto di contaminanti in acquifero si può modellare come un reattore a piston (PFR) con dispersione, perché le dispersioni qui è molto bassa e quindi basta aggiungere la termine D al PFR e quindi abbiamo un termine convettivo e uno dispersivo - che hanno cioè lo stesso ordine di grandezza.
- I contaminanti in acquifero presentano un campo termico governato soprattutto dalle loro particelle che fase solida e fase liquida \rightarrow in base al R_i (\Rightarrow non si può usare quando c'è equilibrio e le cinetiche di scambio sono molto alte) \Rightarrow 2 eq. di $\partial S/\partial t$ e $\partial C/\partial t$.
- Degradazione Chimica o Biologica, se è chimica si scrive inserendo solo il termine del cambiamento di concentrazione nel tempo, se è trasformazionale e Biologica \rightarrow Biodegradazione Ossidativa: la cinetica si può scrivere con un cinetico di Monod (che descrive come accrescono i microrganismi, e quindi come questi degradano la sostanza); Degradazione Riduttiva: può essere effettuata dai microrganismi o può essere chimica.
- Trasporto di particelle: particelle solido-liquido e quindi come si attaccano al mezzo poroso, ciò è dato da due Retentione in serie, una IDRODINAMICA che ti dice come sono le collisioni e una FÍSICO-CHEMICA che ti dice se le particelle si attaccano o meno al mezzo. Entrambi i fattori vengono descritti con un termine di Probabilità \rightarrow Eq. differenziale

ATMOSFERA

Tutti i fenomeni di Trasporto di contaminanti avvengono in Troposfera (Tra suolo e PBL).
 Gli scambi Tra Tropo e Strato sono molto bassi.

- I gas che formano l'atmosfera sono N-O₂ (questi al 100%) + altri gas. E ci sono solo contaminanti di gas in tracce (la bassissima concentrazione → N parti per miliardo) e che riescono comunque ad influire solo sulla chimica che si causa effetto climatico (ne sono la causa).

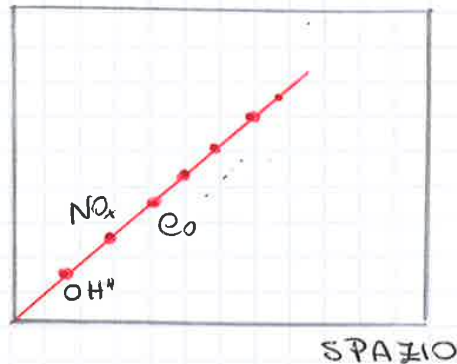
→ La scala temporale e le scale Spaziale di azione dei contaminanti sono correlate: contaminanti di Reagiscono molto in fretta (il più veloce è il radicale OH* che si forma per Reazioni Somore), agiscono su scala Spaziale piccola.

OH*	≈ 15 s	→	≈ 100 m	(SPOG)
NO _x	≈ 1 d	→	≈ 1 km	
CO	≈ 1 y	→	≈ 100 km	
CH ₄	≈ 10 y	→	≈ 10 ³ -10 ⁴ km	(Distanze medie)



I gas contaminanti più veloci influenzano solo una zona di immissione.
 Abbiamo un diagramma del genere:

TEMPO



Vediamo, con questo grafico, come i contaminanti modificano l'atmosfera.

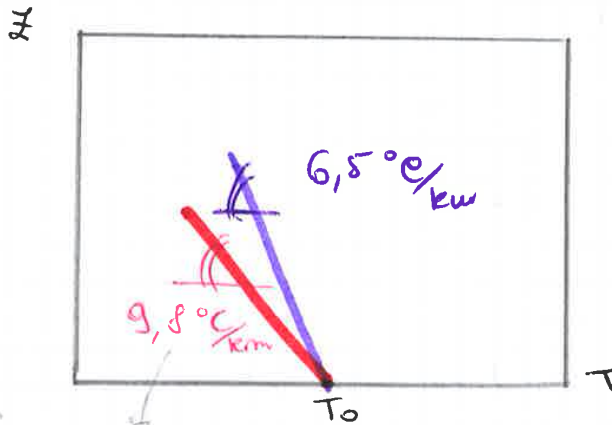
(slide → pag 7 - d'ampiezza d'onda di assorbimento delle radiazioni dei vari gas)

