

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale

Corso di Laurea Magistrale in

Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



Disinfezione con ipoclorito di sodio e acido peracetico: approcci modellistici a confronto

Relatori: Prof. Ing. Manuela Antonelli

Prof. Ing. Stefano Malavasi

Correlatori: Ing. Andrea Turolla

Ing. Marco Rossi

Tesi di Laurea Magistrale di:

Alessandra Galbiati

Matricola 818183

Anno Accademico 2014/2015

Abstract

La disinfezione è una fase fondamentale nei processi di potabilizzazione e depurazione delle acque. Il cloro e i cloro-derivati sono i disinfettanti più comunemente utilizzati, tuttavia il più grande svantaggio associato a questo tipo di composti è la produzione di sottoprodotti di disinfezione tossici. Sono stati quindi condotti diversi studi per la ricerca di disinfettanti alternativi, e negli ultimi anni l’acido peracetico si è rivelato una soluzione praticabile, in particolare nel trattamento delle acque reflue. Un importante strumento per supportare la progettazione e l’ottimizzazione della fase di disinfezione è la modellazione del processo: l’approccio modellistico classico è l’Integrated Disinfection Design Framework (IDDF), mentre un approccio avanzato emergente è rappresentato dalla fluidodinamica computazionale (CFD). Tuttavia, finora la modellistica CFD non è stata ampiamente impiegata per la valutazione delle prestazioni di processo e non sono ancora state analizzate relazioni con le tecniche di modellistica classica.

L’obiettivo del presente lavoro è lo sviluppo e il confronto dell’approccio IDDF e CFD per il processo di disinfezione con ipoclorito di sodio e acido peracetico in un reattore a setti a scala pilota. In primo luogo sono state eseguite prove di velocità e di tracciante a scala pilota, prove di decadimento dei disinfettanti a scala pilota e di laboratorio per la valutazione sperimentale del reattore e per la calibrazione e validazione della successiva fase modellistica. Quindi, la parte modellistica è stata sviluppata includendo quattro fasi fondamentali: l’analisi idrodinamica, il trasporto di soluti conservativi, il decadimento del disinfettante e l’inattivazione microbica (*E. Coli*). L’analisi modellistica ha permesso l’investigazione dei regimi di velocità e turbolenza, la comprensione dei fenomeni di trasporto e la descrizione delle cinetiche fondamentali per la valutazione dell’efficienza del processo. È stato quindi eseguito un confronto tra i risultati degli approcci IDDF e CFD e tra le prestazioni del processo utilizzando ipoclorito di sodio o acido peracetico.

Parole chiave: acque di scarico; disinfezione; ipoclorito di sodio; acido peracetico; Integrated Disinfection Design Framework; Computational Fluid Dynamics; prove di velocità; prove di tracciante; decadimento del disinfettante; inattivazione batterica

Abstract

The disinfection process is an essential stage in water and wastewater treatment plants. Chlorine and chlorine-based compounds are the most common disinfectants, but the most important drawback associated with this kind of compounds is the generation of toxic disinfection by-products. So many studies have been carried out in order to identify alternative disinfectants, and in the last few years peracetic acid was highlighted as a feasible solution, in particular in wastewater treatment. An important tool to support design and optimization of disinfection stage is the process modelling: the traditional modelling approach is the Integrated Disinfection Design Framework (IDDF), while an emerging advanced approach is Computational Fluid Dynamics (CFD). However, up to now CFD modelling hasn't been used diffusely to evaluate process performances and the relations with classic modelling techniques haven't been assessed yet.

The aim of the present study is the development and the comparison of IDDF and CFD approaches for sodium hypochlorite and peracetic acid disinfection process in a chicane reactor at pilot scale. Primarily, velocity and tracer tests at pilot scale, disinfectants decay tests at pilot and bench scale were carried out for the experimental analysis of the reactor and for the calibration and validation of the following modelling phase. Then, the modelling phase was developed including four fundamental steps: hydrodynamics analysis, conservative solute transport, disinfectant decay and microbial inactivation (*E.coli*). Modelling analysis allowed the investigation of velocity and turbulent fields, the understanding of transport phenomenon and the description of fundamental kinetics for the evaluation of process efficiency. So, a comparison between IDDF and CFD modelling results and between process performances using sodium hypochlorite or peracetic acid has been carried out.

Keywords: wastewater; disinfection; sodium hypochlorite; peracetic acid; Integrated Disinfection Design Framework; Computational Fluid Dynamics; velocity tests; tracer tests; disinfectant decay; microbial inactivation

Indice

Capitolo 1: Introduzione	1
Capitolo 2: Stato dell’arte	3
2.1 Il processo di disinfezione con cloro-derivati.....	3
2.1.1 La chimica del cloro.....	3
2.1.2 Inattivazione batterica.....	6
2.1.3 Sottoprodotti dei cloro-derivati.....	7
2.2 Il processo di disinfezione con acido peracetico.....	9
2.2.1 La chimica dell’acido peracetico.....	10
2.2.2 Inattivazione microbica.....	11
2.2.3 Sottoprodotti dell’acido peracetico.....	12
2.3 Modellazione reattoristica classica: IDDF	14
2.3.1 Modulo di caratterizzazione idraulica.....	16
2.3.2 Modulo di richiesta e decadimento del disinfettante.....	19
2.3.3 Modulo di inattivazione batterica.....	21
2.3.4 Modulo di formazione dei sottoprodotti.....	23
2.4 Modellazione fluidodinamica computazionale (CFD).....	24
2.4.1 Modellazione idrodinamica.....	26
2.4.2 Modellazione del trasporto di tracciante.....	28
2.4.3 Modellazione del sistema di reazioni.....	30
2.4.4 Modellazione delle cinetiche di inattivazione.....	31
Capitolo 3: Materiali e metodi.....	33
3.1 Piano sperimentale	33
3.1.1 Il caso di studio.....	33
3.1.2 Prove di velocità.....	35
3.1.3 Prove di tracciante.....	37
3.1.4 Prove di decadimento in batch.....	38
3.1.5 Prove di decadimento nella vasca pilota.....	39
3.1.6 Preparazione dei reagenti.....	39
3.1.7 Misura del cloro libero e dell’acido peracetico residuo.....	40
3.2 Elaborazione modellistica	42
3.2.1 Modellistica classica (IDDF).....	42
3.2.2 Modellistica computazionale (CFD).....	45

Capitolo 4: Risultati e discussione	49
4.1 Analisi sperimentali.....	49
4.1.1 Prove di velocità.....	49
4.1.2 Prove di tracciante.....	51
4.1.3 Prove di decadimento.....	54
4.2 Modellazione e confronto degli approcci IDDF e CFD	57
4.2.1 Modellazione fluidodinamica.....	57
4.2.2 Modellazione del trasporto di tracciante.....	62
4.2.3 Modellazione delle cinetiche di decadimento e inattivazione.....	76
Capitolo 5: Conclusioni e sviluppi futuri.....	89
Bibliografia	91

Indice delle tabelle

Tabella 2.1 Intervalli di variabilità del parametro k (cinetica di primo ordine) per cloro e PAA	20
Tabella 2.2 Intervalli di variabilità dei parametri OD e k' (cinetica di Haas-Finch) in acque reflue per il PAA (Rossi et al., 2007)	21
Tabella 2.3 Intervalli di variabilità dei parametri L_s e n (cinetica di Chick-Watson) per il cloro (EPA, 1986)	22
Tabella 2.4 Intervalli di variabilità dei parametri k_H , n , m (cinetica di Hom) per cloro e PAA	22
Tabella 3.1 Parametri geometrici e idraulici di funzionamento del reattore: altezza del pelo libero h , larghezza dei canali l , area della sezione bagnata A , volume del reattore V , portata d’acqua Q , tempo di residenza teorico HRT , altezza dello stramazzo h_s , velocità media nei canali U_0 e numero di Reynolds Re	34
Tabella 3.2 Valori dei parametri settati per la fase di acquisizione con le sonde Eco-Doppler	36
Tabella 3.3 Dati da inserire in ingresso al modello di caratterizzazione idraulica e risultati forniti	42
Tabella 3.4 Valori delle costanti e numeri di Schmidt testati nelle simulazioni di trasporto	46
Tabella 4.1 Fattori di recupero della massa di tracciante calcolati sulle 5 sezioni per ogni ripetizione	53
Tabella 4.2 Parametri delle cinetiche di Haas-Finch, primo ordine e primo ordine in parallelo stimati per Cl libero e PAA in prove batch.....	55
Tabella 4.3 Parametri d e n , tempo medio di residenza t_{medio} , percentuale di zona morta α risultanti dai modelli DFM e TIS e parametri statistici R^2 e SSE (Explained Sum of Square).....	63
Tabella 4.4 Parametri volume di CSTR V_{CSTR} e di DFM V_{DFM} , numero di dispersione d , tempo medio di residenza t_{medio} , percentuale di volume morto α e parametri statistici R^2 e SSE (Explained Sum of Square).....	68
Tabella 4.5 Lunghezza in m delle sezioni dei canali analizzate e corrispondenti tempi di residenza in min	76
Tabella 4.6 Set parametrici utilizzati nella modellazione dei processi di decadimento e inattivazione per Cl libero (Haas et al., 1995) in acque superficiali e PAA (Peroxychem, USA) in acque reflue	78

Tabella 4.7 Casi teorici di modellazione dei processi di decadimento e inattivazione con Cl libero e PAA.....	79
Tabella 4.8 Confronto tra i log di inattivazione previsti dai diversi modelli al variare del numero di microrganismi in ingresso a parità di concentrazione di Cl libero in funzione della lunghezza del reattore	81
Tabella 4.9 Confronto tra i log di inattivazione previsti dai diversi modelli al variare del numero di microrganismi in ingresso a parità di concentrazione di PAA in funzione della lunghezza del reattore	82

Indice delle figure

Figura 2.1 Distribuzione dell’acido ipocloroso e dello ione ipoclorito in acqua, a differenti valori di pH e temperatura (Brown et al., 2011)	4
Figura 2.2 Curva di break-point per la clorazione (MWH, 2012)	5
Figura 2.3 Mappa concettuale dell’approccio IDDF (Carlson et al., 2001)	14
Figura 2.4 Curva di distribuzione dei tempi di residenza in un reattore (Levenspiel, 1999)	17
Figura 2.5 Esempi di confronto tra curve di tracciante sperimentali normalizzate e curve modellistiche di reattori plug flow e completamente miscelati ideali e di plug flow con dispersione, stimate per un prototipo di reattore di disinfezione studiato da Rauen (2005): (a) curve RTD (b) curve RTD cumulate	19
Figura 2.6 Riassunto dei quattro passaggi fondamentali per la modellazione del processo di disinfezione in CFD (Zhang et al., 2014)	25
Figura 3.1 Schema della vasca pilota con indicazione delle sezioni in cui sono state svolte misure	33
Figura 3.2 Schema e misure della sezione trasversale dei canali (a) e foto del campionatore manuale (b).....	34
Figura 3.3 Assetto del sistema di iniezione del tracciante e dei disinfettanti	34
Figura 3.4 Posizionamento delle sonde Eco-Doppler per l’acquisizione dei profili orizzontali (a) e verticali (b) e schema esplicativo delle acquisizioni orizzontali con vista dall’alto del canale (c)	35
Figura 3.5 Foto delle particelle plastiche (a) e del loro utilizzo in vasca (b).....	36
Figura 3.6 Foto dei contenitori per i campioni prelevati (a) e (b).....	37
Figura 3.7 Foto di una misura con conduttivimetro (a) e retta di calibrazione conducibilità-concentrazione NaCl (b)	38
Figura 3.8 Spettrofotometro e cuvetta utilizzati per le misure di assorbanza	40
Figura 3.9 Rette di calibrazione assorbanza-concentrazione di Cl libero (a) e PAA (b) 41	
Figura 3.10 Schema di implementazione dell’integrale di convoluzione.....	43
Figura 4.1 Schema delle modalità di acquisizione ed elaborazione dei dati con vista dall’alto del canale	49
Figura 4.2 Profili di velocità sperimentali orizzontali e verticali per le sezioni 1.2 (a), 5 (b), 5.1 (c) di Figura 3.1	50
Figura 4.3 Media delle curve di concentrazione di tracciante con relative barre di errore per tutte le sezioni di misura	52

Figura 4.4 Dati medi sperimentali delle prove di decadimento in batch con relative barre d’errore per ipoclorito di sodio (a) e acido peracetico (b) e rispettive cinetiche di decadimento stimate.....	55
Figura 4.5 Schema descrittivo del posizionamento delle sonde nel caso di acquisizione dei profili orizzontali con vista dall’alto del canale (a) e dei profili verticali con vista dal lato del canale (b)	57
Figura 4.6 Profili di velocità orizzontali per le sezioni 1.2 (a), 5 (b), 5.1 (c) di Figura 3.1	58
Figura 4.7 Profili di velocità verticali per le sezioni 1.2 (a), 5 (b), 5.1 (c) di Figura 3.1 59	
Figura 4.8 Contour del campo di velocità simulati con il modello RNG k- ϵ <i>enhanced wall function</i> sulla sezione orizzontale del reattore posta a metà dell’altezza d’acqua (a) e sulla sezione verticale a metà della larghezza del primo canale mostrata in due differenti scale di velocità (b) e (c)	61
Figura 4.9 Parametri t_{medio} (a), d (b) e C_N (c) in funzione della lunghezza dei canali per il modello DFM.....	64
Figura 4.10 Parametri t_{medio} (a), n (b) e C_N (c) in funzione della lunghezza dei canali per il modello TIS	65
Figura 4.11 Curve RTD generate dai modelli unificati DFM e TIS a confronto con quelle calcolate con l’ottimizzazione ai minimi quadrati e quelle sperimentali per le sezioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e).....	66
Figura 4.12 Percentuale di zone morte α calcolate con le RTD stimate ai minimi quadrati e quelle generate dai modelli unificati.....	67
Figura 4.13 Parametri V_{DFM} in funzione del V_{CSTR} (a) e d in funzione della lunghezza (b).....	69
Figura 4.14 Curve RTD generate dal modello di convoluzione unificato a confronto con quelle calcolate con l’ottimizzazione ai minimi quadrati e quelle sperimentali per le sezioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) e 5 (e).....	70
Figura 4.15 Confronto tra la percentuale di zona morta α calcolata con il modello stimato ai minimi quadrati e quello descrittivo unificato	71
Figura 4.16 Curve RTD simulate al variare del numero di Schmidt come media puntuale al centro della sezione confrontate con i dati sperimentali per tutte le sezioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e)	73
Figura 4.17 Curve RTD simulate al variare del numero di Sc come media puntuale al centro della sezione confrontate con i dati sperimentali per le sezioni 2 (a), 3 (b), 4 (c), 5 (d)	74

Figura 4.18 Ritardo tra le curve RTD simulate in CFD e quelle sperimentali in funzione della lunghezza delle sezioni ($Sc = 10$)	75
Figura 4.19 Dati medi sperimentali del decadimento in vasca con relative barre d’errore del Cl libero (a) e del PAA (b) a confronto con le previsioni modellistiche IDDF, batch e CFD in funzione della lunghezza dei canali.....	77
Figura 4.20 Decadimento simulato del Cl libero alle concentrazioni iniziali di 5 (a) e 10 (b) mg/L e del PAA alle concentrazioni iniziali di 2 (c) e 10 (d) mg/L, simulati con i diversi approcci modellistici.....	80
Figura 4.21 Log di inattivazione simulati con i diversi approcci modellistici in funzione della lunghezza del reattore per concentrazioni di Cl libero di 5 (a) e 10 (b) mg/L e per concentrazioni di PAA di 2 (c) e 10 (d) mg/L (carica batterica = 10^7 UFC/100 mL).....	83
Figura 4.22 Contour del numero di microrganismi presenti in vasca per dosi iniziali di cloro pari a 5 (a) e 10 (b) mg/L e numero di microrganismi iniziale pari a 10^7 UFC/100 mL	85
Figura 4.23 Contour del numero di microrganismi presenti in vasca per dosi iniziali di PAA pari a 2 mg/L (a), (b) e a 10 mg/L (c), (d) e numero di microrganismi iniziale pari a 10^7 (a), (c) e $8 \cdot 10^5$ (b), (d) UFC/100 mL.....	86

Capitolo 1: Introduzione

La disinfezione è una fase fondamentale nei processi di potabilizzazione e depurazione delle acque, in quanto mira all’inattivazione dei microrganismi patogeni. La fase di disinfezione avviene tradizionalmente in bacini di contatto rettangolari a setti, in cui l’acqua da trattare è messa a contatto con il disinfettante per un tempo idoneo a raggiungere i livelli di abbattimento desiderati. Il cloro e i cloro-derivati rappresentano i disinfettanti più diffusi grazie alla loro economicità, efficienza, facilità di utilizzo e al loro potenziale di disinfezione residuo (Freese e Nozaic 2004; Sadiq e Rodriguez 2004; Warton et al., 2006). Tuttavia la maggiore problematica legata alla disinfezione con cloro è la possibilità di formazione di sottoprodotti di disinfezione (DBPs) tossici, sia clorurati che brominati. In tale contesto sono stati quindi condotti studi indirizzati alla ricerca di disinfettanti alternativi che potessero sostituire i cloro-derivati. Un disinfettante ampiamente utilizzato negli ultimi anni nell’ambito della depurazione delle acque reflue è l’acido peracetico (PAA). Il PAA permette infatti buone efficienze di inattivazione associate alla trascurabile tossicità dei suoi sottoprodotti e dei suoi stessi residui (Antonelli et al., 2006; Rossi et al., 2007; Nurizzo et al., 2005; Dall’erba et al., 2006). Inoltre il PAA può essere dosato negli stessi bacini di contatto già utilizzati per la clorazione, evitando perciò onerosi interventi strutturali (Antonelli et al., 2013). Nonostante la dimostrata fattibilità economica e tecnica di utilizzo del PAA in sostituzione ai cloro-derivati, è ancora necessario approfondire le ricerche in questo ambito per poter escludere totalmente la formazione di DBP alogenati.

Nel corso degli anni sono stati sviluppati diversi approcci modellistici al fine di investigare l’idrodinamica e i processi che avvengono all’interno dei reattori di disinfezione con l’obiettivo di supportare l’ottimizzazione e la progettazione di tale processo. L’approccio modellistico classico, rappresentato dall’Integrated Disinfection Design Framework (IDDF), utilizza modelli ideali monodimensionali per descrivere l’idrodinamica del reattore, da integrare nelle successive fasi che descrivono il decadimento, l’inattivazione e la produzione di DBPs. Tuttavia la crescita della potenza di calcolo ha portato negli ultimi due decenni allo sviluppo e all’applicazione di strumenti di fluidodinamica computazionale (CFD) per simulare il comportamento idraulico nelle vasche di contatto e le reazioni chimiche che vi avvengono. La maggior parte degli studi pubblicati e validati sperimentalmente si sono però concentrati sulla simulazione della fluidodinamica e dei processi di trasporto di soluti conservativi nei

bacini di disinfezione, mentre pochi sono stati gli studi che hanno simulato anche processi chimici (Rauen et al., 2012).