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{\text{adiabatico}} = - 9,8^\circ \text{C/km}$$

↙ Cambiamento di temperatura di un volume di controllo che si sposta in atmosfera con trasformazioni meccaniche adiabatiche

$$\Rightarrow T = T_0 - 9,8 z$$

↓
SUALO



Profilo Adiabatico
Profilo Reale
(media annua)

depende anche dalla costante di gravità g

In Reale (senza adiabatiche) il cambiamento di T al variare delle quote è questo mediamente.

9 ⇒ TEMPERATURA POTENZIALE

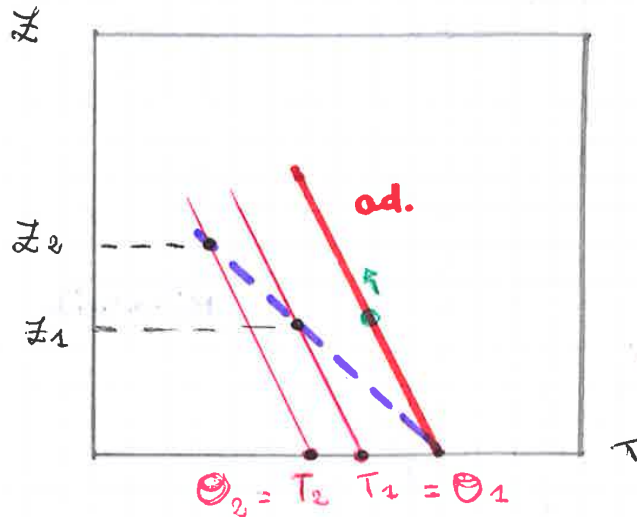
$$\theta = T \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

→ pressione al suolo

↙
pressione in un punto qualsiasi in atmosfera

[$\gamma = Cp/Cv$]

(Def) È la temperatura che un volume d'aria avrebbe se, sottoposto e trasformato adiabaticamente, e portato ad una altezza qualsiasi con una pressione p e T ad una altezza di riferimento, il suolo con pressione p_0



Le gradienti causate maggiormente dalle quote:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial Z} \right|_{PARALELLO} > \left. \frac{\partial T}{\partial Z} \right|_{ADIABATICO}$$

$$Z_1 < Z_2$$

$$T_1 > T_2$$

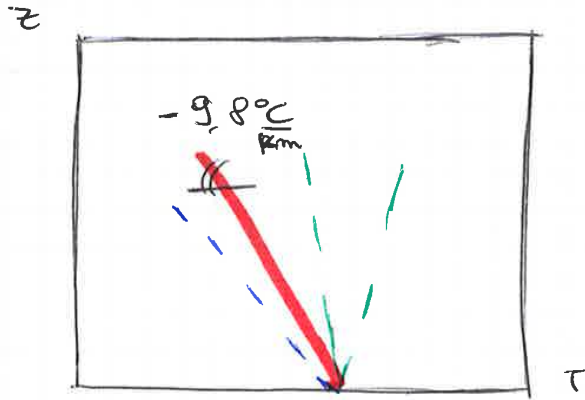
$$\frac{\Delta \theta}{\Delta Z} = \frac{T_2 - T_1}{Z_2 - Z_1} \Rightarrow \frac{\partial \theta}{\partial Z} < 0$$

[particelle 1
e particelle 2]

→ **STRATO LIMITE SUPERADIABATICO** (ATMOSFERA SUPERADIABATICA)

→ Se spostiamo le particelle ^{risolte e ad.} questa tenderà a salire fino all'inversione termica, poiché avrà una temperatura maggiore rispetto a quella dell'atmosfera (circostante), quindi salirà poiché tende ad avere una densità minore dell'atmosfera.

Qui abbiamo → **MISCELAZIONE VERTICALE MOLTO PRONUNCIATA**
 → i contaminanti verranno dispersi moltissimo sulle verticali.



Superadiabatico
 ⇒ **ATMOSFERA INSTABILE**

⇒ **ATMOSFERA STABILE**



A questo risultato si ovine aumento **Atmosfera con umidità pari allo 0%**
 ⇒ **DRY = asciutto.**

d'umidità contenuta nelle bolle d'aria nel profilo adiabatico, presente in colonne solo umide
 ⇒ **una certa umidità**

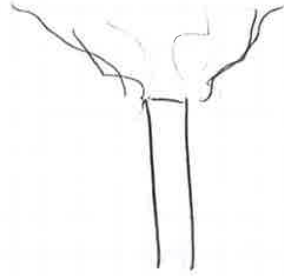
Maggiore è l'umidità meno piovosa sarà la Rete

⇒ Se il profilo reale è < di quello asciutto allora in ogni caso siamo in **Condizione Instabile** quindi non ci preoccupiamo dell'umidità

⇒ Siamo in **Condizione stabile** ⇒ Non ci preoccupiamo dell'umidità

⇒ Dovremo valutare l'umidità e confrontare l'umidità dell'atmosfera, se all'esterno abbiamo umidità dello 0%, allora confrontiamo

$Z >$ strato
essete
adiabatico



Il
Contaminante
si muove più
quello strato

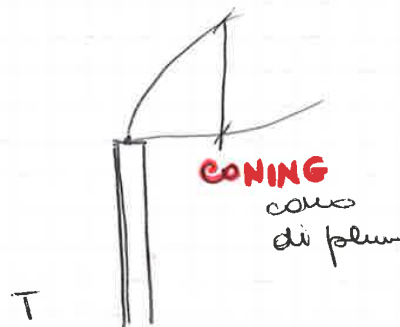
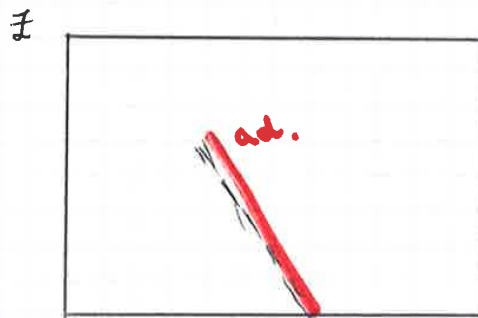


Nelle portuali in cui il profilo in cui
l'atmosfera è STABILE (contaminante non
si muove verticalmente e resta vicino alla
fonte di emissione). Se la portuale presenta
un profilo INSTABILE allora ci si muove
verticalmente

Es. Atmosfere misurate simile a quella adiabatica ⇒ NEUTRA

①

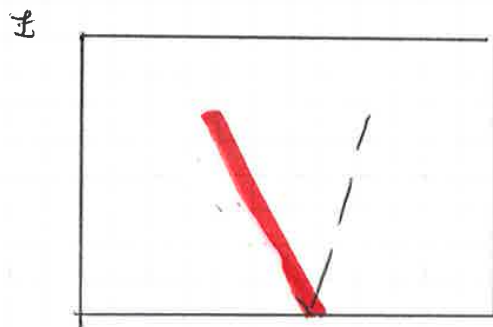
Il
Contaminante
si dissolve
in modo
Indifferente
rispetto
all'atmosfera.



Camino
(sorgente
puntuale)

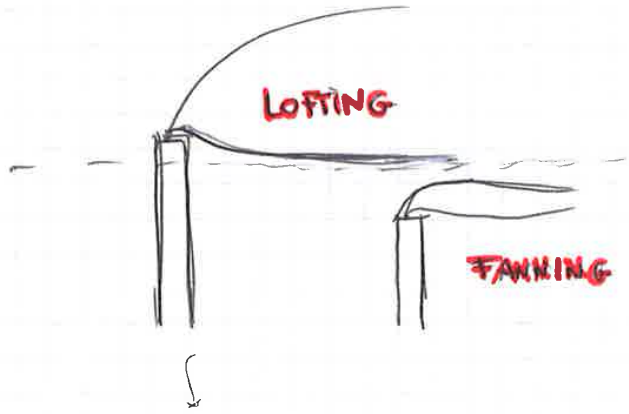
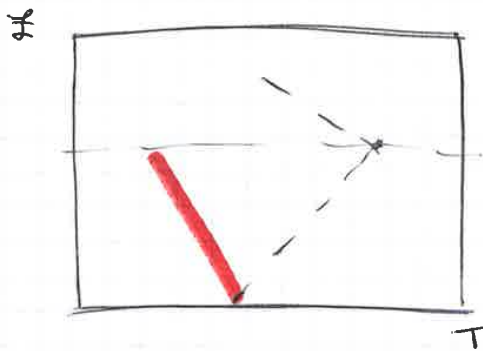
↳ Si forma
un plume di
contaminante
(cono)