In questo contesto si inserisce l’obiettivo del presente lavoro, che mira a sviluppare un confronto fra la modellazione IDDF e CFD per il processo di disinfezione con ipoclorito di sodio e acido peracetico in un reattore a setti a scala pilota. In primo luogo sono state eseguite prove di velocità e di tracciante a scala pilota, prove di decadimento dei disinfettanti a scala pilota e di laboratorio per la valutazione sperimentale del reattore e per la calibrazione e validazione della successiva fase modellistica. Quindi, la parte modellistica è stata sviluppata integrando quattro aspetti fondamentali per una valutazione complessiva del processo di disinfezione: l’analisi idrodinamica, il trasporto di soluti conservativi, il decadimento del disinfettante e l’inattivazione batterica (*E.coli*). L’analisi idrodinamica è fondamentale per investigare i regimi di velocità e turbolenza che si instaurano all’interno del reattore e per valutarne gli scostamenti dall’idealità; la modellazione del trasporto di tracciante consente di comprendere i fenomeni di trasporto di soluti all’interno del reattore; mentre la modellazione delle cinetiche di decadimento e inattivazione permette di descrivere i processi chimici fondamentali per la valutazione dell’efficienza del processo. È stato quindi eseguito un confronto tra i risultati modellistici al fine di evidenziare la presenza di punti in comune, differenze o vantaggi significativi tra la modellazione CFD e IDDF e tra le prestazioni del processo utilizzando ipoclorito di sodio o acido peracetico.

Capitolo 2: Stato dell’arte

Nei paragrafi 2.1 e 2.2 sono presentati i processi di disinfezione con cloro derivati e con acido peracetico, focalizzando l’attenzione sul loro comportamento in acqua e sui sottoprodotti che ne derivano. L’oggetto dei successivi paragrafi 2.3 e 2.4 è invece un confronto tra l’approccio reattoristico classico e di fluidodinamica computazionale per la modellazione del processo di disinfezione.

2.1 Il processo di disinfezione con cloro-derivati

La disinfezione condotta per mezzo di cloro e cloro-derivati, quali cloro-gas e ipocloriti di sodio e di calcio, la cui forma attiva è l’acido ipocloroso (HClO), è detta clorazione. Tali sostanze rappresentano i più comuni disinfettanti utilizzati grazie alla loro relativa economicità di gestione e di installazione, efficienza di inattivazione batterica, facilità di utilizzo, misura e controllo. Inoltre la clorazione ha il vantaggio di avere un potenziale di disinfezione residuo, che evita la ricrescita dei microrganismi patogeni lungo la rete di distribuzione (Freese e Nozaic, 2004; Sadiq e Rodriguez, 2004; Warton et al., 2006). Tuttavia il più grande svantaggio legato all’utilizzo di tali composti è la significativa formazione di sottoprodotti tossici alogenati (clorurati e brominati).

I valori tipici di dosaggio vanno da 5 a 10 mg/L con tempi di contatto da 30 a 60 minuti al fine di permettere la conformità dei reflui municipali agli standard convenzionali sugli indicatori batterici (Rossi et al; 2007).

2.1.1 La chimica del cloro

Esistono essenzialmente tre forme chimicamente equivalenti con cui il cloro è utilizzato in disinfezione: il cloro elementare Cl_2 , gas di densità maggiore dell’aria a temperatura ambiente, e le soluzioni di ipoclorito di sodio NaClO e di ipoclorito di calcio solido $Ca(ClO)_2$. Questi composti immessi in acqua rapidamente idrolizzano a formare acido ipocloroso (acido debole parzialmente dissociato):



La pK_a dell’acido ipocloroso a 20 °C è di 7,6 e la sua dissociazione è reversibile e dipendente sia dal tempo che dal pH. La somma di acido ipocloroso e ione ipoclorito è definita cloro attivo libero, tuttavia è importante conoscere la ripartizione in acqua tra le due specie. Essendo la superficie degli organismi patogeni carica negativamente, questi

sono più facilmente penetrati dalla specie elettricamente neutra (HClO), è quindi opportuno trovarsi in condizioni di pH tendenzialmente acido per ottenere la massima azione battericida. La specie HClO è infatti circa ottanta volte più forte come disinfettante della specie ClO⁻ (White, 1974). Mentre se lo scopo è quello di ossidare, è conveniente trovarsi in condizioni di pH tendenzialmente basico poiché è la specie ione ipoclorito (ClO⁻) ad avere il maggiore potere ossidante (EPA, 1986). In Figura 2.1 è mostrata la ripartizione dell'acido ipocloroso e dello ione ipoclorito al variare del pH e in diverse condizioni di temperatura.

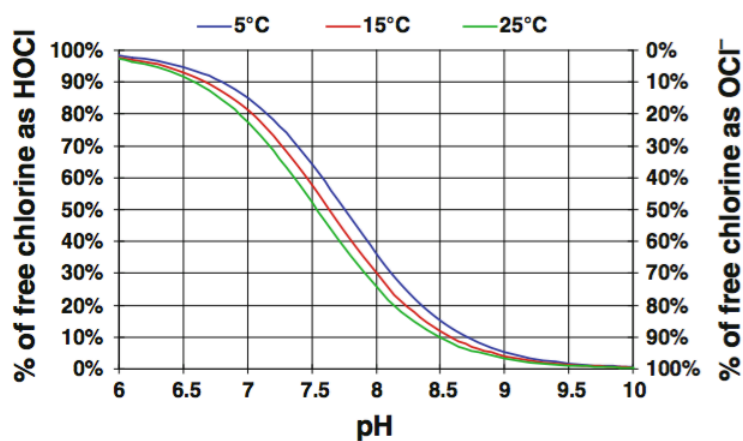


Figura 2.1 Distribuzione dell'acido ipocloroso e dello ione ipoclorito in acqua, a differenti valori di pH e temperatura (Brown et al., 2011)

Il cloro-attivo è un ossidante non selettivo (Brown et al., 2011) e in acqua può dare inizio a una serie di reazioni di decadimento che provocano una perdita di disinfettante dal sistema, oppure un cambiamento nella forma del disinfettante verso specie chimiche meno attive. Le sostanze ossidabili organiche e inorganiche possono consumare cloro-attivo tramite reazioni di ossidoriduzione, infatti la specie ossidante presente all'equilibrio (ione ipoclorito) può reagire con la sostanza ossidabile e ciò determina un consumo della specie disinfettante (acido ipocloroso). Tra le sostanze inorganiche nelle acque naturali, le specie più reattive sono quelle presenti in uno stato di valenza ridotto come ferro, manganese, solfuro, bromuro e ammoniaca (Vasconcelos et al., 1997; Warton et al., 2006; Deborde e von Gunten, 2008). Queste reazioni sono molto veloci, dell'ordine dei secondi (Brown et al., 2011). Le reazioni con le sostanze organiche procedono invece più lentamente, in funzione della natura delle specie presenti. Tra le sostanze organiche vi sono inquinanti e microinquinanti organici (composti alifatici, idrocarburi aromatici, composti farmaceutici) e la materia organica naturale (NOM, Natural Organic Matter), che può reagire formando molecole organiche clorate (Deborde e von Gunten, 2008). Poiché in acqua sono presenti sia composti organici che

inorganici a varie concentrazioni e aventi differenti gradi di reattività la perdita di cloro nel tempo è un processo graduale e il tempo di dimezzamento del cloro nelle acque trattate può variare da diverse ore a diversi giorni (Clark e Sivaganesan, 2002)

La presenza di sostanza organica e inorganica ossidabile e dell’azoto ammoniacale determina la curva di breakpoint (Figura 2.2), che rappresenta l’andamento del cloro residuo (sia libero che combinato), cioè della concentrazione attiva di disinfettante presente in acqua, in funzione del cloro dosato. Talvolta in ascissa vi è il rapporto $Cl_2/N-NH_3$ (che corrisponde alla cloro dose per N- NH_3 costante).

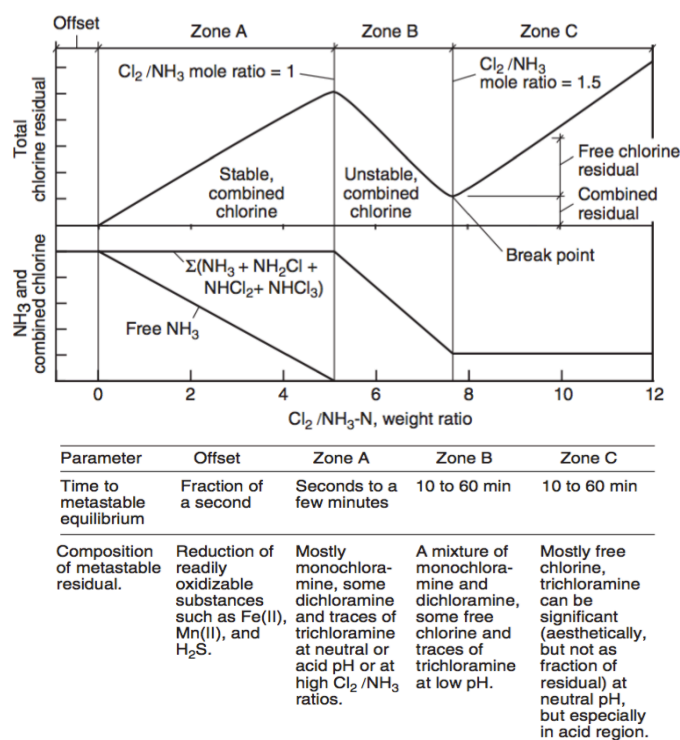
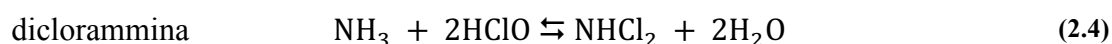
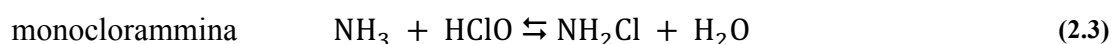
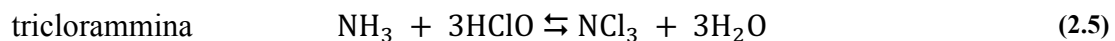


Figura 2.2 Curva di break-point per la clorazione (MWH, 2012)

Nella fase iniziale tutto il cloro dosato viene consumato dalle sostanze ossidabili, senza che vi sia la produzione di cloro residuo (Offset); immediatamente dopo, inizia la reazione del cloro dosato con l’azoto ammoniacale e con altri composti organici se presenti (come ad esempio i fenoli), che porta alla formazione di cloro-composti instabili (clorammine) e stabili (cloro-fenoli, che vengono rilevati in acqua come cloro residuo combinato e da ciò deriva l’effetto dell’aumento dell’ordinata nel punto di breakpoint). L’azoto ammoniacale può reagire col cloro-attivo formando clorammine tramite la sostituzione di un protone con un atomo di cloro secondo le seguenti reazioni:





Quindi nel tratto ascendente della curva (Zona A) è rilevabile in acqua solo il cloro residuo combinato e la curva assume il tipico andamento a ginocchio. Nel tratto discendente (Zona B), continuando ad aumentare la cloro dose, il cloro ulteriormente aggiunto va a reagire con il cloro residuo combinato provocandone l’ossidazione, associata alla perdita di azoto ammoniacale dall’acqua. Dopo il punto di breakpoint (Zona C) tutto il cloro dosato porta a un aumento del cloro residuo, rilevato come cloro residuo libero. Lavorando con cloro residuo libero (super-clorazione) piuttosto che con cloro residuo combinato (clorazione marginale) si possono ottenere cinetiche di disinfezione molto più rapide, permettendo di lavorare con tempi di contatto più contenuti. Tuttavia le concentrazioni di cloro da dosare al breakpoint sono tali da aumentare il rischio di formare alte concentrazioni di sottoprodotti.

Essendo il cloro un forte agente ossidante, questo può reagire anche con biofilm, sedimenti e con i materiali delle pareti dei reattori di contatto e dei sistemi di distribuzione. Il consumo di cloro in fase acquosa viene definito “decadimento nel bulk”, mentre quello associato a biofilm o ai materiali è definito “decadimento alle pareti” (Vasconcelos et al., 1997). I parametri particolarmente influenti sulla cinetica di decadimento del cloro nel bulk sono: la temperatura, la concentrazione di sostanza organica e la concentrazione iniziale di cloro (Brown et al., 2011). Invece il decadimento alle pareti, che include reazioni corrosive con gli stessi materiali delle pareti, con i biofilm adesi e con i sedimenti accumulati è prima di tutto funzione del trasferimento di massa del cloro dal bulk alle pareti e funzione del materiale, delle dimensioni, dell’età, dei rivestimenti interni e dei biofilm adesi (Vieira et al., 2004; Warton et al., 2006; Al-Jasser 2007). Tale fenomeno sembra però essere influenzato anche dalle condizioni idrauliche, dal numero di Reynolds e dalle variazioni di pressione (Menaia et al., 2002). La somma dei due effetti è definita richiesta di cloro (Warton et al., 2006) e AWWARF (1996) ha proposto un semplice approccio in cui definisce la costante totale di decadimento del cloro come la somma delle costanti di decadimento nel bulk e alle pareti. Studi condotti negli anni successivi hanno mostrato che il tasso di decadimento del cloro nel bulk può essere inferiore rispetto a quello nel sistema di distribuzione (Hallam et al., 2001; Yeh et al., 2008).

2.1.2 Inattivazione batterica

La clorazione è in grado non solo di inattivare i microrganismi, ma anche di renderli incapaci di riprodursi. Infatti i composti del cloro attaccano i microrganismi patogeni

così da causargli una serie di danni irreversibili, attraverso ad esempio l'inattivazione dell'attività enzimatica, la distruzione degli acidi nucleici e l'alterazione delle cellule protoplasmatiche (White, 2010).

Oltre al pH, i maggiori fattori che influenzano l'efficienza di disinfezione con cloro sono la temperatura, il tipo e la concentrazione di organismi da inattivare, la dose di cloro, le caratteristiche dell'acqua e il mantenimento di una idonea concentrazione per un certo periodo di tempo. Quest'ultimo fattore è comunemente definito approccio C·t, dove C rappresenta la concentrazione finale di cloro in mg/L e t il tempo di contatto in minuti richiesto per inattivare una specifica percentuale di microrganismi (Brown et al., 2011).

In uno studio condotto a scala pilota da Azzellino et al. (2011), sono stati raggiunti log di inattivazione variabili tra 2 e 8 in funzione della dose (da 0,5 a 7,5 mg/L di NaClO) e del tempo di contatto (da 5 a 54 minuti). La ricerca ha inoltre evidenziato la maggiore influenza della dose di ipoclorito di sodio rispetto al tempo di contatto sull'efficacia di inattivazione batterica e la comparabilità dei livelli di abbattimento fra i tre indicatori microbici testati (*Escherichia coli*, coliformi fecali e totali).

2.1.3 Sottoprodotti dei cloro-derivati

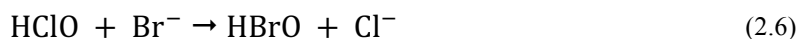
Il cloro, come la maggior parte dei disinfettanti chimici, è caratterizzato da un'elevata attività chimica, che porta alla formazione di nuovi composti definiti sottoprodotti di disinfezione (DBPs). È stato solo dopo la scoperta della possibile formazione di cloroformio, a seguito della clorazione di acque potabili nei primi anni '70 del 1900, che la problematica di formazione di composti alogenati nel trattamento delle acque potabili è stata presa in considerazione. I sottoprodotti tipici della disinfezione con cloro libero sono i trialometani (THM, TriHalo-Methane) e gli acidi aloacetici (HAA, Haloacetic Acid), derivanti dalla reazione con la sostanza organica naturale NOM (Natural Organic Matter), che rappresenta quindi un precursore dei sottoprodotti di disinfezione; se è presente anche lo ione bromuro (Br^-) si possono avere sottoprodotti brominati. Le condizioni più favorevoli per i due tipi di sottoprodotti sono differenti e dipendenti dal pH: la formazione di THM è favorita in condizioni pH tendenzialmente alcalino, mentre quella degli HAA è accentuata in condizioni di pH acido (MWH, 2012).

La produzione di THM è favorita da maggiori concentrazioni di precursori organici, di ione bromuro (precursore inorganico) e da elevate dosi di cloro-attivo. Le cinetiche di formazione dei trialometani sono favorite da condizioni di temperatura e pH crescenti e

dunque dalla presenza in acqua di ioni idrossido (OH^-). I THM che si possono formare sono:

- cloroformio CHCl_3 ;
- bromodichlorometano CHBrCl_2 ;
- dibromoclorometano CHBr_2Cl ;
- bromoformio CHBr_3 .

Se in acqua non è presente lo ione bromuro si forma solo cloroformio, mentre se è presente anche lo ione bromuro questo va a sostituire progressivamente un atomo di cloro con formazione di sottoprodotti brominati: in ordine bromodichlorometano, dibromoclorometano e infine bromoformio. I THM brominati si formano dopo che l’acido ipocloroso ossida lo ione bromuro a formare acido ipobromoso (HBrO):



L’acido ipobromoso è un acido debole e si trova quindi parzialmente dissociato in acqua a dare ione ipobromito (BrO^-) con pK_a pari a 8,7:



Soprattutto la specie dell’acido ipobromoso, ma anche lo ione ipobromito, sono in grado di reagire durante la clorazione con la NOM.

La presenza dello ione bromuro aumenta la concentrazione in massa dei trialometani formati poiché il bromo ha un peso molecolare di 79 g/mol rispetto ai 35,5 g/mole del cloro (MWH, 2012). La tossicità di tali sottoprodotti aumenta all’aumentare della presenza di bromo nel composto, dunque tra questi il più tossico è il bromoformio.

Anche il tipo di materia organica naturale presente in acqua influenza la quantità di trialometani che si formano. La NOM, nelle acque naturali, è composta da frazioni umiche (idrofobiche), come acidi umici e fulvici, e non umiche (idrofiliche o polari), che includono carboidrati, idrocarburi, lipidi e amminoacidi (Fabris et al., 2008). Nella maggior parte delle acque naturali la NOM idrofobica contribuisce di più alla formazione di trialometani rispetto a quella idrofilica. L’assorbimento UV specifico (SUVA), dato da $\text{UV}_{254}/\text{DOC}$ (assorbanza a 254 nm/Carbonio Organico Disciolto), è un importante indicatore della qualità dell’acqua che è ben correlato con la quantità in acqua di NOM idrofobico. Perciò alti valori di SUVA possono indicare un più elevato potenziale di formazione di THM o HAA (MWH, 2012).

In uno studio condotto a scala pilota da Nurizzo et al. (2005) è stata investigata la formazione di DBPs dopo la disinfezione di un effluente secondario con ipoclorito di sodio. È stato dimostrato come già dopo 6 minuti di tempo di contatto le concentrazioni

di THM totali si assestino intorno a valori di 30 e 40 $\mu\text{g/L}$ per le due concentrazioni testate, rispettivamente 5 e 7,5 mg/L di NaClO . Al tempo di contatto pari a 36 minuti i valori sono arrivati invece fino a circa 60 $\mu\text{g/L}$ per entrambe le concentrazioni. Tali valori hanno evidenziato la non idoneità dell’ipoclorito di sodio per questo tipo di applicazioni, in quanto sono risultati ben oltre i limiti normativi italiani imposti per il riuso agricolo (30 $\mu\text{g/L}$).