②



FANNING
Il plume
di sostanza
è governato
principalmente
dell'Advezione
in dove
velocità all
vento

5



è come se le nuvole di cantiere mi avessero galleggiato allo stesso livello.

Richardson

Numero adimensionale (che dipende dalle quote) che ci permette di verificare se l'atmosfera è stabile o instabile.

$R(z)$

depende del profilo delle temperature, del profilo delle velocità, del vento (che crea turbolenza):
 → TURBOLENZA TERMICA (1)
 → TURBOLENZA MECCANICA (2)

La (2) produce sempre DISPERSIONE
 La (1) può creare o maggiore miscelazione se l'atmosfera è INSTABILE o minore miscelazione se l'atmosfera è STABILE

$R(z)$ fa un confronto tra (1) e (2):

$$R(z) = \frac{\text{buoyancy}}{-\text{Turbolence}} =$$

tendenza a muoversi su una verticale

(TURBOLENZA MECCANICA)

(TURB. TERMICA)

$$= \frac{\rho \frac{\overline{w' \theta'}}{\theta}}{\rho_i \rho_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j}} =$$

mixing length
 velocità orizzontale di trasporto in cui le correlazioni sono misurate

(fluttuazioni turbolente)

depende dalle caratteristiche delle turbolenze

$$= \frac{\left[\frac{L}{T} \right] \cdot \left[\frac{1}{T_{\text{exp}}} \right] \left[\frac{T_{\text{exp.}}}{L} \right]}{\left[\frac{L^2}{T^2} \right] \left[\frac{1}{L^2} \right]} = \frac{\left[\frac{1}{T^2} \right]}{\left[\frac{1}{T^2} \right]} = [-]$$

Valutiamo il segno del Numeratore $\frac{\partial \theta}{\partial z}$

Casi:

● $\frac{\partial \theta}{\partial z} < 0$ INSTABILE
 $R(z) < 0$

Se $R < 0$ l'atmosfera è staticamente instabile:

La turb. meccanica crea miscelazione, la turb. termica crea miscelazione \Rightarrow entrambi i contributi creano miscelazione, non c'è competizione tra i fenomeni \Rightarrow almeno uno è un altro e miscelano l'atmosfera.

● $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 0$ STABILE (ferme neve)
 $R(z) > 0$

La turb. termica inibisce la miscelazione verticale, la due turbolenze vanno in competizione \Rightarrow c'è competizione delle turbolenze, dobbiamo vedere qual è più forte, quindi distinguiamo:

1) $0 < R < 1 \Rightarrow$ NUM. < DEN.
 turb. meccanica > turb. termica
INSTABILE DINAMICAMENTE

2) $R > 1 \Rightarrow$ NUM. > DEN.
 turb. termica > turb. meccanica
DINAMICAMENTE STABILE

In genere abbiamo:

- $0 < L_H < 100 \text{ m}$ MOLTO STABILE
- $100 \text{ m} < L_H < 10^5 \text{ m}$ STABILE
- $L_H > 10^5 \text{ m}$ NEUTRA
- $-100 \text{ m} < L_H < 0 \text{ m}$ MOLTO INSTABILE
- $-10^5 \text{ m} < L_H < -100 \text{ m}$ INSTABILE
- $L_H < -10^5 \text{ m}$ NEUTRALE

(NON È SIMMETRICA)

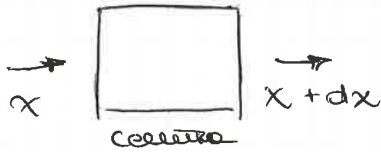
L_H è calcolabile
più facilmente quando
in genere si utilizza
questo.