In alcuni casi sono state utilizzate le clorammine in sostituzione al cloro libero, in quanto producono DBPs simili ma in concentrazioni minori (Sadiq e Rodriguez, 2004). Tuttavia recentemente è stato scoperto un sottoprodotto associato proprio alla disinfezione con clorammine: N-Nitrosodimetilammina (NDMA). Non è un tipico DBP alogenato, ma è caratterizzato da un rischio da due a tre ordini di grandezza maggiore rispetto ai DBPs alogenati attualmente normati (Charrois e Hrudey, 2007) e sembra essere uno dei composti più cancerogeni conosciuti (Andrzejewski et al., 2005).

2.2 Il processo di disinfezione con acido peracetico

L’acido peracetico (PAA) è un disinfettante caratterizzato da attività antimicrobica ad ampio spettro. Negli ultimi anni è cresciuto l’utilizzo nell’ambito della depurazione delle acque reflue, in alternativa ai cloro-derivati, grazie anche all’efficacia in presenza di materia organica, alla tossicità trascurabile dei sottoprodotti di disinfezione e del suo stesso residuo e alla bassa dipendenza dalle condizioni di pH (Kitis, 2004). Anche se l’efficacia del PAA aumenta al diminuire della presenza di solidi sospesi totali (TSS) (Sanchez-Ruiz et al., 1995), la sua azione sembra non essere influenzata dalla presenza di TSS in concentrazione tra 10 e 40 mg/L (Stampi et al., 2001), e mantiene una buona efficienza di disinfezione fino a 100 mg/L di TSS (Lefevre et al., 1992). Un altro vantaggio associato alla disinfezione con PAA è la possibilità di sfruttare gli stessi bacini utilizzati per la clorazione, evitando quindi la necessità di onerosi investimenti per interventi strutturali (Antonelli et al., 2013).

Tuttavia molti aspetti del processo di disinfezione con PAA non sono ancora del tutto noti: le cinetiche di decadimento e di disinfezione, la possibilità di ricrescita batterica dovuta alla presenza di acido acetico negli effluenti disinfettati e gli effetti ecotossicologici diretti e indiretti sull’ecosistema acquatico (Antonelli et al., 2013).

I valori tipici di dosaggio e di tempi di contatto sono confrontabili con quelli utilizzati nella clorazione: da 1 a 3 mg/L di PAA se l’effluente da disinfettare è di buona qualità (nitrificato e filtrato), come avviene ad esempio in Italia, e da 30 a 60 minuti per il tempo di contatto (Rossi et al., 2007).

2.2.1 La chimica dell’acido peracetico

L’acido peracetico è un perossido dell’acido acetico e fa parte della classe dei peracidi organici. È un composto instabile che può esistere solamente in equilibrio con l’acido acetico (AA, CH₃COOH), il perossido di idrogeno (HP, H₂O₂) e l’acqua secondo la seguente reazione di equilibrio chimico:



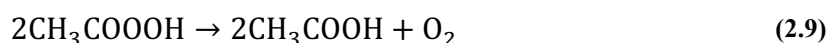
Nonostante il perossido di idrogeno contribuisca anch’esso al potere disinfettante della miscela, il PAA è un disinfettante più potente anche a basse concentrazioni (Baldry et al., 1983; Baldry et al., 1989; Fraser et al., 1984). Tuttavia il PAA è molto meno stabile rispetto al perossido di idrogeno, soprattutto in soluzioni diluite: una soluzione all’1 % perde la metà del suo potere disinfettante in 6 giorni per idrolisi. Le soluzioni commerciali di PAA variano dal 10 al 15 % in peso, con il vantaggio che tali concentrazioni riducono il rischio di esplosione della soluzione di PAA, che è un composto termodinamicamente instabile in particolare a concentrazioni superiori al 15 % (Block, 1991).

Quando l’acido peracetico è aggiunto all’acqua questo è soggetto a due principali reazioni (Antonelli et al., 2013):

- il veloce e quasi istantaneo consumo ossidativo iniziale, dovuto all’interazione tra il PAA e i composti organici e inorganici ossidabili presenti in acqua;
- il consumo del disinfettante dovuto al suo decadimento, più lento rispetto all’iniziale consumo ossidativo.

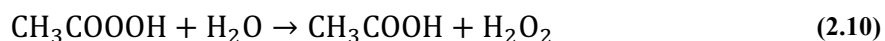
A differenza dell’ipoclorito di sodio, è stata osservata sperimentalmente, anche in acqua di rete, una diminuzione della concentrazione di PAA tra il 25 e il 30 % rispetto alla dose iniziale dopo circa 1 ora di tempo di contatto. Ciò indica che il decadimento del PAA è indipendente dalla richiesta ossidativa iniziale dell’effluente trattato (Rossi et al., 2007) e riconducibile, nell’intervallo di pH tra 5,5 e 9, a tre tipi di reazioni principali (Yuan et al., 1997):

- la decomposizione spontanea a formare acido acetico e ossigeno:



che rappresenta una perdita del potere ossidativo;

- l’idrolisi a formare acido acetico e perossido di idrogeno:



che diventa sempre più importante all’aumentare dell’alcalinità della soluzione;

- la decomposizione catalizzata dalla presenza di metalli di transizione:



che comporta una ulteriore decomposizione del PAA, oltre a quella spontanea.

Questa tendenza è confermata anche dal fatto che sono stati osservati valori molto simili delle costanti cinetiche di decadimento per l’acqua di rete e per effluenti secondari, confermando che il decadimento nel tempo del PAA non è dovuto alla presenza di composti organici ossidabili, i quali determinano invece solo il consumo ossidativo iniziale (Rossi et al., 2007).

2.2.2 Inattivazione microbica

L’attività disinfettante su cui si basa il PAA è il rilascio di ossigeno libero (Liberti e Notarnicola, 1999) ed agisce a livello del DNA delle molecole, arrestando le funzioni di trasporto chemiosmotico delle membrane attraverso la rottura della parete cellulare (Tutumi et al., 1973; Leaper, 1984; Baldry e Fraser, 1988).

L’inattivazione microbica da parte del disinfettante avviene simultaneamente alle reazioni di decadimento ed è direttamente influenzata da questa. Infatti sia il consumo ossidativo iniziale che il decadimento naturale del PAA nel tempo devono essere considerati nella valutazione della concentrazione attiva di disinfettante ad ogni tempo di contatto (Rossi et al., 2007). Uno studio a scala pilota (Azzellino et al., 2011) ha inoltre evidenziato come la disinfezione con PAA sia maggiormente influenzata dal dosaggio iniziale piuttosto che dal tempo di contatto.

Nello studio a scala di laboratorio condotto da Rossi et al. (2007) l’efficienza di disinfezione del PAA per *Escherichia coli* e coliformi fecali su un effluente secondario ha raggiunto log di abbattimento da 1 a 5 in funzione della carica iniziale di batteri, della dose e della concentrazione residua di PAA e dei tempi di contatto. Ad esempio 4 log di abbattimento sono stati ottenuti per *Escherichia coli* con dosi da 5 a 10 mg/L di PAA e con tempi di contatto da 35 a 50 min, permettendo così il rispetto della normativa italiana per lo scarico in corpi idrici superficiali (5000 CFU/100 mL per *E.coli*) e il riuso agricolo (10 CFU/100 mL per *E.coli*). Tuttavia bisogna considerare che il PAA sembra possedere una cinetica di inattivazione più veloce per *Escherichia coli* rispetto che per coliformi fecali e totali, con conseguente necessità di tempi di contatto e dosaggi maggiori per raggiungere gli stessi livelli di abbattimento (Azzellino et al., 2011). Tale differenza risulta rilevante quando, come nella legislazione italiana, l’*Escherichia coli* viene scelto come microrganismo indicatore per i limiti allo scarico in acque superficiali e il riuso degli effluenti disinfettati.

Un recente studio a scala pilota (Luukkonen et al., 2014) su un effluente terziario ha dimostrato anch’esso l’efficacia del PAA come disinfettante, utilizzando come indicatori microbici *E.coli* e coliformi totali e dosi da 1,5 a 2 mg/L di PAA con tempi di contatto da 10 a 15 min. Tali condizioni sono risultate sufficienti il rispetto dei limiti di qualità finlandesi per le zone balneari costiere (250 CFU/100 mL per *E.coli*).

Nello studio condotto da Antonelli et al. (2006) è stata anche investigata la possibilità di ricrescita batterica dopo la fase di disinfezione con PAA di un effluente secondario. In questo studio non sono stati osservati fenomeni di ricrescita batterica dei coliformi, in nessuna delle combinazioni di dosi (da 2 a 15 mg/L di PAA) e tempi di contatto testate (12, 18, 36 minuti), fino a tempi di ricrescita di 29 ore.

2.2.3 Sottoprodotti dell’acido peracetico

È stato dimostrato che i sottoprodotti del PAA derivanti dalla reazione con la materia organica naturale presente nelle acque sono poco o per nulla tossici o mutageni (Baldry e Fraser, 1988). Inoltre la formazione di DBPs risulta quantitativamente molto inferiore rispetto che nel caso di utilizzo di disinfettanti cloro-derivati (Kitis, 2004). I principali sottoprodotti derivanti dall’ossidazione della sostanza organica naturale in acqua da parte del PAA sono gli acidi carbossilici, che non sono ritenuti composti mutageni. Non sono invece stati rilevati sottoprodotti di disinfezione contenenti alogeni nelle acque trattate con acido peracetico (Monarca et al., 2002).

Tuttavia non è possibile ignorare del tutto la possibilità di formazione di sottoprodotti. Infatti è stato dimostrato che si possono formare aldeidi in concentrazioni da 10 a 30 µg/L come conseguenza della trasformazione o ossidazione dei sottoprodotti di disinfezione quando il PAA reagisce con amminoacidi, fenoli, aniline e altri composti aromatici presenti nelle acque reflue (Crathorne et al., 1991).

In generale alte concentrazioni di cloruro, PAA, composti organici e minerali sono necessari per la formazione di sottoprodotti a base di cloro (Nurizzo et al., 2005). La formazione di radicali liberi del cloro può avvenire se il PAA è dosato in presenza di catalizzatori (composti organici e sali minerali) che favoriscono l’ossidazione del cloruro in acque aventi concentrazione sufficiente di cloruro (da 100 a 400 mg/L di NaCl) e materia organica. A dosi da 6 a 30 mg/L di PAA i fenoli possono comportarsi da accettori di radicali liberi andando a formare clorofenoli. È stato però dimostrato che in acqua deionizzata, in presenza di 400 ng/L di fenolo, il PAA non può ossidare il cloruro ad acido ipocloroso o a radicali liberi in grado di formare sottoprodotti clorurati (Booth e Lester, 1995). Il PAA è tuttavia in grado di ossidare il bromuro ad acido

ipobromoso favorendo quindi la formazione di composti organici brominati come il bromoformio (Booth e Lester, 1995).

In uno studio condotto da Nurizzo et al. (2005) è stata investigata la formazione di sottoprodotti dopo la disinfezione a scala pilota di un effluente secondario e di acque superficiali. Non sono stati rilevati DBPs dopo la disinfezione dell’effluente, tranne per le dosi più alte testate (15 e 20 mg/L di PAA) dove si è osservata la formazione di solo due tipi di aldeidi (nonanale e dacanale). Nella disinfezione di acque superficiali (TOC da 3,2 a 4,9 mg/L) è stato osservato un moderato rischio di formazione di DBPs (soprattutto aldeidi), anche se i livelli rilevati di aldeidi totali risultano comunque piuttosto bassi: da 3,8 a 4,2 µg/L e da 5,4 a 6,2 µg/L, in corrispondenza di concentrazioni di bromuro rispettivamente di 0,08 mg/L e 0,7 mg/L. Tuttavia per valori più bassi di TOC la formazione di DBPs crolla intorno a valori prossimi al limite di rilevabilità analitica. Inoltre non sono state ottenute evidenze sperimentali circa la formazione di sottoprodotti clorurati e brominati.

Un'altra investigazione a scala pilota condotta da Dell’Erba et al. (2006) sulla disinfezione di un effluente secondario con PAA, ha evidenziato la trascurabile formazione di aldeidi e l’assenza di fenoli alogenati. Ulteriori sperimentazioni a scala di laboratorio hanno invece mostrato la possibilità di formazione di fenoli brominati, anche se in condizione irrealistiche di pH (3,8-4,2) per il trattamento di reflui municipali e in presenza di grandi eccessi di reagenti (PAA > 5 mg/L, Br⁻ > 1,3 mg/L).

Anche se l’utilizzo di PAA come alternativa ai cloro-derivati è stato dimostrato fattibile economicamente e tecnicamente, è necessario sviluppare altre ricerche per investigare la possibilità di formazione di DBPs alogenati o pericolosi per la salute, data l’incertezza sul tema e i pochi studi presenti.

2.3 Modellazione reattoristica classica: IDDF

La modellazione dei reattori di disinfezione permette di investigare e capire il loro comportamento idraulico e i processi che vi avvengono, al fine di supportare la fase di progetto o di ottimizzazione di configurazioni già esistenti. L’approccio reattoristico convenzionale modella la vasca di contatto come una “scatola nera” in cui vengono risolte le equazioni di bilancio di massa, rappresentando il comportamento idraulico con modelli ideali monodimensionali.

Questo approccio è detto Integrated Disinfection Design Framework (IDDF). Il modello IDDF prevede lo sviluppo di quattro moduli principali:

- la caratterizzazione idraulica del reattore;
- la richiesta e decadimento del disinfettante;
- le cinetiche di inattivazione;
- la formazione di sottoprodotti.

Descrivendo ognuno di questi moduli con relazioni matematiche, è possibile risolvere il modello integrato.

Come mostrato schematicamente in Figura 2.3, il modello IDDF necessita di dati per valutare le caratteristiche idrauliche del reattore e a seguire quelle di richiesta e decadimento del disinfettante, di inattivazione batterica, di formazione dei sottoprodotti.

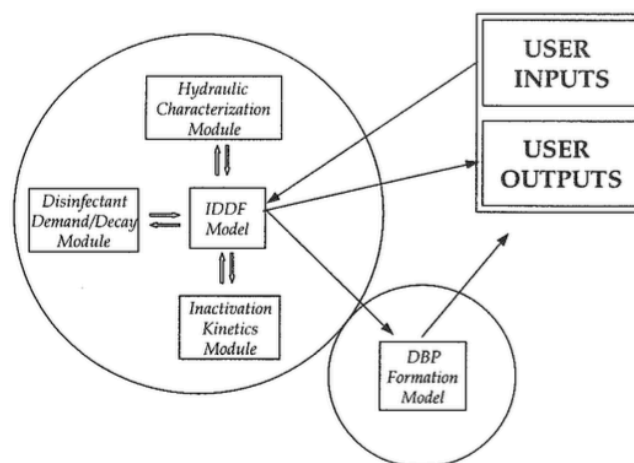


Figura 2.3 Mappa concettuale dell’approccio IDDF (Carlson et al., 2001)

I vari moduli sono integrati sequenzialmente nel tempo di residenza idraulico (HRT), in condizioni di stato stazionario e con passi temporali finiti; combinando la curva RTD (Residence Time Distribution) del modulo idraulico e il profilo di concentrazione residua derivante dal modulo di richiesta e decadimento con le cinetiche di

inattivazione, è possibile determinare la sopravvivenza dei microrganismi e dunque il valore del log di inattivazione raggiunto nel processo di disinfezione.

I parametri di ogni modello che viene incorporato nell'IDDF, possono essere calibrati sui dati sito-specifici conducendo prove di tracciante nel reattore in modo da sviluppare un modello idraulico adeguato, studi per la stima della richiesta iniziale e del tasso di decadimento del disinfettante, prove per la stima di parametri di inattivazione. Utilizzando tali parametri calibrati in ingresso, si possono eseguire simulazioni per prevedere il comportamento del processo in differenti condizioni di qualità dell'acqua e operative (Carlson et al., 2001). I diversi livelli dell'IDDF richiedono differenti sforzi di ricerca per la determinazione di adeguati parametri in ingresso. Quindi, prima di investire nello sviluppo di modelli ad hoc, parametri sito-specifici o derivanti da prove in batch, è consigliabile implementare inizialmente un approccio base, utilizzando valori parametrici e modelli di letteratura per valutarne i reali benefici. Le simulazioni IDDF condotte in questo modo possono aiutare una prima valutazione del processo di disinfezione (Carlson et al., 2001).

In letteratura sono presenti esempi applicativi dell'approccio IDDF a scala reale in alcuni impianti degli Stati Uniti. Uno di questi coinvolge un impianto di trattamento delle acque nel dipartimento di Aurora (Denver, Colorado), che ha utilizzato l'approccio IDDF per sviluppare criteri di progetto e operativi per l'implementazione del processo di disinfezione con biossido di cloro (ClO_2). L'applicazione di tale approccio ha portato a stimare una riduzione del 25 % della dose di disinfettante per ottenere 3 log di abbattimento dei virus rispetto alla dose stimata con l'approccio più datato e conservativo Surface Water Treatment Rule (SWTR) basato sulle regole descritte nel manuale guida SWTR, con conseguente riduzione anche nella formazione di DBPs. Inoltre è stato stimato un risparmio di 92.000 \$ all'anno, tenendo conto dei costi di generazione del ClO_2 , della temperatura media dell'acqua e della richiesta media (Carlson et al., 2001). Un altro esempio applicativo è quello di un impianto nel dipartimento di Denver in Colorado che utilizza cloro libero. L'IDDF è stata implementata per studiare il bacino di disinfezione progettato e valutare quale ulteriore tipo di disinfezione sia possibile in futuro. Lo studio ha stimato una riduzione del 35 % della dose di disinfettante necessaria, rispetto a quella stimata con l'approccio SWTR (obiettivo 0,5 log di inattivazione per *Giardia* come microrganismo indicatore) e una minore produzione di DBPs, 20 % per HAA e 10 % per THM totali (Ducoste et al., 2001). Altri due casi studio sono stati condotti nel distretto di Alameda County (California) e nel Nevada, su processi di disinfezione con ozono (Carlson et al., 2001).

L’applicazione dell’IDDF non risulta tuttavia un approccio diffuso per la valutazione di processi di disinfezione a scala pilota e per altri tipi di disinfettanti, quali ipoclorito di sodio e acido peracetico.

Nonostante i vantaggi dimostrati dall’applicazione di tale approccio, una limitazione dell’IDDF è data dal fatto che considera il processo di disinfezione deterministico e quindi la variabilità della qualità dell’acqua non è esplicitamente presa in considerazione. Ciò ha portato alla diffusione dell’IDDF principalmente nel campo della potabilizzazione, dove la composizione chimica della matrice acquosa è relativamente costante. Al contrario, l’applicazione nel campo del trattamento di reflui municipali, caratterizzato da condizioni operative variabili, non è stata ancora ampiamente sviluppata (Santoro et al., 2015).

2.3.1 Modulo di caratterizzazione idraulica

La progettazione di reattori di disinfezione è stata tradizionalmente condotta basandosi sull’assunzione che il tempo di residenza per tutti gli elementi fluidi corrispondesse al tempo di residenza idraulico teorico (HRT) (Falconer e Tebbutt, 1986), dato dal rapporto tra il volume del reattore e la portata in ingresso. Tale assunzione è stata poi associata a modelli di flusso ideali quali il plug flow, in cui gli elementi fluidi passano all’interno del reattore in modo uniforme senza subire alcuna dispersione longitudinale, o reattori completamente miscelati, in cui si assume che tutti gli elementi fluidi si miscelino istantaneamente con il fluido già presente nel reattore (Levenspiel, 1999). Tuttavia nella pratica il flusso all’interno di un reattore non è mai ideale.