Nei fenomeni di trasporto abbiamo due tipi di modelli \rightarrow Modello Euleroiano e Lagrangiano.

10-11

Modello Euleroiano

\rightarrow In sistemi di riferimento e su una cella. Con il Modello Euleroiano abbiamo delle statistiche all'interno di ogni cella (in un punto dello spazio a quel dato tempo la temperatura e la velocità ad es.)



Questo modello è utile perché riesce facilmente a descrivere le reazioni chimiche perché aggiungiamo solo un termine di reazione al bilancio di massa.

\Rightarrow Il problema del modello Euleroiano è il PROBLEMA DELLA CHIUSURA \rightarrow ci sono molte più incognite che equazioni.

In atmosfera il fenomeno di miscelazione più importante è quello delle turbolenze:

(Velocità) $u = \bar{u} + u'$ (media + fluttuazione)

abbiamo 14 incognite + 6 equazioni.

Bisogna fare delle assunzioni per ridurre e diminuire il numero delle incognite.

\Rightarrow Con il Modello Lagrangiano non abbiamo un sistema di coordinate fisso ma ci muoviamo con la particella \rightarrow le statistiche non sono riferite ad una certa cella (volume di controllo) ma ad una particella che si sta muovendo. (Statistiche più difficile). L'altro problema del modello Lagrangiano è che è difficile ridurre il loro numero della trasformazione del coordinate. \Rightarrow Non c'è il problema della chiusura (FACILMENTE RISOLVIBILE)

\Rightarrow c'è un modo per ricavare le soluzioni dei due modelli tramite delle approssimazioni.

MODELLO EULEROIANO (con turbolenze)

$$u = \bar{u} + u'$$

$$c = \bar{c} + c'$$

⇒ Questo modello funziona solo per tempi molto maggiori delle scale temporali della turbolenza: $t \gg T_L$

Le cellule (c) ed il tenore di (d) sono simili quindi sostituendo nella (3) vediamo che il tenore (d) deve di dissipare cinetica e trasferibile rispetto al termine turbolento, in atmosfera la velocità del vento è molto dominante, possiamo assumere che:

⇒ $k \gg D$ $Pe \text{ AERO}$

(le cellule (d) è trascurabile)

⇒ (c) >> (d)

⇒ (b) >> (d)

Il trasporto dato dalle dispersioni in atmosfera è trascurabile.

La (1) diventa ⇒

$$\frac{\partial \bar{e}}{\partial t} = - \bar{u}_j \frac{\partial \bar{e}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} k_{ij} \frac{\partial \bar{e}}{\partial x_j} + \tau$$

Eq. differenziale alle derivate parziali lineare, parabolica, asimmetrica

[Valido per tempi molto lunghi e per lunghezza molto ampia,]

Vediamo le soluzioni analitiche tipiche:

● Assumiamo: (ORIGINE ESPAZIA NEL PUNTO DI EMISSIONE)

- Sorgente puntuale
- emissione istantanea
- $v = w = 0$ → vento orizzontale u
- k_{ij} omogenea e costante

$$\frac{\partial \bar{e}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{e}}{\partial x} = k_{xx} \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial x^2} + k_{yy} \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial y^2} + k_{zz} \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial z^2}$$

$e \rightarrow 0$ per $x, y, z \rightarrow \infty$

$e \rightarrow \frac{S}{\delta(x) \delta(y) \delta(z)}$ per $x, y, z \rightarrow 0$