Il modulo di caratterizzazione idraulica ha quindi l’obiettivo di descrivere il comportamento del reattore di disinfezione utilizzando approcci modellistici che tengano conto del fatto che i reattori reali si discostano dal comportamento ideale, principalmente a causa della presenza di zone morte e di ricircolo. Infatti gli elementi fluidi all’interno del reattore possono richiedere differenti tempi per arrivare all’uscita, allontanandosi, in misura maggiore o minore, dal tempo di residenza teorico.

La curva di distribuzione dei tempi di residenza è un importante strumento per valutare le prestazioni idrauliche di un reattore rispetto ai modelli ideali ed è tradizionalmente ricavata conducendo prove di tracciante, metodo convalidato fin dai primi studi effettuati per investigare l’impatto di diverse condizioni operative su reattori esistenti (Louie e Fohrman, 1968; Marske e Boyle, 1973; Trussell e Chao, 1977; Hart, 1979; Hart e Vogiatzis, 1982; Thayany, 1984; Falconer e Tebbutt, 1986)). Questi studi hanno mostrato che lo scostamento dai modelli di riferimento teorici dipende fortemente da

alcune caratteristiche costruttive, come la geometria del reattore, l’utilizzo di setti e la loro disposizione, e la configurazione della sezione di ingresso e di uscita (Rauen et al., 2012). Ad esempio la distribuzione dei setti lungo la direzione longitudinale del reattore di disinfezione ha evidenziato migliori prestazioni idrauliche rispetto alla distribuzione in direzione trasversale (Marske e Boyle, 1973; Teixeira, 1993; Rauen, 2005).

La RTD rappresenta una funzione di densità di probabilità dei tempi di ritenzione idraulica delle particelle fluide e grazie a questa, è possibile individuare la frazione di flusso che esce dal reattore ad un certo tempo. In Figura 2.4 è mostrato un esempio di curva di distribuzione dei tempi di residenza.

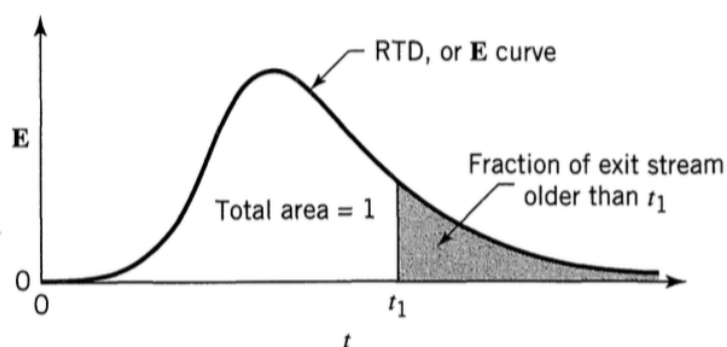


Figura 2.4 Curva di distribuzione dei tempi di residenza in un reattore (Levenspiel, 1999)

Le difficoltà nel progettare un reattore, conoscendone a priori la specifica distribuzione dei tempi di residenza che risulterà a scala reale, comporta la necessità di eseguire prove di tracciante per conoscere la RTD direttamente a scala reale, per avere la conferma della RTD calcolata a scala pilota, o per prevedere impatti sull’efficienza dovuti a variazioni nelle condizioni operative del reattore (MWH, 2012).

Una prova di tracciante consiste nell’iniettare, di solito impulsivamente, all’ingresso del reattore una sostanza non reattiva ma in grado di alterare alcune caratteristiche misurabili del fluido, quali il colore, la concentrazione o la fluorescenza di una data specie chimica, ma comportandosi in maniera simile a questo (Rauen et al., 2012). È poi controllata e misurata la variazione della specifica caratteristica del fluido in uscita dal reattore. Le concentrazioni in uscita così ottenute sono poi normalizzate per ottenere una RTD adimensionale definita $E(\theta)$:

$$E(\theta) = \frac{C(t)}{C_N} \quad (2.12)$$

dove $C(t)$ = concentrazione di tracciante uscente dal reattore al tempo t [mg/L];

t = tempo da quando l’impulso di tracciante è entrato nel reattore [min];

C_N = concentrazione normalizzata [-];

θ = tempo normalizzato.

La concentrazione e il tempo normalizzati C_N e θ sono calcolati come:

$$C_N = \frac{\int_0^{\infty} C(t) dt}{t_{medio}} \quad (2.13)$$

$$\theta = \frac{t}{t_{medio}} \quad (2.14)$$

dove il tempo medio di residenza è calcolato con la seguente espressione

$$t_{medio} = \frac{\int_0^{\infty} C(t) \cdot t dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (2.15)$$

Il tempo medio così calcolato tiene conto delle non idealità del reattore reale, che portano a un anticipo del tempo di residenza rispetto all’HRT. La principale causa di questo fenomeno è la presenza di zone morte nel reattore, dove il volume non viene sfruttato. Perciò il volume effettivo del reattore risulta più piccolo rispetto a quello reale e così anche il tempo medio di residenza è minore del tempo di residenza teorico.

Il comportamento idraulico del reattore può altrimenti essere descritto utilizzando modelli matematici come: plug flow con dispersione assiale (DFM, Dispersion Flow Model) o n reattori completamente miscelati in serie (TIS, Tank In Series). Il modello DFM approssima bene lunghi canali stretti, o comunque reattori in cui la dispersione avviene in una sola direzione (Levenspiel, 1999). Mentre il modello TIS descrive meglio reattori in cui le proprietà del fluido nella vasca di contatto sono uguali a quelle dell’effluente (Levenspiel, 1999). Tali modelli rappresentano un riferimento più realistico rispetto a quelli ideali per la modellazione del flusso in un reattore di disinfezione (Rauen et al., 2012)

Di seguito è riportata l’equazione matematica che esprime il modello DFM:

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot d}} \cdot e^{-\frac{(1-\theta)^2}{4 \cdot d}} \quad \text{per } d \leq 0,01 \quad (2.16)$$

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot \theta \cdot d}} \cdot e^{-\frac{(1-\theta)^2}{4 \cdot \theta \cdot d}} \quad \text{per } d > 0,01 \quad (2.17)$$

con d = numero di dispersione adimensionale [-].

Il numero di dispersione d indica una maggiore o minore deviazione dal caso di plug flow ideale ed è legato al coefficiente di dispersione D , espresso in [m²/s]:

$$D = v \cdot L \cdot d \quad (2.18)$$

dove v = velocità media del fluido [m/s];

L = lunghezza del reattore [m].

L’espressione che descrive il modello TIS è invece:

$$E(\theta) = \frac{n \cdot (n \cdot \theta)^{(n-1)}}{(n-1)!} \cdot e^{-n \cdot \theta} \quad (2.19)$$

con n = numero di reattori completamente miscelati in serie.

La presenza di non idealità all’interno del reattore può essere rivelata dal confronto qualitativo di curve RTD sperimentali con quelle modellistiche (Rauen et al., 2012), come mostrato in Figura 2.5.

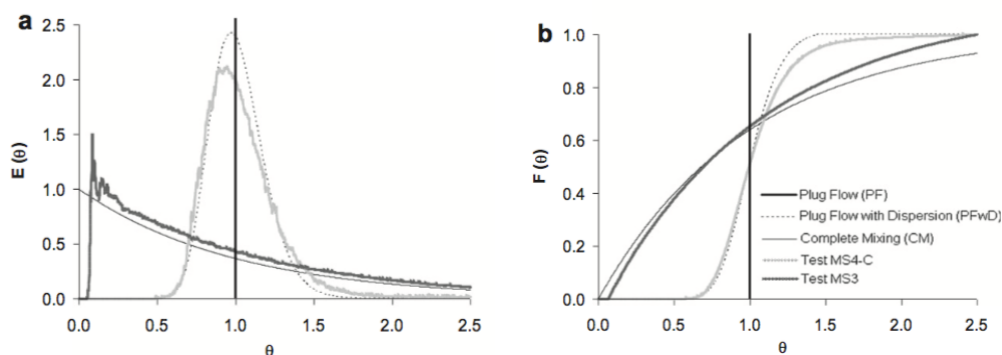


Figura 2.5 Esempi di confronto tra curve di tracciante sperimentali normalizzate e curve modellistiche di reattori plug flow e completamente miscelati ideali e di plug flow con dispersione, stimate per un prototipo di reattore di disinfezione studiato da Rauen (2005): (a) curve RTD (b) curve RTD cumulate

Il vantaggio di utilizzare curve RTD normalizzate è che queste permettono un confronto diretto dei risultati ottenuti in diverse sperimentazioni, come risultati derivanti da diverse disposizioni dei setti in un dato reattore. Inoltre l’analisi qualitativa delle prestazioni idrauliche di un reattore basata su curve di tracciante normalizzate, di solito coinvolge una valutazione del grado di similitudine tra i risultati ottenuti su un dato reattore e la corrispondente curva di riferimento modellistica (ad esempio plug flow o plug flow con dispersione) (Rauen et al., 2012).

2.3.2 Modulo di richiesta e decadimento del disinfettante

Il modulo di caratterizzazione della richiesta e del decadimento di disinfettante deve prevedere il profilo di concentrazione del disinfettante, per la frazione di tempo corrispondente a quella identificata nel modulo idraulico. L’andamento della concentrazione di disinfettante può essere descritto attraverso modelli che esprimono la richiesta iniziale e il decadimento del prodotto nel tempo.

La più semplice e una delle più utilizzate è la cinetica di primo ordine, che descrive il profilo di concentrazione del disinfettante con un decadimento esponenziale nel tempo (Feben e Taras, 1951), senza prevedere un consumo ossidativo iniziale:

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2.20)$$

dove C = concentrazione di disinfettante al tempo t [mg/L];

C_0 = concentrazione iniziale di disinfettante al tempo $t = 0$ [mg/L];

t = tempo a cui viene valutata la concentrazione C [min];

k = costante cinetica [1/min].

Nel caso del cloro tale cinetica risulta adeguata a descriverne il decadimento nei casi in cui risulta predominante una sola forma di cloro (Green, 2002). I valori di letteratura per il parametro k sono molto variabili in funzione delle condizioni e del tipo e qualità di acqua con cui è stato condotto lo studio. Si riportano in Tabella 2.1 gli intervalli di variabilità ottenuti in alcuni studi per cloro e acido peracetico.

Tabella 2.1 Intervalli di variabilità del parametro k (cinetica di primo ordine) per cloro e PAA

	k [min⁻¹]		Riferimenti
Cloro	0,033 – 0,048		Haas et al., 1995
	$1,17 \cdot 10^{-3} - 1,83 \cdot 10^{-3}$		Zhang et al., 1992
	$1,67 \cdot 10^{-4} - 1,23 \cdot 10^{-2}$		AWWARF, 1996
PAA	Acqua di rete	Acqua reflua	Rossi et al., 2007
	0,007	0,008 – 0,013	

Tuttavia spesso la cinetica di primo ordine non riesce a descrivere al meglio il decadimento del disinfettante (Hua et al., 1999; Warton et al., 2006). Sono stati quindi sviluppati altri modelli, tra cui uno dei più diffusi è descritto dalla cinetica di Haas-Finch. Questa cinetica modifica quella di primo ordine introducendo un coefficiente di consumo ossidativo per tener conto del consumo iniziale e repentino di disinfettante, dovuto alla presenza di composti organici e inorganici facilmente ossidabili:

$$C = (C_0 - OD) \cdot e^{-k't} \quad (2.21)$$

dove OD = coefficiente ossidativo [mg/L];

k' = costante cinetica [1/min].

In letteratura non sono stati trovati esempi di modellazione del cloro con l’utilizzo di questa cinetica, mentre valori di letteratura dei parametri per il PAA in acque reflue sono riportati in Tabella 2.2.

Tabella 2.2 Intervalli di variabilità dei parametri OD e k' (cinetica di Haas-Finch) in acque reflue per il PAA (Rossi et al., 2007)

OD [mg/L]	k' [min ⁻¹]
0,415 – 0,785	0,007 – 0,009

Per sviluppare nel contesto dell’IDDF il profilo di concentrazione residua del disinfettante, si utilizza solitamente un profilo di concentrazione medio integrato nel tempo:

$$C_{avg} = \frac{\int_0^t C(t) dt}{\int_0^t dt} \text{ in forma continua} \quad (2.22)$$

$$C_{avg} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n \Delta t_i} \text{ in forma discreta} \quad (2.23)$$

dove C_{avg} = concentrazione residua media di disinfettante a cui è esposto il flusso al tempo t ;

C = concentrazione di disinfettante calcolata con il modello di decadimento scelto al tempo t ;

t = tempo di integrazione a cui viene valutata la concentrazione.

2.3.3 Modulo di inattivazione batterica

Il modulo di inattivazione batterica riceve in ingresso i risultati del modulo di richiesta e decadimento del disinfettante, incorporandoli nei modelli cinetici di inattivazione con lo scopo di descrivere completamente il processo.

Tra le cinetiche di inattivazione batterica la più comunemente utilizzata è stata sviluppata da Chick (1908) e modificata da Watson (1908), definita quindi cinetica di Chick-Watson. Questa è una cinetica di pseudo primo ordine, con dipendenza non lineare rispetto alla concentrazione locale di disinfettante attraverso il coefficiente di diluizione n :

$$\frac{dN}{dt} = -L_s \cdot C_{avg}^n \cdot N \quad (2.24)$$

che in forma integrata diventa:

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -L_s \cdot C_{avg}^n \cdot t \quad (2.25)$$

dove N_t = numero di microrganismi al tempo t ;

N_0 = numero di microrganismi inizialmente presenti;

L_s = tasso di inattivazione [(mg/L)⁻ⁿ · min⁻¹];

n = coefficiente empirico adimensionale [-].

Il coefficiente n è spesso prossimo a 1 per il cloro, mentre L_s varia in funzione di diversi fattori come il tipo di microrganismi, la composizione chimica dell’acqua, la temperatura, il tipo di disinfettante e il pH (Haas e Karra, 1984a). Alcuni intervalli di valori di letteratura sono riportati in Tabella 2.3.

Tabella 2.3 Intervalli di variabilità dei parametri L_s e n (cinetica di Chick-Watson) per il cloro (EPA, 1986)

L_s [(mg/L) ⁻ⁿ · min ⁻¹]	n [-]
1,30 – 5,91	0,79 – 1,34

Non sono invece stati trovati in letteratura valori tipici per il PAA, in quanto spesso tale cinetica non risulta adeguata per descrivere l’inattivazione dei microrganismi ($R^2 < 0,4$) (Rossi et al., 2007), in particolare quando il decadimento del disinfettante nel tempo è significativo (Antonelli et al., 2013)

Tuttavia raramente i processi di inattivazione batterica si adattano a una cinetica di primo ordine, principalmente a causa di effetti di “shoulders” o “tailing off” o combinazione dei due (EPA, 1986). È stata quindi sviluppata da Hom (1972) una generalizzazione empirica del modello appena descritto introducendo un parametro m di dipendenza non lineare anche rispetto al tempo:

$$\frac{dN}{dt} = -k_H \cdot m \cdot C_{avg}^n \cdot t^{m-1} \cdot N \quad (2.26)$$

che in forma integrata risulta:

$$\ln \left(\frac{N_t}{N_0} \right) = -k_H \cdot C_{avg}^n \cdot t^m \quad (2.27)$$

dove k_H = costante di inattivazione di Hom [(mg/L)⁻ⁿ · min^{-m}];

n, m = coefficienti empirici adimensionali [-].

In Tabella 2.4 si riportano gli intervalli di variabilità per i parametri della cinetica, ottenuti in alcuni studi di letteratura.

Tabella 2.4 Intervalli di variabilità dei parametri k_H , n , m (cinetica di Hom) per cloro e PAA

	k_H [(mg/L) ⁻ⁿ · min ^{-m}]	n [-]	m [-]	Riferimenti
Cloro	0,0978 - 10,99	0,23 - 0,96	0,064 – 1,2	Haas et al., 1995
	0,03 – 0,28	0,86 - 1	1	Carlson et al., 2001
PAA	0,087 – 0,260	0,430 - 0,538	0,4153 - 0,646	Rossi et al., 2007

2.3.4 Modulo di formazione dei sottoprodotti

La maggior parte dei modelli sviluppati per la modellazione della formazione dei sottoprodotti (principalmente THMs) sono equazioni empiriche o semi empiriche ottenute da analisi di regressione lineare o non lineare a scala di laboratorio (Sadiq e Rodriguez, 2004; Chowdhury et al., 2009) e spesso dipendono da molte variabili, come pH, contenuto organico, tempo di contatto, concentrazione di cloro e bromuro. Il modulo di formazione dei DBPs utilizza tali funzioni per valutare il contributo in termini di sottoprodotti formati.

Uno dei modelli più citati per la previsione della formazione di THMs durante la disinfezione con cloro derivati è quello sviluppato da Amy (Amy et al., 1987):

$$TTHM = 0,0031 \cdot (UV \cdot TOC)^{0,440} \cdot D^{0,409} \cdot t^{0,265} \cdot T^{1,06} \cdot (pH - 2,6)^{0,715} (Br^- + 1)^{0,036} \quad (2.28)$$

dove $TTHM$ = concentrazione dei trialometani totale [$\mu\text{g/L}$];

UV = assorbanza a 254 nm [cm^{-1}];

TOC = carbonio organico totale [mg/L]

D = cloro dose [mg/L]

t = tempo di contatto [ore];

T = temperatura [$^{\circ}\text{C}$];

Br^- = concentrazione di ione bromuro [mg/L].

Il modello (R^2 pari a 0,90) è stato ricavato sviluppando una robusta e ampia banca dati, ottenuta da sperimentazioni a scala di laboratorio su acque non trattate e di qualità variabile, provenienti da nove fiumi degli Stati Uniti. Tuttavia la qualità dell’acqua e le dosi di cloro non sono rappresentative delle caratteristiche dell’acqua trattata e delle condizioni di funzionamento negli impianti di trattamento a scala reale (Sadiq e Rodriguez, 2004).