↓ messe ↓ volume infinitesimo

pag 39 segue ⇒ soluzione: GAUSSIANA

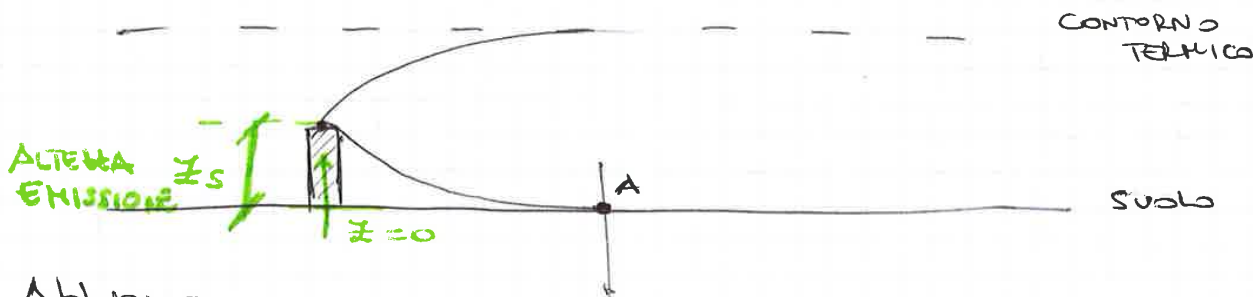
Non si avviene mai allo stato stazionario con u_0

In questo modo otteniamo le stesse soluzioni di ottenemmo con il modello Lagrangiano.

⇒ tutto è verso solo da $t \gg T_L$.

nelle soluzioni precedenti (se)

Prima il dominio era unboundario → Infinito; Nel nostro caso il dominio non è infinito, in particolare lungo la verticale. Ad es. con un camino abbiamo la SUPERFICIE TERRESTRE E LO STRATO DISPERSIONE:



Abbiamo il plume che si allarga e incanisce questi due confini.

Aggiungiamo 2 condizioni al contorno → hyp:

1) Dal suolo (punto A) i campi di concentrazione non cambiano, al suolo la concentrazione non cambia (c'è stato STAZIONARIO) sulla verticale

2) Abbiamo due casi: la molecola si continuamente ossida al suolo, o viene totalmente RIFLESSA dal suolo o viene totalmente ASSORBITA dal suolo (e sparisce):

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = 0$$

COMPLETAMENTE ASSORBENTE

$$c(z=0^+) \downarrow$$

COMPLETAMENTE RIFLETTENTE

$$c(z=0^+) \uparrow$$

$z = 0^+$ → intenzione dell'interfaccia aria-suolo, ma della parte dell'aria

È come se avessimo una superficie riflettente SOGGETTO IMMAGINE di un punto riflette tutto

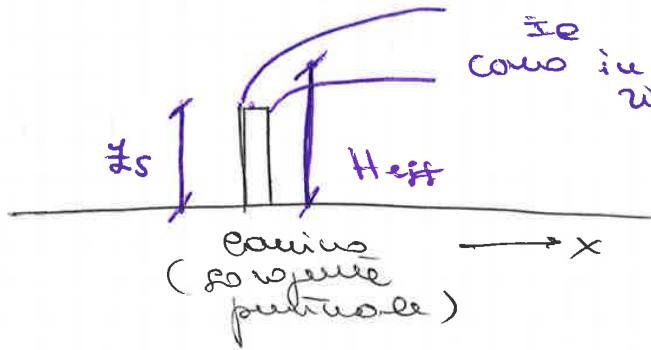
(vedi 40)

(Il suolo funge da specchio) →

Il numero di Richardson... in realtà
 si utilizzano per descrivere l'atmosfera,
 per il modello di trasporto si utilizzano
 metodi empirici e delle equazioni
 che servono al calcolo di θ orizzontale e
 verticale ecc.