Una variante, che tuttavia presenta le stesse limitazioni, è stata sviluppata sempre da Amy et al. (1998) utilizzando variabili esplicative simili a quelle presenti nel lavoro originale di Amy, con l’eccezione che quest’ultimo usa il Carbonio Organico Disciolto (DOC) in mg/L , anziché la combinazione dei parametri TOC e assorbimento UV, come indicatori della NOM. Necessita quindi la conoscenza di un parametro in meno.

$$TTHM = 0,00412 \cdot DOC^{1,10} \cdot D^{0,152} \cdot (Br^-)^{0,068} \cdot T^{0,61} \cdot pH^{1,6} \cdot t^{0,26} \quad (2.29)$$

2.4 Modellazione fluidodinamica computazionale (CFD)

A partire dagli anni 80’ del 1900 i modelli matematici e numerici hanno iniziato a essere utilizzati come supporto allo studio dei reattori di contatto per la disinfezione, offrendo un elevato grado di dettaglio dei risultati in modo più economico rispetto agli studi basati su prove sperimentali. La crescita della potenza di calcolo e della popolarità dei modelli computazionali ha portato poi negli ultimi due decenni allo sviluppo e all’applicazione di strumenti di fluidodinamica computazionale (CFD) per simulare il comportamento idraulico nelle vasche di contatto, sia indipendentemente dalle prove sperimentali, sia utilizzando dati sperimentali per validare e calibrare le previsioni del modello (Rauen et al., 2012). Tale approccio mira ad analizzare il sistema comprendendo la fluidodinamica del reattore e fenomeni associati, come le reazioni chimiche, attraverso modelli numerici in grado di risolvere, su tutto il dominio del reattore, le equazioni di bilancio dei diversi processi tenendo conto delle condizioni iniziali e al contorno (Versteeg e Malalasekera, 1995). Attualmente la CFD risulta quindi uno strumento essenziale per la progettazione e l’ottimizzazione degli studi sulle vasche di disinfezione. Ricerche recenti hanno dimostrato l’applicabilità della CFD ai processi di disinfezione (Falconer e Ismail, 1997; Do-Quang e Laine, 1997; Janex et al., 1998), non solo per valutare l’efficienza idraulica di reattori già esistenti, ma anche per la progettazione di nuovi (Cockx et al., 1999; Evans et al., 2003; Stamou, 2002, 2008; Wols et al., 2008b; Kim et al., 2010; Tafilaku, 2010; Amini et al., 2011). Tuttavia, la maggior parte degli studi pubblicati e validati sperimentalmente si sono concentrati sulla simulazione della fluidodinamica e dei processi di trasporto di soluti conservativi nei bacini di disinfezione (Rauen et al., 2012). Pochi studi sono stati invece sviluppati per l’implementazione in CFD di processi chimici (Cockx et al., 1999; Greene, 2002; Huang et al., 2004; Bartrand, 2006; Zhang, 2006; Zhang et al., 2007; Bolaños et al., 2008; Wols et al., 2010a; Talvy et al., 2011) e ancora meno sono quelli che hanno incorporato i processi di inattivazione batterica (Huang et al., 2004; Zhang, 2006; Zhang et al., 2007; Bolaños et al., 2008; Wols et al., 2010a; Talvy et al., 2011).

Modelli CFD che implementino cinetiche di consumo e decadimento del cloro, e di formazione di DBPs sono stati raramente studiati (Zhang et al., 2000). Ancor meno diffuso è lo studio delle cinetiche associate ai processi di disinfezione con PAA, il cui unico esempio è lo studio condotto da Santoro et al. (2005).

Recenti sviluppi nello studio del decadimento, dell’inattivazione batterica e della formazione di sottoprodotti devono ancora essere incorporati nella modellazione CFD del processo di disinfezione. In tal modo le moderne richieste di progettazione e

l’ottimizzazione delle prestazioni di reattori di disinfezione, potrebbero essere adeguatamente supportate da idonei strumenti di modellazione. Studi di questo tipo, intrapresi in assenza di dati sperimentali per la calibrazione e validazione, dovrebbero includere analisi di sensitività sulle previsioni del modello al variare dei parametri in ingresso, della complessità delle equazioni di moto e degli aspetti numerici, in modo da quantificare l’incertezza dei risultati ottenuti (Rauen et al., 2012).

La sfida più grande resta quindi quella di riuscire a condurre una simulazione CFD completa per il processo di disinfezione che comprenda fluidodinamica, reazioni chimiche e inattivazione batterica (Zhang et al., 2014). Esistono infatti ancora diverse problematiche nelle simulazioni fluidodinamiche e della fase di disinfezione tra cui le principali sono: effetti di strutture a flusso non stazionario; effetti di flussi multi-fase; la complessità dei sistemi di reazione; l’incertezza delle cinetiche di inattivazione; problemi di chiusura dei termini di sorgente delle reazioni chimiche. Questi problemi possono essere ridotti implementando simulazioni che tengano conto del flusso turbolento, anche se l’interazione tra il comportamento turbolento e chimico della vasca di contatto risulta essere uno degli aspetti più problematici per poter rappresentare al meglio il sistema di reazioni e le cinetiche di inattivazione. (Zhang et al., 2014)

In Figura 2.6 sono riassunti i passaggi fondamentali per lo sviluppo di un modello computazionale del processo di disinfezione.

Stages	Methodologies and models	Physical quantities
Stage 1: Flow Simulation	RANS or LES based on Navier-Stokes Equations; Turbulence modeling for RANS or SGS modeling for LES.	Flow fields (e.g. velocity, pressure); Turbulent properties
Stage 2: Tracer Transport Simulation	Advection-diffusion equation for passive scalar	Tracer concentrations; Residence time distribution
Stage 3: Reaction Process Simulation	Species transport equations; Modeling for chemical source terms	Chemical concentrations (e.g. dissolved ozone); Incident radiation for UV disinfection; disinfection contact times
Stage 4: Inactivation Simulation	Species transport equations; Inactivation kinetic modeling	Concentrations of microorganisms; Microorganisms survival ratio

Figura 2.6 Riassunto dei quattro passaggi fondamentali per la modellazione del processo di disinfezione in CFD (Zhang et al., 2014)

La modellazione CFD del processo di disinfezione può essere quindi suddivisa in quattro passaggi: la simulazione fluidodinamica, la simulazione del trasporto, la simulazione del sistema di reazioni chimiche (comprese quelle di formazione dei DBPs) e la simulazione delle cinetiche di inattivazione batterica. Gli ultimi tre passaggi

(trasporto, reazione, inattivazione) dipendono fortemente dalla simulazione fluidodinamica. Proprio per questo motivo è fondamentale che la simulazione del flusso sia il più accurata possibile. Bisogna inoltre tener presente che la fase di inattivazione batterica è strettamente legata anche ai risultati ottenuti dalla simulazione delle reazioni chimiche (Zhang et al., 2014).

2.4.1 Modellazione idrodinamica

L’idrodinamica del reattore può essere adeguatamente modellata basandosi sulle equazioni che descrivono il moto dei fluidi incomprimibili, le equazioni di Navier-Stokes (conservazione della massa o di continuità, della quantità di moto e dell’energia o del momento). L’equazione di continuità si esprime come:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\partial u_j}{\partial x_j} + \frac{\partial u_k}{\partial x_k} = \text{div}(\vec{u}) = 0 \quad (2.30)$$

dove u rappresenta la velocità, x la posizione e i, j, k le tre direzioni spaziali.

L’equazione del momento può essere descritta in forma generale nella direzione i come:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \text{div}(u_i \vec{u}) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \cdot \text{div}(\text{grad}(u_i)) + f_i \quad (2.31)$$

dove t è il tempo, ρ è la densità del fluido [kg/m^3], p la pressione [Pa], ν la viscosità cinematica [m^2/s] e f_i la forza per unità di massa.

Il campo di moto può diventare instabile ad elevati numeri di Reynolds a causa dell’effetto delle forze d’inerzia. In questo caso il moto diventa casuale e caotico e viene definito moto turbolento (Versteeg e Malalasekera, 1995). La turbolenza può essere rappresentata come una cascata di vortici, in cui l’energia cinetica è trasferita dai vortici più grandi a quelli più piccoli. Quando poi i vortici sono abbastanza piccoli e trascurabili rispetto alle forze viscosive, questi spariscono e l’energia cinetica è dissipata (MWH, 2012; Versteeg e Malalasekera, 1995).

Nei bacini di contatto per la disinfezione le principali fonti di moto turbolento possono essere la sezione di ingresso e di uscita e la presenza e la disposizione dei setti (Shiono e Texeira, 2000). La modellazione del comportamento turbolento, caratterizzato da vortici aventi ampi intervalli di scale spaziali, risulta quindi un passaggio fondamentale, ma anche uno dei più problematici proprio a causa della sua natura caotica. Per la simulazione del flusso turbolento sono noti tre approcci (Pope, 2000): Reynolds-Averaged Navier-Stokes (RANS), Direct Numerical Simulations (DNS), Large Eddy Simulations (LES).

L’approccio RANS è di tipo statistico e prevede l’integrazione delle equazioni su un piccolo passo temporale, così da poter scomporre le soluzioni delle equazioni di Navier-Stokes nelle loro medie e nel termine delle fluttuazioni turbolente:

$$\psi = \bar{\psi} + \psi' \quad (2.32)$$

dove ψ =variabile;

$\bar{\psi}$ =media della variabile;

ψ' =termine di fluttuazione della variabile.

L’approccio RANS risolve le equazioni di flusso per il solo valor medio e questo comporta il vantaggio di richiedere uno sforzo computazionale contenuto, motivo per cui è l’approccio più ampiamente diffuso. Tuttavia, il fatto stesso di risolvere il solo flusso medio è d’altra parte uno svantaggio, in quanto ciò può diventare un problema se si sviluppano significativi moti turbolenti nel flusso (Zhang et al., 2014).

L’approccio DNS risolve le equazioni di Navier-Stokes numericamente sull’intero intervallo delle scale spaziali turbolente. Questo richiede però uno sforzo computazionale attualmente proibitivo, a causa dell’elevata risoluzione delle griglie di calcolo e del ridotto incremento temporale (Zhang et al., 2014).

L’approccio LES prevede l’utilizzo di filtri spaziali per dividere il flusso turbolento in diverse componenti. Le scale turbolente più grandi possono essere risolte dal metodo numerico sulla griglia di calcolo data, mentre le strutture turbolente più piccole che non possono essere catturate dalla griglia sono definite Sub-Grid-Scale (SGS). Queste scale di turbolenza ridotte possono essere risolte con modelli SGS, come il modello Smagorinsky (Smagorinsky, 1963). In termini di accuratezza dei risultati e di sforzi computazionali l’approccio LES rappresenta una via di mezzo tra RANS e DNS.

Studi recenti hanno dimostrato che l’approccio LES è più idoneo rispetto al RANS in caso di flussi con importante presenza di moti turbolenti, grazie alla sua capacità di descrivere le strutture turbolente del flusso (Wols et al., 2010b; Kim et al., 2010; Zhang et al., 2014b). Tuttavia è stato anche evidenziato che in bacini a setti per la disinfezione, dove non avvengono fenomeni di transizione spaziale a moti turbolenti e il moto può essere descritto da un flusso quasi stazionario, caratterizzato da fenomeni di riduzione del tempo di residenza e di zone morte, l’approccio RANS fornisce risultati confrontabili con il LES (Zhang et al., 2014). In ogni caso, oltre al significativo impatto sul trasporto di tracciante, ci si aspetta che le strutture turbolente del flusso abbiano una certa influenza anche sui processi chimici e di inattivazione. Questi aspetti dovrebbero quindi essere approfonditi in futuro, utilizzando approcci a più elevata risoluzione,

quale il LES o anche il DNS, una volta che la richiesta computazionale sia diventata più abbordabile (Zhang et al., 2014).

I modelli di turbolenza RANS più diffusi e applicati nello studio di bacini di contatto per la disinfezione sono:

- il modello k- ϵ standard, semplice e con richieste computazionali contenute; è un modello semi-empirico in cui vengono risolte due equazioni, una di trasporto dell’energia cinetica turbolenta k (m^2/s^2) e una del suo rateo di dissipazione ϵ (m^2/s^3); il termine k rappresenta i vortici su larga scala, mentre ϵ l’effetto dissipativo dei piccoli vortici; si basa sull’assunzione che il flusso in esame sia completamente turbolento con effetti di viscosità trascurabile (Fluent, 2009);
- il modello k- ϵ RNG (Re Normalisation Group) è una variante al modello precedente, in grado di essere applicata a una più ampia tipologia di flussi; permette un’accurata analisi anche di flussi non completamente turbolenti, dove l’effetto delle forze viscosive è più importante (Fluent, 2009).

Sono stati condotti diversi studi utilizzando il modello k- ϵ (Hannoun e Boulos, 1997; Wang e Falconer, 1998a; Wang et al., 2003; Rauen, 2005; Khan et al., 2006; Gualtieri 2007; Stamou, 2008; Wilson and Venayagamoorthy, 2010; Lee et al., 2011; Rauen et al., 2008; Greene et al., 2004), anche se l’approccio RANS risulta meno affidabile in presenza di flussi non stazionari. Tuttavia il modello k- ϵ è consigliabile per una stima preliminare del campo di moto, o nei casi in cui altri fenomeni fisici modellati, come le reazioni chimiche, possono generare un’incertezza nei risultati tale da rendere trascurabile quella intrinseca allo stesso modello k- ϵ (Gualtieri, 2010).

Le previsioni del modello fluidodinamico possono essere validate con misure di velocità acquisite in laboratorio (Wang e Falconer, 1998a; Wang e Falconer, 1998b; Wang et al., 2003), oppure la validazione è spesso basata sui dati ottenuti da Texeira (1993) e Rauen (2005) in prototipi di bacini di contatto (Khan et al., 2006; Rauen et al., 2008). Solitamente la validazione trascura l’aspetto turbolento e l’unico tentativo in tal senso è stato fatto da Angeloudis (2014). Tuttavia la fase di validazione raramente viene intrapresa in questo tipo di studi e proprio per la scarsa disponibilità di dati fluidodinamici la calibrazione e validazione delle previsioni del modello CFD è di solito condotta per la successiva simulazione del trasporto di soluto.

2.4.2 Modellazione del trasporto di tracciante

Nell’analisi fluidodinamica dei reattori di disinfezione è spesso presente anche la simulazione del trasporto di tracciante, per la valutazione dell’efficienza del reattore in

termini di tempo medio di residenza. Nella simulazione CFD il tracciante viene considerato uno scalare passivo, non impattante sulle caratteristiche idrauliche (Zhang et al., 2014).

La simulazione di trasporto del tracciante può seguire due approcci: quello basato sul modello di particelle in moto Lagrangiano; quello basato su un sistema di moto Euleriano. L’approccio Lagrangiano è stato utilizzato ottenendo buoni risultati (Thyn et al., 1998; Stropky et al., 2007; Wols et al., 2008a), tuttavia, essendo di solito i codici CFD basati su un approccio Euleriano per la descrizione del moto del fluido, è più diffuso questo tipo di approccio (Zhang et al., 2014).

L’equazione del trasporto (o equazione di avvezione-diffusione) per una generica quantità scalare può essere così scritta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \text{grad}(C) = \text{div}(D_m \cdot \text{grad}(C)) + \text{div}(D_T \cdot \text{grad}(C)) \quad (2.33)$$

dove C = concentrazione di tracciante [kg/m^3];

D_m = diffusività molecolare [m^2/s];

D_T = diffusività di vortice turbolenta [m^2/s].

La diffusività molecolare è la diffusione della massa dovuta ai gradienti di concentrazione, mentre la diffusività turbolenta rappresenta la dispersione della massa dovuta alla turbolenza e nell’approccio RANS è espressa come:

$$D_T = \frac{\nu_T}{Sc_T} \quad (2.34)$$

dove ν_T = viscosità di vortice turbolenta [m^2/s];

Sc_T = numero di Schmidt turbolento adimensionale [-].

È noto che il numero di Schmidt è direttamente associato alla diffusività turbolenta (Kim et al., 2010) ed è quindi un parametro importante per giungere alla soluzione dell’equazione di avvezione-diffusione nei bacini di contatto (Peplinski e Ducoste, 2002). Il numero di Schmidt è un valore che viene di solito mantenuto costante durante la simulazione, anche se in uno stesso studio è fatto variare per valutare quale sia il numero che meglio si adatta ai dati sperimentali disponibili (Rauen et al., 2012). In genere alti numeri di Schmidt aumentano l’effetto di avvezione e riducono quello di diffusione turbolenta (Salzano e Gualtieri, 2014). Infatti alti valori del numero di Schmidt riducono sia il picco di concentrazione che il tempo di arrivo di quest’ultimo (Rauen, 2005). Ulteriori ricerche sulla modellazione del trasporto di soluto dovrebbero focalizzarsi sulla determinazione del numero di Schmidt in diverse condizioni

(dimensioni dei bacini, condizioni di moto, tipo di soluto) per migliorare l’accuratezza dei modelli CFD per il trasporto di soluto in bacini di disinfezione (Rauen et al., 2012). Per risolvere l’equazione di trasporto è necessario implementare a monte il campo di velocità attraverso due possibili vie: il cosiddetto “flusso bloccato” e il “flusso dinamico”. La prima si basa sull’ipotesi di flusso medio stazionario, che viene quindi risolto per primo e l’equazione di trasporto è risolta utilizzando il campo di velocità bloccato. Mentre la seconda prevede di risolvere le equazioni di flusso e l’equazione di trasporto in modo simultaneo ad ogni passo temporale. La prima strategia si adatta bene all’approccio RANS ed è quella più comunemente utilizzata per il minor onere computazionale (Huang et al., 2004; Khan et al., 2006; Hofman et al., 2007a; Kim et al., 2010). L’approccio LES è invece compatibile solo con il secondo tipo di strategia ed è meno utilizzato per il maggior sforzo computazionale, anche se sono presenti esempi di implementazione come nello studio di Kim et al. (2009).

La maggior parte degli studi del processo di disinfezione in CFD ha validato le previsioni del modello solo per la simulazione del trasporto con prove di tracciante. Una buona concordanza della concentrazione di soluto uscente con i risultati modellistici è indicativa di una adeguata modellazione fluidodinamica, ma non è necessariamente una garanzia. Infatti ad esempio, curve RTD simili possono essere associate a flussi con campi di moto significativamente differenti come dimostrato da Levenspiel (1999). Dunque, quando possibile, dovrebbe essere fatto un confronto con dati sperimentali di velocità acquisiti nel bacino di contatto studiato. Altrimenti, la validazione con curve RTD ottenute nel reattore di disinfezione (oltre ai risultati in uscita) può contribuire alla validazione delle previsioni modellistiche, come proposto da Texeira et al. (2004). In questo caso è necessario condurre un’accurata selezione dei punti di campionamento all’interno del flusso, possibilmente supportata da simulazioni CFD preliminari per il reattore di interesse. Tale metodologia richiede ancora delle conferme sperimentali, ma può fornire un importante contributo alla calibrazione e validazione dei modelli CFD (Rauen et al., 2012).

2.4.3 Modellazione del sistema di reazioni

Lo scopo principale della fase di simulazione delle reazioni è quello di analizzare la dose di disinfettante presente in ogni punto della vasca di contatto. Ciò implica la risoluzione di una serie di equazioni chimiche tra cui il decadimento del disinfettante e la formazione di sottoprodotti.

Per la simulazione del trasporto di specie chimiche viene usata un’equazione analoga alla (2.33) con l’aggiunta di un termine di sorgente S_c nel termine a destra:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \text{grad}(C) = \text{div}(D_m \cdot \text{grad}(C)) + \text{div}(D_T \cdot \text{grad}(C)) + S_c \quad (2.35)$$

in cui C , D_m e D_T sono riferite al disinfettante. S_c comprende la generazione, il consumo e il trasferimento a un’altra fase della specie chimica. Tale termine è quello che rende la simulazione dei processi chimici più complicata rispetto a quella del solo trasporto di tracciante inerte (Zhang et al., 2014).

L’incorporazione dei processi di reazioni non è così comune nella modellazione CFD, infatti nella modellazione del processo di disinfezione il sistema di reazioni solitamente utilizzato consiste nel solo decadimento del disinfettante (Greene, 2002; Greene et al., 2006).

2.4.4 Modellazione delle cinetiche di inattivazione

La fase di simulazione delle cinetiche di inattivazione deve considerare le reazioni che avvengono tra il disinfettante e i microrganismi presenti. La stima del tasso di sopravvivenza dei microrganismi può essere modellata seguendo due strategie:

- approccio Lagrangiano, dove i microrganismi sono rappresentati come particelle discrete che attraversano la vasca di contatto;
- approccio Euleriano, in cui i microrganismi sono rappresentati con una distribuzione spaziale continua all’interno del reattore.

Tuttavia, viene più spesso utilizzato il metodo Euleriano, come negli studi condotti da Huang et al. (2004), Greene et al. (2006), Wols et al. (2010a). Entrambi i metodi dovrebbero comprendere le caratteristiche del flusso, quali zone morte e riduzione del tempo di residenza, per predire con più accuratezza il processo, evitando sovrastime della capacità di disinfezione (Wols et al., 2010; Zhang et al., 2014)

Descrivendo quindi l’inattivazione batterica con il metodo Euleriano, l’equazione di trasporto per la concentrazione di microrganismi è:

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} + \vec{u} \cdot \text{grad}(N_m) = \text{div}(D_m \cdot \text{grad}(N_m)) + \text{div}(D_T \cdot \text{grad}(N_m)) + S_{N_m} \quad (2.36)$$

dove N_m è la concentrazione di microrganismi, S_{N_m} il termine di sorgente esterna per i microrganismi.

Anche se sono stati sviluppati diversi modelli di inattivazione per il termine di sorgente che descrive la concentrazione dei microrganismi (Gyurek e Finch, 1998) solo i modelli di Hom e di Chick-Watson sono stati implementati nella pratica in codici CFD (Zhang et al., 2014). È stato dimostrato che il modello di Hom riesce a rappresentare più

accuratamente le cinetiche di inattivazione in quanto tiene conto della concentrazione iniziale di microrganismi (Haas e Karra, 1984a,b; Zhang, 2006). Tuttavia il modello di Chick-Watson è più diffuso nella modellazione CFD grazie alla sua maggiore semplicità (Huang et al., 2004; Bartrand, 2006; Bolaños et al., 2008; Wols et al., 2010a), infatti richiede la conoscenza di un solo parametro anziché due come il modello di Hom.

Capitolo 3: Materiali e metodi

Il presente capitolo è suddiviso nelle due parti che hanno costituito il lavoro di tesi: la prima di analisi sperimentale del reattore per valutarne l’aspetto idrodinamico e di processo; la seconda di studio modellistico attraverso un confronto tra un approccio reattoristico tradizionale basato su IDDF e un altro più avanzato con CFD.

3.1 Piano sperimentale

Sono state svolte prove sperimentali di misura di velocità, prove di tracciante e prove di decadimento di disinfettante con ipoclorito di sodio e acido peracetico su un reattore a scala pilota, che riproduce le vasche a setti tipiche della disinfezione.

3.1.1 Il caso di studio

Il reattore a scala pilota è una vasca a setti in PVC con cinque canali e quattro inversioni di flusso di cui è riportato uno schema quotato in Figura 3.1.

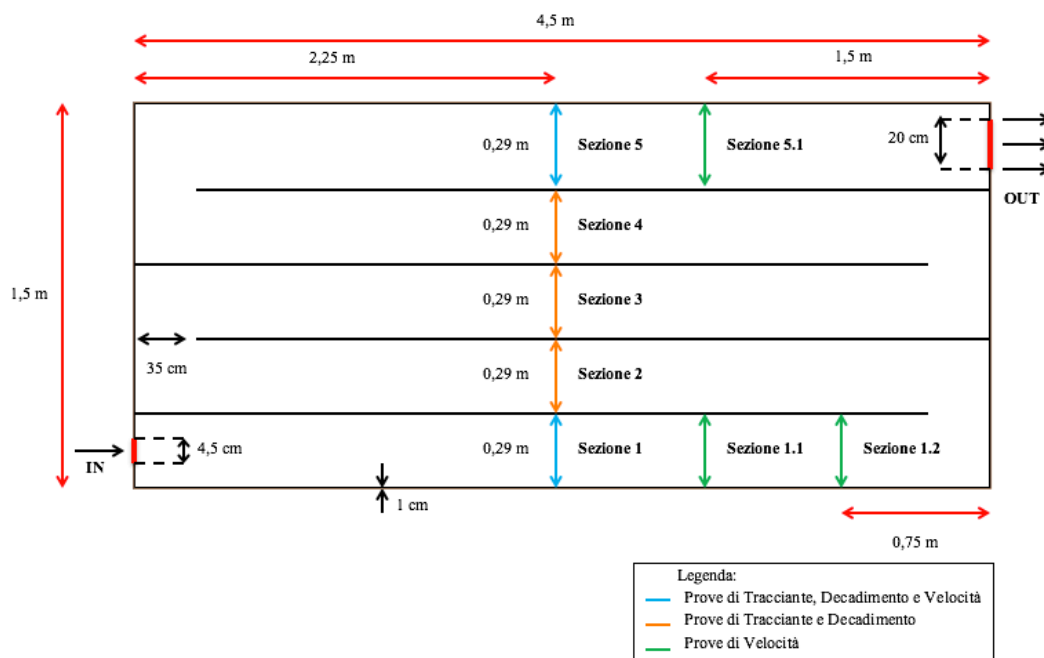


Figura 3.1 Schema della vasca pilota con indicazione delle sezioni in cui sono state svolte misure

In Figura 3.2 è mostrato lo schema della sezione trasversale dei canali e il punto di campionamento delle prove di tracciante e decadimento, mantenuto fisso grazie all'utilizzo di un campionario manuale realizzato appositamente per lo scopo.

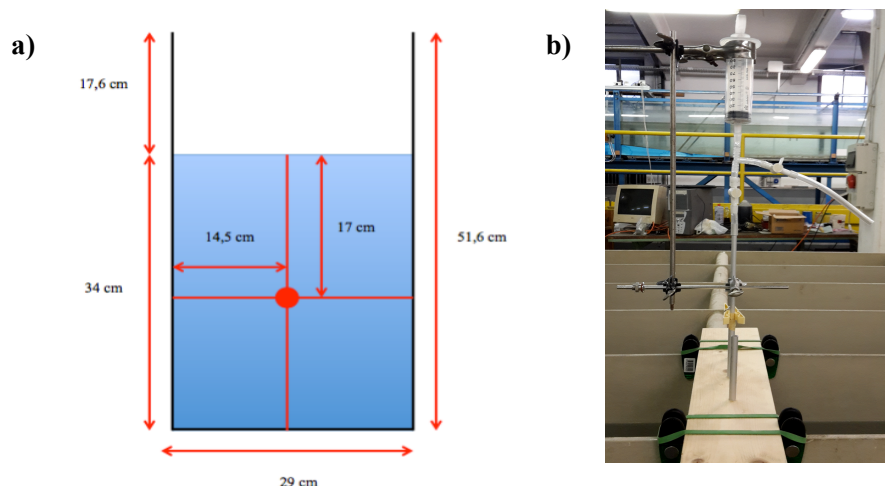


Figura 3.2 Schema e misure della sezione trasversale dei canali (a) e foto del campionatore manuale (b)

Il tracciante e il disinfettante sono stati iniettati utilizzando la pompa peristaltica Watson-Marlow 323S con testa 313D a 3 rulli collegata a un raccordo a tre vie, seguito da un miscelatore statico per assicurare una buona miscelazione tra le soluzioni iniettate e l’acqua di rete. L’assetto è mostrato in Figura 3.3.

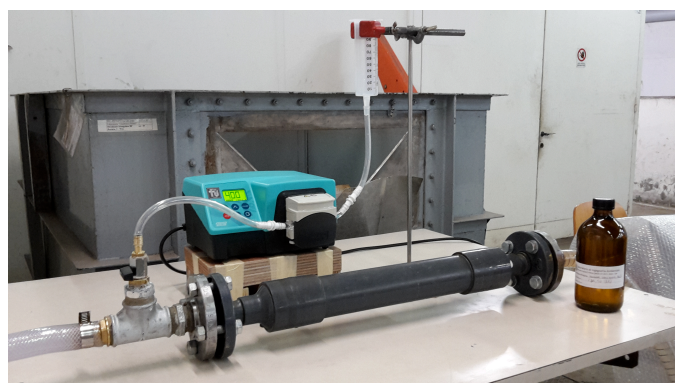


Figura 3.3 Assetto del sistema di iniezione del tracciante e dei disinfettanti

La portata in ingresso alla vasca entra attraverso un tubo circolare posto a 3 cm dal fondo del canale, mentre in uscita viene fatta defluire in una camera di scarico attraverso uno stramazzo Bazen regolabile in altezza.

In Tabella 3.1 sono indicati i parametri geometrici e quelli idraulici con cui è stato fatto funzionare il reattore durante le prove condotte.

Tabella 3.1 Parametri geometrici e idraulici di funzionamento del reattore: altezza del pelo libero h , larghezza dei canali l , area della sezione bagnata A , volume del reattore V , portata d’acqua Q , tempo di residenza teorico HRT, altezza dello stramazzo h_s , velocità media nei canali U_0 e numero di Reynolds Re

h [m]	l [m]	A [m ²]	V [m ³]	Q [L/s]	HRT [min]	h_s [m]	U_0 [m/s]	Re [-]
0,34	0,29	0,099	2,22	1,23	30	0,33	0,0125	5.067,27

Il numero di Reynolds è funzione del raggio idraulico R_h e sono stati calcolati con le espressioni:

$$Re = \frac{4 \cdot U_0 \cdot R_h}{\nu} \quad (3.1)$$

$$R_h = \frac{A}{P} \quad (3.2)$$

dove: P = perimetro bagnato [m];

ν = viscosità cinematica dell’acqua, pari a $1,003 \cdot 10^{-6}$ [m²/s].

3.1.2 Prove di velocità

Sono stati acquisiti profili di velocità orizzontali e verticali nelle sezioni del primo e dell’ultimo canale della vasca a setti mostrate in Figura 3.1, effettuando tre ripetizioni per ogni sezione. Per queste acquisizioni la vasca pilota è stata fatta funzionare in continuo con ricircolo dell’acqua, utilizzando una pompa centrifuga sommersa. I dati sono stati acquisiti con sonde Eco-Doppler (Ultrasonic Doppler Profiler, DOP2000) ultrasoniche posizionate sulle pareti laterali dei canali a metà dell’altezza d’acqua per l’acquisizione dei profili orizzontali, e parzialmente immerse in acqua a metà della larghezza dei canali e fissate sopra il pelo libero per l’acquisizione di quelli verticali. La Figura 3.4 mostra come tali sonde siano state fissate alle pareti dei canali o sopra il pelo libero con supporti in legno inclinati di 75 °.

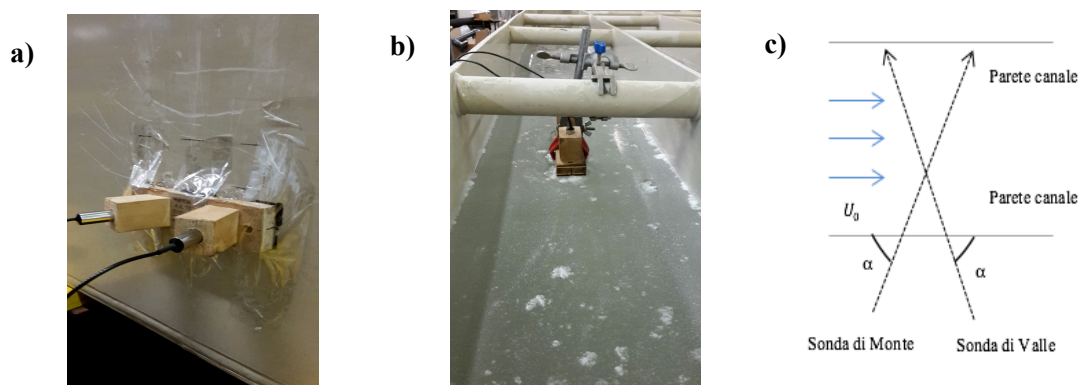


Figura 3.4 Posizionamento delle sonde Eco-Doppler per l’acquisizione dei profili orizzontali (a) e verticali (b) e schema esplicativo delle acquisizioni orizzontali con vista dall’alto del canale (c)

Il profilometro Eco-Doppler è uno strumento che consente di misurare il profilo di velocità di una corrente fluida lungo la direzione del raggio della sonda basandosi sull’effetto doppler, che permette di quantificare il cambiamento delle onde ultrasoniche emesse a una certa frequenza. Queste onde incontrando particelle in movimento nel fluido vengono riflesse verso la sonda, ma sono percepite con una frequenza differente rispetto a quella di emissione, in quanto provenienti da particelle

in movimento. Da questa modulazione di frequenza è possibile calcolare la componente di velocità istantanea del fluido in una serie di punti equidistanziati (gates) lungo la direzione del raggio di emissione della sonda. Nel presente caso di studio è stato necessario introdurre in vasca particelle plastiche in poliuretano non espanso di densità paragonabile a quella dell’acqua, così che si mantenessero in sospensione a formare una nuvola di particelle facilmente rilevabile dallo strumento anche alle basse velocità medie studiate, come mostrato in Figura 3.5.

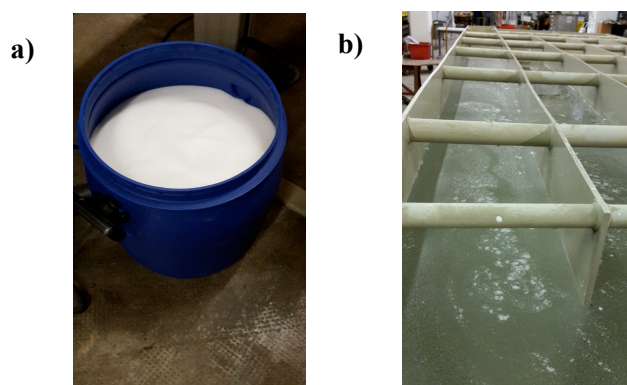


Figura 3.5 Foto delle particelle plastiche (a) e del loro utilizzo in vasca (b)

Si riportano in Tabella 3.2 i principali parametri utilizzati per il settaggio delle sonde.

Tabella 3.2 Valori dei parametri settati per la fase di acquisizione con le sonde Eco-Doppler

Pulse Repetition Frequency (PRF)	350 (mm) e 467 (μ s)
Emitting Power	High
Burst Length	4 cycles
Emitting Frequency	2,000 (MHz)
Resolution	2.000 (ns) e 1,5 (mm)
Sensitivity	Medium
Starting Depth	0,75 (mm)
Profiles to Record	2.0000
Emissions/Profile	128
Module Scale	1
Velocity Scale	4
Doppler Angle	75°
Sound Speed	1500 (m/s)

3.1.3 Prove di traccianti

Le prove di tracciante sono state svolte utilizzando 0,5 L di una soluzione salina di cloruro di sodio (NaCl) a 280 g/L, corrispondente a una massa totale di sale iniettata di 140,26 g. L’assetto del reattore ha previsto l’alimentazione in continuo con acqua di rete e l’iniezione impulsiva (circa 30 s) del tracciante prima dell’ingresso in vasca, impostando la pompa peristaltica alla velocità di 400 rpm corrispondente a 2 L/min, raccordata con un tubo in gomma di diametro interno pari a 7 mm al rubinetto d’ingresso del tre vie. La concentrazione di tracciante in vasca è stata monitorata su tutte le sezioni centrali dei canali, come mostrato in Figura 3.1. Per ognuna di queste, in corrispondenza del punto in Figura 3.2, sono stati prelevati campioni di circa 70 mL a intervalli di tempo di 30 secondi nei primi minuti di campionamento, e 1 minuto negli ultimi. Il numero di campioni per sezione è variato da 20 nella prima sezione a 48 nella quinta, sulla base di un’analisi teorica preliminare riguardo la distribuzione dei tempi di residenza nelle varie sezioni. Sono state eseguite tre ripetizioni della prova per ogni sezione di campionamento.

Il campionamento è avvenuto con il campionatore manuale in Figura 3.2 e con barattoli numerati in cui conservare i campioni prima della misura eseguita al termine di ogni prova, come mostrato in Figura 3.6.

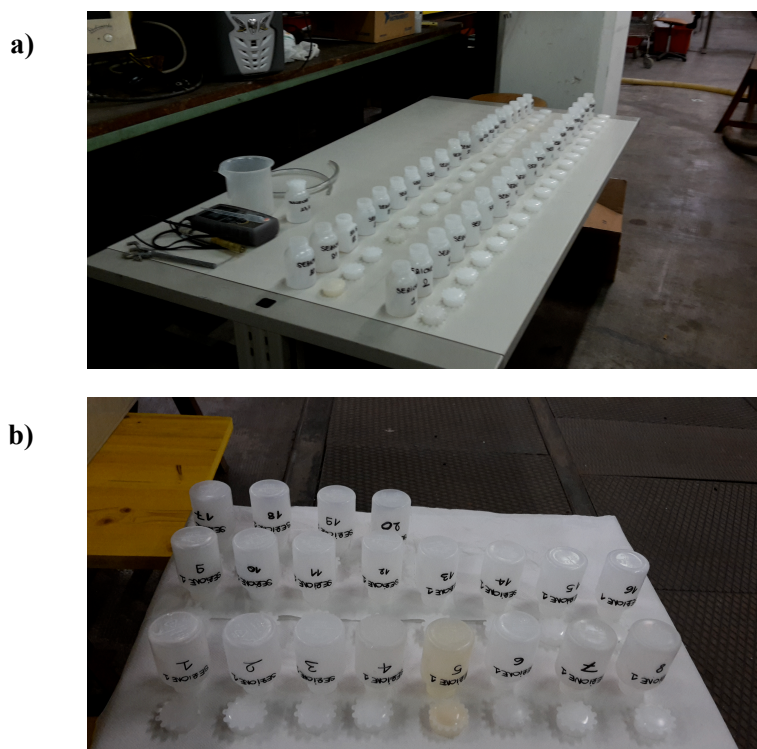


Figura 3.6 Foto dei contenitori per i campioni prelevati (a) e (b)

Per ogni campione prelevato è stata misurata la conducibilità con il conduttivimetro Eutech Cond 6+ (Figura 3.7), sottraendo a tali misure la conducibilità di fondo dell’acqua di rete misurata in vasca prima dell’inizio di ogni prova e variabile tra 730 e 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Per convertire tali misure in termini di concentrazioni in mg/L è stata utilizzata una curva di calibrazione ricavata in laboratorio con prove batch:

$$\text{Conducibilità} \left[\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right] = 2,0209 \cdot \text{Concentrazione} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] - 3,7697 \quad (3.3)$$

e una sua rappresentazione grafica è riportata in Figura 3.7.