14-11

PLUME RISE



ie
 come in alto e velocità
 rispetto alla sorgente
 perché i gas da
 camino vengono
 spinti con un
 certe quantità
 di moto e/o
 con un T maggiore

↓
 attenzione
 H_eff

Bisogna calcolare:

$$\Delta h_{RISE} = H_{eff} - z_s$$

altezza della
 sorgente dopo
 la risalita
 (effluenti sottostimano
 la concentrazione che
 arrivano al suolo)

$$\Delta h = f(x)$$

Funzione della sorgente

$$\Rightarrow \Delta h(x) = \text{cost.} \cdot \frac{F \cdot x^b}{\bar{u}^e}$$

forma spingente verso l'alto
 velocità del vento
 di potenza

Due casi: (Equaz. empiriche di **BRIGGS**)

1)
$$\Delta h(x) = 1,6 \frac{F^{1/3}}{\bar{u}^2} x^{2/3}$$

velocità del vento a z_s

buoyancy
 dominantes

(Downdra il galleggiamento)

Esempio :

- Sorgente puntuale e continua
- Turbulenze → profilo di temperatura Superadiabatico
- Intervalle completamente riflettenti
- velocità del vento solo orizzontale $\sim 1 \text{ m/s}$
- Altezza della sorgente a metà dell'inversione.
- Scala Turbulenze $\sim 1000 \text{ m}$

ISSUE DI CONCENTRAZIONE — se 65

se 66 → se solo studiamo le due curve per modello Euleriano e Lagrangiano.

→ il modello Lagrangiano è più preciso quello Euleriano satostico la concentrazione del 50%.

Già per le scale temporali → per scale ($\sim 100 \text{ s}$...) migliori di 1000 m i modelli sono simili - per scale $< 1000 \text{ m}$ il modello Euleriano con i scal e Coeffici e variabili.

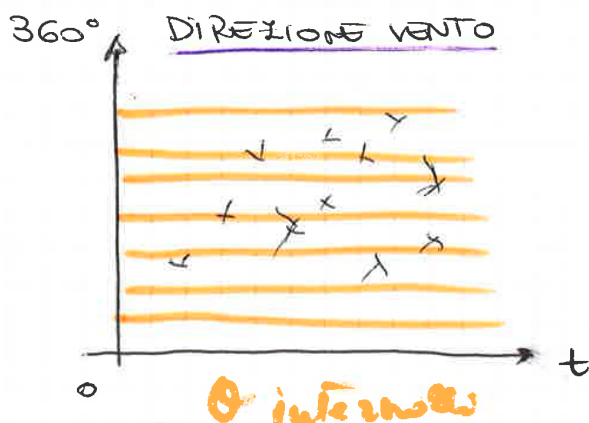
- ⇒ Per calcolare le concentrazioni molto vicino alla sorgente o in condizioni di elevata turbolenza il modello Lagrangiano è molto più corretto (costo delle quantità, dobbiamo un tempo molto lungo perché l'Euleriano fa medie spaziali)
- il problema del modello Lagrangiano è che non abbiamo esaurito le testate del contaminante

Modello (di Trasporto) CLIMATOLOGICO :

- 1) Per trovare le concentrazioni in un punto si fanno delle medie annue per anno e si trovano tutti i parametri (σ e c.) → medie per giorno ed ora nell'anno.

SOVRAPPONIBILITÀ

- 2) JFF - Joint frequency function



(JFF → funzione di Frequenza Combinata
 può cambiare espressioni metri)

● Ogni cella rappresenta una concentrazione al suolo!

→ $\bar{c}(\theta, m, s, x) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{0,5} \frac{Q}{\sigma_z(m, s) \cdot \ln\left(\frac{2Hx}{B}\right)}$

\bar{c} : conc. medie
 $\theta = 1, \dots, B$: numero di intervalli delle direzioni del vento
 $\sigma_z(m, s)$: dispersione turbolenta
 $\ln\left(\frac{2Hx}{B}\right)$: velocità del vento (dipende da m)
 $Q = \frac{HH^2}{2\sigma_z^2(m, s)}$

[passo = $\frac{360}{B}$]

● Nelle celle abbiamo il numero delle distorsioni e le concentrazioni.