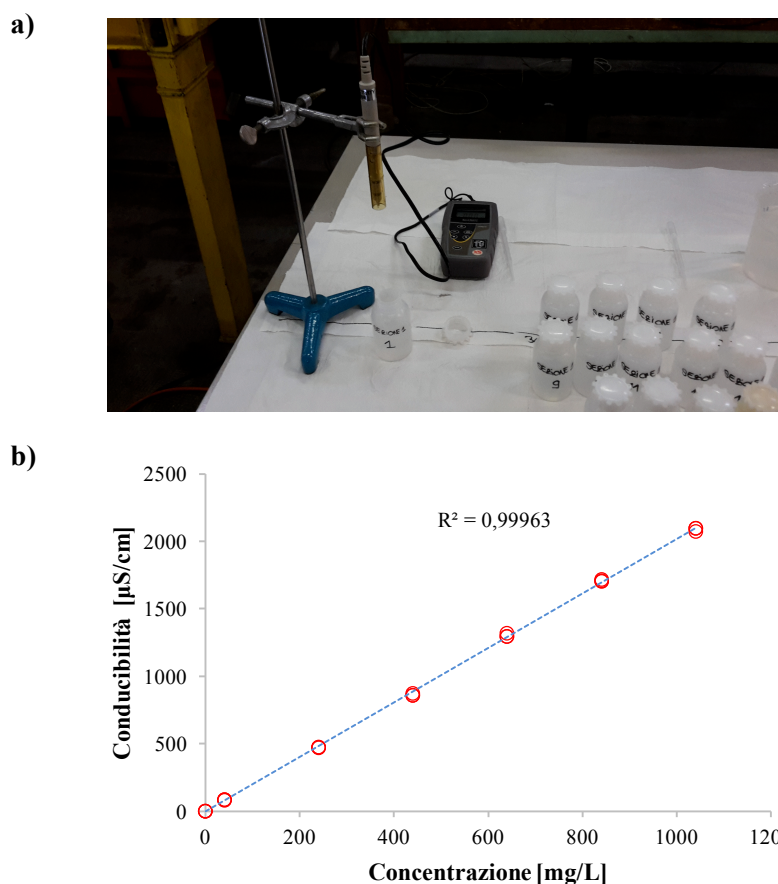


Figura 3.7 Foto di una misura con conduttivimetro (a) e retta di calibrazione conducibilità-concentrazione NaCl (b)

3.1.4 Prove di decadimento in batch

Le prove di decadimento in batch sono state svolte con una soluzione commerciale di ipoclorito di sodio (NaClO), fornito dall’azienda Rainoldi s.r.l, al 13,5 % in peso su volume ($\text{g Cl attivo}/100 \text{ mL}$ soluzione) di densità pari a 1,20 mg/mL e con una soluzione commerciale di acido peracetico (PAA), fornito dall’azienda Chimitex s.p.a, al 15,2 % in peso ($\text{g PAA}/\text{g}$ soluzione) di densità pari a 1,16 g/mL .

Le prove sono state eseguite a concentrazioni iniziali di 5 mg/L di ipoclorito di sodio in termini di cloro attivo e di 2 mg/L di acido peracetico, in un reattore batch da 1 L con acqua di rete. Il reattore batch è stato mantenuto in miscelazione continua per 60 minuti e sono stati effettuati campionamenti a intervalli di tempo di 2, 5, 15, 30, 60 minuti. Sono state eseguite tre ripetizioni per ogni prova.

3.1.5 Prove di decadimento nella vasca pilota

Le prove di decadimento di ipoclorito di sodio e acido peracetico nella vasca pilota sono state eseguite con lo stesso tipo di soluzioni commerciali utilizzate per le prove in batch. Il reattore pilota è stato alimentato in continuo con acqua di rete imponendo concentrazioni stazionarie note all’inizio della vasca. Entrambi i disinfettanti sono stati dosati in continuo per 2 h, impostando la pompa peristaltica alle velocità di 32 e 10 rpm corrispondenti a 2,913 e 0,902 mL/min raccordata con tubo in bioprene di diametro interno pari a 0,8 mm, per ottenere rispettivamente concentrazioni all’ingresso della vasca di 5 mg/L di cloro attivo 2 mg/L di acido peracetico.

Il decadimento lungo i canali è stato monitorato effettuando un campionamento per ognuna delle cinque sezioni centrali (Figura 3.1), corrispondenti a tempi di residenza teorici di 3, 9, 15, 21 e 27 minuti, dopo aver atteso un periodo pari ad almeno 30 minuti, cioè il tempo teorico necessario affinché le concentrazioni in tutta la vasca possano essere ritenute stazionarie. I campioni sono stati prelevati, in corrispondenza del punto in Figura 3.2 utilizzando il campionatore in Figura 3.2 e sono state eseguite tre ripetizioni per ogni prova (con NaClO e PAA) e per ogni sezione di campionamento.

3.1.6 Preparazione dei reagenti

➤ Soluzione Tampone

Si disciolgono in 300 mL di acqua deionizzata:

- 25 g di disodiofosfato dodecaidrato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);
- 23 g di diidrogenofosfato di potassio (KH_2PO_4);
- 0,4 g di acido etilendiamminotetraacetico (EDTA).

Si diluisce a 400 mL e si aggiusta il pH a 5,5 con acido solforico (H_2SO_4), poi si diluisce ancora fino a 500 mL.

➤ Catalasi Bovina

Si diluiscono 50 μL di catalasi bovina concentrata in 20 mL di acqua deionizzata.

➤ Ioduro di potassio

Si disciolgono 83,5 g di ioduro di potassio (KI) in 500 mL di acqua deionizzata per ottenere una soluzione a 167 g/L.

3.1.7 Misura del cloro libero e dell'acido peracetico residuo

Sono stati prelevati ad ogni campionamento 10 mL per le prove con ipoclorito di sodio e 20 mL per quelle con acido peracetico, da diluire in 100 mL, applicando quindi un fattore di diluizione pari rispettivamente a 10 e 5 per rientrare nell'intervallo di determinazione della retta di calibrazione. I campioni sono stati poi trasferiti in una beuta da 250 mL e misurati con le seguenti procedure:

- La misura del cloro libero residuo è stata condotta utilizzando il metodo colorimetrico DPD 4500-Cl G (APHA, 2012). Tale metodo prevede l'aggiunta al campione in miscelazione di 5 mL di soluzione tampone (pH 5,5) e di una dose del reattivo in polvere DPD (N,N-dietilparafenilendiammina) che viene ossidato a una specie chimica di colore rosa.
- La misura dell'acido peracetico ha fatto riferimento al metodo colorimetrico DPD 4500-Cl G per la misura del cloro totale (APHA, 2012). Il metodo prevede, previa eliminazione del perossido di idrogeno (H_2O_2) con 2 gocce di catalasi bovina, l'aggiunta al campione in miscelazione di 5 mL di soluzione tampone (pH 5,5), di 5 mL di soluzione di ioduro di potassio (KI) che viene ossidato a iodio dal peracetico e che a sua volta ossida il reattivo in polvere DPD.

Dopo aver mantenuto in miscelazione 15 secondi, per permettere al DPD di sciogliersi e reagire, è stata misurata l'assorbanza dei campioni in cuvette da 1 cm con lo spettrofotometro Hach-Lange DR 1900 (Figura 3.8) alla lunghezza d'onda di 515 nm per la misura del cloro libero residuo e di 530 nm per la misura del peracetico residuo.



Figura 3.8 Spettrofotometro e cuvetta utilizzati per le misure di assorbanza

Ai valori di assorbanza ottenuti è stato sottratto il valore di assorbanza corrispondente alla frazione di cloro presente in acqua di rete, misurato prima dell’inizio della prova con la medesima procedura usata per il cloro libero residuo e variabile tra 0,001 e 0,003 (cm^{-1}). I valori di assorbanza sono stati poi convertiti in concentrazione di cloro libero e di acido peracetico attraverso le rette di calibrazione assorbanza-concentrazione ricavate preliminarmente e rappresentate in Figura 3.9:

$$\text{Assorbanza [-]} = 0,1485 \cdot \text{Concentrazione Cl libero} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] + 0,0136 \quad (3.4)$$

$$\text{Assorbanza [-]} = 0,1261 \cdot \text{Concentrazione PAA} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] + 0,0196 \quad (3.5)$$

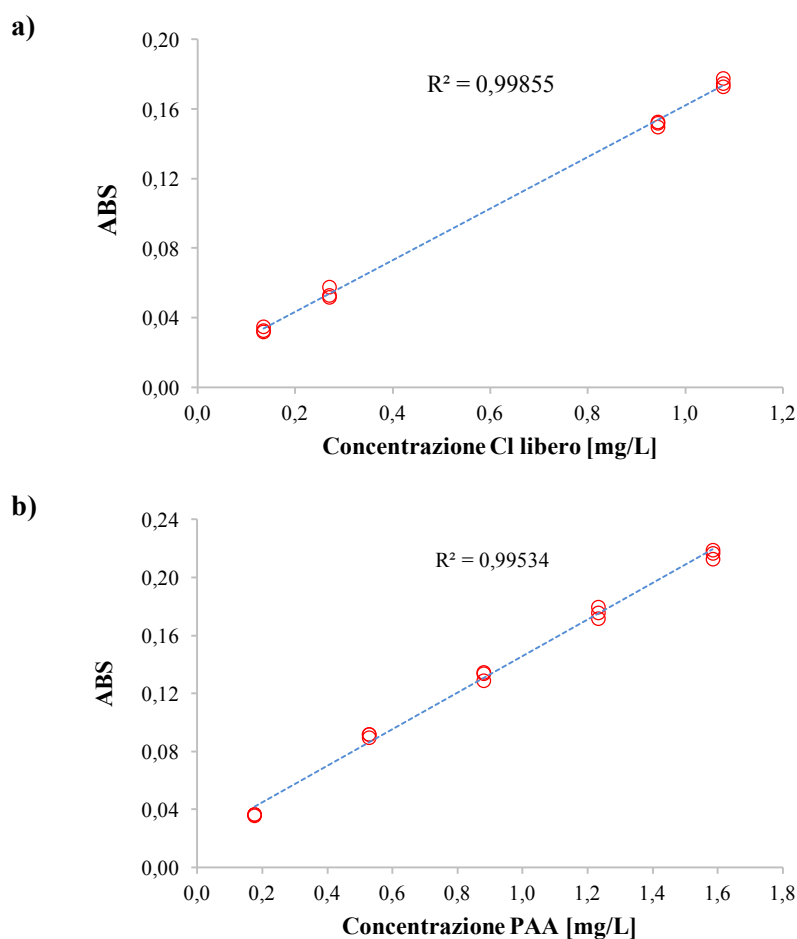


Figura 3.9 Rette di calibrazione assorbanza-concentrazione di Cl libero (a) e PAA (b)

La retta di calibrazione del Cl libero è stata costruita con quattro punti di misura, mentre quella del PAA con cinque punti di misura e per ogni punto sono state eseguite tre ripetizioni.

3.2 Elaborazione modellistica

Nei seguenti paragrafi sono descritte le procedure di implementazione del modello reattoristico classico (IDDF) e di quello computazionale (CFD).

3.2.1 Modellistica classica (IDDF)

Sono stati sviluppati modelli per valutare l’idrodinamica, il decadimento e l’inattivazione batterica nel reattore pilota, utilizzando i seguenti software: il risolutore di EXCEL (Microsoft Office), MATLAB (MathWorks).

➤ **Modello idrodinamico: DFM e TIS**

La valutazione idrodinamica del reattore pilota è stata eseguita con un modello sviluppato in Matlab. Il modello prevede l’inserimento dei parametri geometrici e idraulici principali e dei risultati sperimentali delle prove di tracciante. Da questi ingressi, il modello fornisce come risultato la curva di distribuzione dei tempi di residenza calcolata sui dati sperimentali e le curve RTD per i modelli DFM e TIS, ottimizzate sui dati con il metodo di regressione ai minimi quadrati. Le formule utilizzate per il calcolo dei risultati della caratterizzazione idraulica fanno riferimento a quelle già esplicitate nel paragrafo 2.3.1. I dati da inserire in ingresso al modello e i principali risultati in uscita sono riassunti in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 Dati da inserire in ingresso al modello di caratterizzazione idraulica e risultati forniti

Dati di input al modello						
Tubo	Portata Q	Lunghezza L [m]		Diametro D	Tempo	Concentrazione
	[m ³ /min]			[m]		
Canale aperto	Portata Q	Lunghezza	Larghezza	Altezza h [m]		
	[m ³ /min]	L [m]	l [m]			
Dati di output del modello						
Parametri geometrici e idraulici			Caratterizzazione idrodinamica			
Area sezione trasversale A [m ²]			RTD modello DFM	RTD modello TIS		
Perimetro bagnato P [m]			- d, D	- n		
Volume reattore V [m ³]			- t _{medio} [min]	- t _{medio} [min]		
Velocità media U ₀ [m]			- θ	- θ		
Tempo di residenza teorico HRT [min]			- E(θ)	- E(θ)		
Raggio idraulico R _h [m]			- E(θ) _{DFM}	- E(θ) _{TIS}		
Numero Reynolds Re [-]			- α [%]	- α [%]		
			- R ² e SSE	- R ² e SSE		

La percentuale di zona morta all’interno del reattore è stata ricavata con la seguente formula:

$$\alpha = 1 - \frac{Q}{V} \cdot t_{medio} \quad (3.6)$$

Al fine di ottimizzare l’adattamento dei modelli DFM e TIS ai dati sperimentali, i parametri lasciati liberi di variare durante le iterazioni di ricerca della soluzione migliore sono stati due per ogni modello anziché solo uno (la dispersione assiale d o il numero di CSTR in serie n), come avviene solitamente in questo tipo di analisi. È stata cioè introdotta come variabile parametrica di ottimizzazione anche il t_{medio} per entrambi i modelli.

La bontà di adattamento del modello ai dati sperimentali è stata valutata con il coefficiente di determinazione R^2 variabile tra 0 e 1:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE \text{ (Explained Sum of Square)}}{SST \text{ (Total Sum of Square)}} = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.7)$$

➤ **Modello idrodinamico: convoluzione di CSTR e DFM**

È stato implementato in EXCEL un altro modello idrodinamico, assumendo che il reattore si comporti in parte come un reattore completamente miscelato CSTR e in parte come un plug flow con dispersione DFM, come mostrato in Figura 3.10.

È stato quindi risolto un integrale di convoluzione tra i due modelli CSTR e DFM:

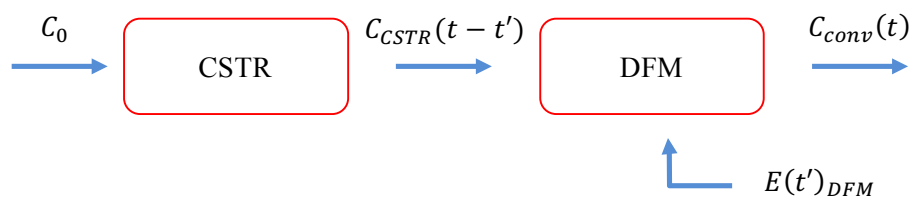


Figura 3.10 Schema di implementazione dell’integrale di convoluzione

$$C_{conv}(t) = \int_0^t C_{CSTR}(t - t') \cdot E(t')_{DFM} \cdot dt' \quad (3.8)$$

dove $C_{conv}(t)$ = concentrazione risultante dalla convoluzione dei due modelli;

$C_{CSTR}(t - t')$ = concentrazione in uscita dal volume di CSTR e in ingresso al volume di DFM;

$E(t')_{DFM}$ = curva RTD per il volume di plug flow con dispersione.

La concentrazione in uscita dal volume di CSTR e in ingresso al volume di DFM è stata calcolata secondo la formula:

$$C_{CSTR}(t) = C_0 \cdot e^{-\frac{t}{HRT_{CSTR}}} \quad (3.9)$$

$$C_0 = \frac{M}{V_{CSTR}} \quad (3.10)$$

dove C_0 = concentrazione iniziale di tracciante pari a 140,26 [mg/L];

HRT_{CSTR} = tempo di residenza del volume di CSTR [min];

M = massa di tracciante immessa [mg];

V_{CSTR} = volume di CSTR [L].

La RTD del volume di plug flow con dispersione è stata calcolata con le equazioni (2.16) e (2.17)

L'adattamento della curva $C_{conv}(t)$ ai dati sperimentali è stata condotta con il metodo dei minimi quadrati, introducendo come variabili di ottimizzazione V_{CSTR} , V_{DFM} e d . La bontà del modello è stata valutata con il coefficiente di determinazione R^2 . La percentuale di zona morta è stata calcolata con l'equazione (3.6).

➤ **Modello di decadimento e inattivazione**

L'implementazione dei risultati idrodinamici nella modellazione del processo di disinfezione (decadimento del disinfettante e inattivazione batterica) è stata condotta seguendo i passaggi previsti dai moduli IDDF, descritti nei paragrafi 2.3.2 e 2.3.3

Di seguito è presentato il modello di Hom utilizzato per la simulazione del processo di disinfezione. La formulazione base è stata integrata in un modello unificato che include la cinetica di decadimento del disinfettante, modellata in questo caso con una cinetica di Haas-Finch. Includendo la cinetica di Haas-Finch (2.21) in quella di Hom (2.26) si ottiene la soluzione gamma incompleta del modello di Hom (Haas e Joffe, 1994):

$$\frac{dN}{dt} = -m \cdot k_H \cdot [(C_0 - OD) \cdot e^{-k \cdot t}]^n \cdot t^{m-1} \cdot N \quad (3.11)$$

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = -m \cdot k_H \cdot (C_0 - OD)^n \cdot \int_0^t (e^{-k \cdot t})^n \cdot t^{m-1} dt \quad (3.12)$$

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -k_H \cdot (C_0 - OD)^n \cdot t^m \cdot \left(\frac{1 - e^{-\frac{k \cdot t \cdot n}{m}}}{\frac{k \cdot t \cdot n}{m}}\right)^m \quad (3.13)$$

3.2.2 Modellistica computazionale (CFD)

Sono state condotte simulazioni CFD con il software ANSYS Fluent per le quattro fasi fondamentali del processo di disinfezione.

La griglia di calcolo utilizzata (mesh) per implementare le simulazioni fluidodinamiche, di trasporto e chimiche è stata tratta da Clerici (2015): 1.232.140 elementi, con una dimensione caratteristica di 10 mm nel primo canale e 15 mm nel resto del dominio. Anche la griglia di calcolo per simulare il tubo di ingresso in vasca, di dimensione caratteristica 3 mm, è stata tratta da Clerici (2015).

➤ Simulazioni Fluidodinamiche

Le simulazioni fluidodinamiche sono state risolte assumendo che le velocità non cambino nel tempo e quindi allo stato stazionario. Sono state fatte delle assunzioni preliminari semplificative:

- l’acqua è un fluido incomprimibile;
- l’effetto del campo gravitazionale è trascurabile;
- la temperatura è costante.

Le equazioni di governo del flusso descritte nel capitolo 2.4.1 sono state risolte con un approccio RANS utilizzando due modelli turbolenti: k- ϵ standard e k- ϵ RNG.

È stato poi necessario fissare le condizioni al contorno sui quattro confini del dominio: il tubo di ingresso, lo stramazzo in uscita, le pareti solide e il pelo libero. Le condizioni al contorno fissano i valori del flusso ai confini fisici del dominio:

- al flusso di ingresso non si è ritenuto necessario applicare un profilo completamente sviluppato come condizione al contorno, ma è stata semplicemente imposta una velocità media nel tubo di ingresso $U_0 = 0,7734$ [m/s];
- per lo stramazzo in uscita è stata fissata come condizione al contorno la pressione $P = 0$ [Pa];
- alle pareti solide sono state testate due condizioni al contorno, previa assegnazione della condizione no-slip: *standard wall function* e *enhanced wall function* per modellare la velocità media e le quantità turbolente nelle celle adiacenti alle pareti solide;
- al pelo libero, semplificato a una superficie rigida, è stato applicato come condizione al contorno un piano di simmetria, che assume velocità normale nulla (nessun flusso) e gradiente normale nullo (nessuna diffusione) per tutte le variabili.