A fine anno calcoliamo:

(Nelle distorsioni X) $\bar{c}(\theta, x) = \frac{\sum_m \sum_s JFF(\theta, m, s) \bar{c}(\theta, m, s, x)}{N_{TOT}}$

(Frequenza Normalizzata)

CHIMICA
 DEU.
 A TROSTERA

Trasformazioni in atmosfera

● $\frac{dc}{dt} = \dots \pm \underline{re}$

↓
 Da fase gassosa passa a fase solida dopo il trasporto
 sul suolo o di deposito ... con es. proprio

DEPOSIZIONE SECCA

due molecole in fase gassosa (di concentrazione) si deposita sul suolo e viene adsorbito sul solido! abbiamo due meccanismi in serie:

● d ed η
 ↳ numero di collisioni in adsorbimento

DEPOSIZIONE UMIDA

17-11

I gas di aerosol e particolato in atmosfera possono essere interconvertiti da idrometeore (\Rightarrow gocce di pioggia, nebbia, piovane ecc.) e quindi represso trasportati al suolo in seguito alla loro caduta da quote variando dal μm al 100000 m .
Scale molto ampia il fenomeno è più difficile da modellare.
[NEBBIA $\rightarrow \mu\text{m}$] \Rightarrow non es
[TEMPORALI $\rightarrow \dots \text{ m}$] nebbia

\rightarrow Una conseguenza di qst fenomeno sono le PIOGGIE ACIDE e l'atmosfera è un ambiente fortemente ossidante d'acqua in condizioni di equilibrio con l'atmosfera ha $\text{pH} = 5,6$

PIOGGIE ACIDE $\Rightarrow \text{pH} < 5,6$

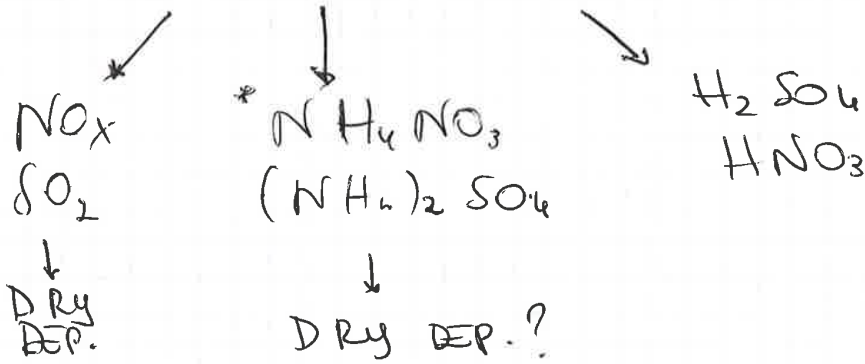
Il pH medio nelle diverse zone dell'atmosfera terrestre (dell'acqua) nelle zone industriali non è più basso, ma ad es. nel deserto di Sahel è alcalina e quindi anche il pH del vapore atmosferico, al contrario nei paesi ad medie del pH è basso e uniti a sole attività industriali \Rightarrow il pH con è un buon indicatore dell'attività industriali, ma comunque le attività antropiche influenzano questo fenomeno.

In atmosfera abbiamo un range di pH di:

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,8 \div 6,3$$

I fenomeni che influenzano il pH sono:

- 1) NO_x SO_2 \rightarrow Sono due gas che influenzano il pH.
(NO, NO_2)
- 2) Fotossidazioni \rightarrow di ossigeno nell'ozono per creare Radicali
 $\text{O}_3, \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet$
- 3) $\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{NO}_x, \text{SO}_2$ \rightarrow Reazioni dei Radicali con i Gas
- 4) Iniziazione con l'Idrometeore
- 5) Deposizione Umida



⇒ ciò che accade dipende dalle condizioni Atmosferiche.

Chimica della TROPOSFERA

La Troposfera è uno strato isolato come in Reattore isolato

Smog ⇒ (Smoke + fog)

- Smog di Londra (GREY SMOG) ⇒ Bagnato e Fredda dato dal fatto che c'è particolato e SO₂ dato dalle combustioni del carbone.

- Smog di Los Angeles (BROWN SMOG) ⇒ è lo Smog FOTOCHEMICO: Sunny, dry, NO_x, VOC → si producono O₃ dato dalle combustioni di benzine soprattutto

A noi interessa maggiormente lo Smog Fotochimico → è un fenomeno puramente chimico e analizziamo questo: (l'O₃ è buono nello stratosfero ma è dannoso nelle Troposfere perché è tossico e causa smog Fotochimico).