➤ Simulazione di trasporto

Per calcolare la concentrazione di tracciante nella simulazione di trasporto è stato utilizzato un approccio Euleriano, ipotizzando la soluzione tracciante inerte e risolvendo un’equazione di avvezione-diffusione in stato transitorio, come descritta nel capitolo 2.4.2. L’equazione di trasporto è stata risolta utilizzando l’approccio di “flusso bloccato” per l’implementazione del campo di velocità.

I coefficienti di diffusione molecolare e turbolenta sono stati utilizzati nelle seguenti forme:

$$\Gamma_m = \rho \cdot D_m \quad (3.14)$$

$$\Gamma_T = \frac{\mu_T}{Sc} \quad (3.15)$$

dove Γ_m = coefficiente di diffusione molecolare [kg/(m·s)];

Γ_T = coefficiente di diffusione turbolenta [kg/(m·s)];

ρ = densità dell’acqua [kg/m³];

D_m = diffusività molecolare [m²/s].

La diffusione turbolenta dipende dalla viscosità turbolenta μ_T [kg/m·s]:

$$\mu_T = \rho \cdot \nu_T = \rho \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.16)$$

dove ν_T = viscosità turbolenta [m²/s];

C_μ = costante;

k = energia cinetica turbolenta [m²/s²];

ε = rateo di dissipazione dell’energia cinetica turbolenta [m²/s³].

Il numero di Schmidt è stato assunto costante, isotropico e sono stati testati diversi valori, mentre la diffusività molecolare si assesta di solito intorno a valori piuttosto bassi. I valori delle costanti ed i numeri di Schmidt testati sono riportati in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 Valori delle costanti e numeri di Schmidt testati nelle simulazioni di trasporto

C_μ [-]	D_m [m ² /s]	Sc [-]			
0,09	10 ⁻¹⁰	1	5	10	15

La concentrazione di tracciante iniziale è stata fissata a zero in tutto il dominio. Una distribuzione di concentrazione uniforme è stata poi imposta nella sezione di ingresso ed è stata mantenuta costante durante il tempo di rilascio impulsivo del tracciante Δt , secondo la formula:

$$C_0 = \frac{M}{Q \cdot \Delta t} \quad (3.17)$$

dove C_0 = concentrazione in ingresso [kg/m^3];

M = massa di tracciante rilasciato [kg];

Q = portata [m^3/s];

Δt = durata dell'iniezione impulsiva, pari a 30 [s].

Dopo il periodo impulsivo di iniezione, la concentrazione in ingresso è stata riazzerata per il restante tempo di simulazione.

➤ **Simulazione del decadimento di disinfettante e dell'inattivazione batterica**

Le simulazioni del decadimento del disinfettante e dell'inattivazione batterica sono state sviluppate con un approccio Euleriano (paragrafi 2.4.3 e 2.4.4) e risolte in condizioni di stato stazionario.

Il numero di Schmidt che meglio si adattava ai dati sperimentali delle prove di tracciante è stato utilizzato per implementare le simulazioni chimiche.

Sono state verificate le seguenti cinetiche per la simulazione del processo di disinfezione:

- la cinetica di Haas-Finch (2.21) e di primo ordine (2.20) per il decadimento del disinfettante;
- la cinetica di Hom (2.26) per l'inattivazione batterica.

Capitolo 4: Risultati e discussione

4.1 Analisi sperimentali

Nei paragrafi seguenti sono presentati i risultati delle prove di velocità, di tracciante e di decadimento e le relative elaborazioni.

4.1.1 Prove di velocità

I dati di velocità acquisiti con le sonde ultrasoniche sono stati elaborati sia combinando le misure delle due sonde, sia analizzando le sonde singolarmente, in modo da valutare l’affidabilità di misura. Da questa analisi è emerso che le misure eseguite con la sonda di monte risultano più affidabili rispetto a quelle con la sonda di valle, che ha presentato probabilmente problemi di funzionamento durante l’acquisizione. Perciò, solo le misure ottenute dalla sonda di monte sono state utilizzate per la validazione del modello fluidodinamico (paragrafo 4.2.1). I dati grezzi sono stati elaborati per calcolare la componente di velocità nella direzione longitudinale di avanzamento del flusso con la formula trigonometrica:

$$v_x = \frac{v}{\cos(\alpha)} \quad (4.1)$$

dove v_x = proiezione della velocità acquisita nella direzione del raggio della sonda sulla direzione di flusso ipotizzata;

v = velocità istantanea misurata nella direzione del raggio della sonda;

α = angolo di inclinazione della sonda.

Uno schema di quanto esposto è mostrato in Figura 4.1.

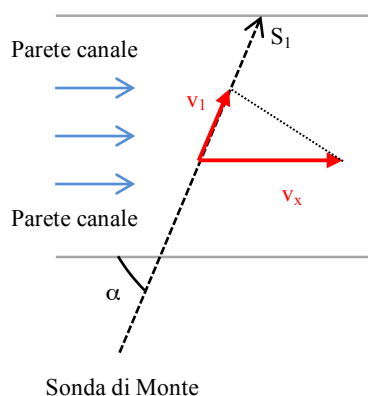


Figura 4.1 Schema delle modalità di acquisizione ed elaborazione dei dati con vista dall’alto del canale

Inoltre, date le modalità di acquisizione descritte nel paragrafo 3.1.2 i profili di velocità sono risultati soggetti a una certa incertezza in termini di variazione dell’angolo di

inclinazione delle sonde, in quanto non è stato possibile mantenere in bolla i supporti in legno delle sonde. Nelle elaborazioni si è quindi tenuto conto di questo fattore calcolando la velocità v_x a diversi angoli di inclinazione: 74° , 75° e 76° . In tal modo è stato possibile valutare il peso di questa variabile sui risultati delle prove.

Infine, i dati ottenuti in prossimità delle prime due sezioni di acquisizione nel primo canale (Figura 3.1) hanno risentito di un grande variabilità, probabilmente dovuta all’effetto di turbolenza creato dal getto di ingresso in vasca. Data la scarsa affidabilità di tali misure si è quindi ritenuto opportuno escludere queste sezioni dalla fase di validazione del modello fluidodinamico. In Figura 4.2 sono riportati i profili di velocità sperimentali orizzontali e verticali espressi come media delle tre acquisizioni eseguite sulle sezioni utilizzate per la validazione del modello fluidodinamico (sezioni 1.2, 5, 5.1 in Figura 3.1) e per i tre angoli di inclinazione valutati.

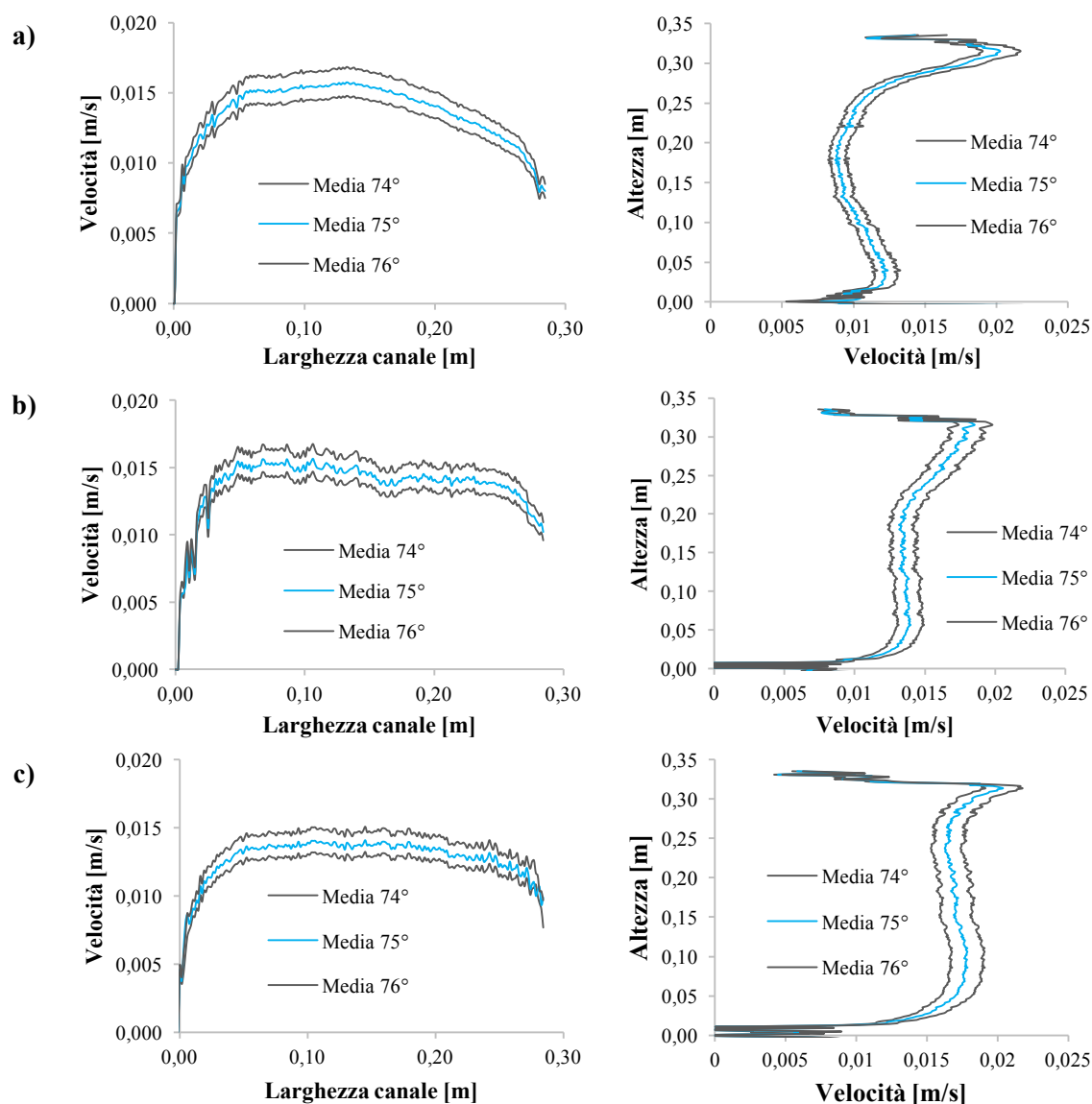


Figura 4.2 Profili di velocità sperimentali orizzontali e verticali per le sezioni 1.2 (a), 5 (b), 5.1 (c) di

Figura 3.1

4.1.2 Prove di tracciante

Il tracciante da utilizzare è stato scelto sulla base di alcuni parametri che devono essere considerati in questo tipo di studi. Un buon tracciante dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

- non influenza l’idrodinamica del reattore, quindi la sua densità deve essere paragonabile a quella del flusso in ingresso al reattore;
- è conservativo, quindi non reagisce, non cambia fase, né adsorbe sulle pareti del reattore;
- si maneggia facilmente ed è dosabile in un periodo di tempo breve, come un impulso;
- è misurabile facilmente nel flusso in uscita;
- non è normalmente presente nel flusso in uscita dal reattore;
- ha un costo contenuto.

Il calcolo della quantità di sale (NaCl) da dosare si è basato sull’assunzione di voler misurare nella quinta e ultima sezione del reattore una conducibilità massima pari almeno a 1225 $\mu\text{S/cm}$, molto superiore a quella di fondo dell’acqua di rete e corrispondente alla concentrazione di 236,41 mg/L di sale. La concentrazione di picco è stata ricavata con la retta di calibrazione mostrata in Figura 3.7, sottraendole il valore medio di conducibilità di fondo dell’acqua (750 $\mu\text{S/cm}$).

Si è quindi calcolata la curva teorica RTD nell’ultima sezione, assumendo che il tempo medio di residenza fosse pari a quello teorico HRT e applicando la formula del modello DFM (2.16), inserendo come valore del numero di dispersione d (0,007) quello ricavato dalla formula :

$$d = \frac{D}{v \cdot L} \quad (4.2)$$

dove v = velocità media del flusso, pari a 0,0125 [m/s]; L = lunghezza del canale, pari a 20,25 [m] per la quinta sezione; il coefficiente di dispersione D , pari a 0,0018 m^2/s , è stato calcolato attraverso la seguente formulazione empirica per un canale aperto (MWH, 2012):

$$D = 1,01 \cdot v \cdot Re^{0,875} \quad (4.3)$$

dove ν = viscosità cinematica dell’acqua, pari a $1,003 \cdot 10^{-6}$ [m^2/s]; Re = numero di Reynolds pari a 5.067 calcolato con la formula (3.1), dove il raggio idraulico R_h è pari a 0,10 [m], la velocità media nei canali U_0 è pari a 0,0125 [m/s] e la viscosità cinematica ν è sempre pari a $1,003 \cdot 10^{-6}$ [m^2/s].

È stato dunque utilizzato il risolutore di EXCEL per creare una curva teorica di distribuzione delle concentrazioni nella quinta sezione, imponendo la concentrazione di picco desiderata. Dall’integrale nel tempo di tale curva moltiplicato per la portata in ingresso ($Q = 1,23 \text{ L/s}$) è stata ricavata la massa di sale necessaria da dosare in vasca, pari a 140,26 g.

Si riportano in Figura 4.3 le medie delle curve RTD sperimentali ottenute nelle sezioni di campionamento (Figura 3.1) con le relative barre di errore

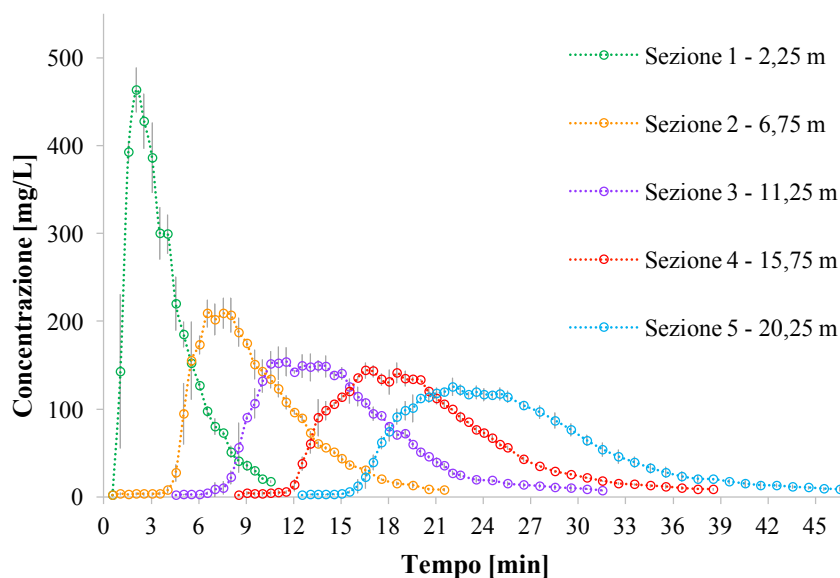


Figura 4.3 Media delle curve di concentrazione di tracciante con relative barre di errore per tutte le sezioni di misura

Si osserva come nella prima sezione la curva cresca molto velocemente nei primi minuti di campionamento, probabilmente influenzata dalla presenza del getto di ingresso che imprime una maggiore velocità al flusso. Infatti già dalla seconda sezione si può notare una crescita più graduale della concentrazione di tracciante e una concentrazione di picco più bassa. La quinta sezione è quella che presenta il tratto ascendente più lento, ma anche il tratto discendente più allungato. Infatti si nota come all’aumentare della distanza dalla sezione di ingresso (proporzionale al tempo) le curve crescano più lentamente e i picchi di concentrazione diminuiscano, assumendo il tipico andamento a campana asimmetrica caratterizzato da una coda di concentrazione sempre più marcata. Questo è sintomo della presenza di zone morte, poco miscelate con il resto del volume, dove il tracciante viene temporaneamente immagazzinato per essere successivamente rilasciato.

In Tabella 4.1 sono riportati, per le diverse sezioni e le rispettive ripetizioni, i fattori di recupero, calcolati come rapporto tra la massa in uscita M_{OUT} e quella in ingresso M_{IN} , dove M_{OUT} è data da:

$$M_{OUT} = Q \cdot \frac{C(t_{i+1}) + C(t_i)}{2} \cdot (t_{i+1} - t_i) \quad (4.4)$$

Tabella 4.1 Fattori di recupero della massa di tracciante calcolati sulle 5 sezioni per ogni ripetizione

	Sezione 1	Sezione 2	Sezione 3	Sezione 4	Sezione 5
1° Prova	0,926	0,794	0,863	0,883	0,895
2° Prova	0,879	0,794	0,835	0,872	0,965
3° Prova	0,989	0,809	0,821	0,909	0,953
Media	0,931	0,799	0,839	0,888	0,938

Un’ulteriore conferma della presenza di zone morte, è data dal fatto che la media dei fattori di recupero aumenta all’aumentare della distanza e raggiunge il massimo proprio in corrispondenza dell’ultima sezione. Tuttavia questa osservazione non è valida per i risultati della prima sezione. Il motivo può risiedere nel fatto che in quel punto i dati risentono fortemente dell’effetto del getto di ingresso, che porta allo sviluppo di turbolenza ed elevate velocità nel primo canale. Dunque, in questo caso il tracciante viene velocemente portato in prossimità della prima sezione di campionamento, senza possibilità di essere immagazzinato nelle zone di volume morto del reattore.

4.1.3 Prove di decadimento

Le prove di decadimento in batch e in vasca sono state eseguite sia con ipoclorito di sodio che con acido peracetico, in modo da poterne confrontare le prestazioni, considerando che l'acido peracetico è ritenuto un valido sostituto dei cloro-derivati.

Le prove di decadimento con ipoclorito di sodio sono state condotte assumendo che il cloro fosse presente solo in forma di Cl libero, in quanto la presenza di azoto ammoniacale in acqua di rete può essere ritenuta trascurabile, quindi non tale da portare alla formazione di cloro combinato sotto forma di clorammine. A conferma di ciò sono state condotte delle misure preliminari per verificare che la misura del cloro libero in acqua di rete corrispondesse a quella del cloro totale.

In questo paragrafo sono presentati solo i risultati delle prove batch, mentre i risultati delle prove in vasca sono descritti nel paragrafo 4.2.3 assieme al confronto con le simulazioni modellistiche.

Le tre ripetizioni delle prove di decadimento in batch sono state elaborate per ottenere una stima dei parametri delle cinetiche di decadimento, da utilizzare per verificare l'adattamento dei diversi approcci modellistici ai dati sperimentali ottenuti nel reattore pilota. Sono stati valutati e confrontati i modelli cinetici di primo ordine e di Haas-Finch, descritti rispettivamente dalle equazioni (2.20) e (2.21), e il modello del primo ordine in parallelo espresso dalla seguente formulazione:

$$\begin{cases} C(t) = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} & \text{per } t < 5 \\ C(t) = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot 5} \cdot e^{-k_2 \cdot (t-5)} & \text{per } t > 5 \end{cases} \quad (4.5)$$

dove k_1 = costante cinetica di decadimento per le reazioni più veloci [min^{-1}];

k_2 = costante cinetica di decadimento per le reazioni più lente [min^{-1}].

In Figura 4.4 sono mostrati i grafici del decadimento di Cl libero e PAA nelle prove batch, mentre in Tabella 4.2 sono riportati i parametri stimati per tre cinetiche valutate, con i rispettivi valori del coefficiente di determinazione.

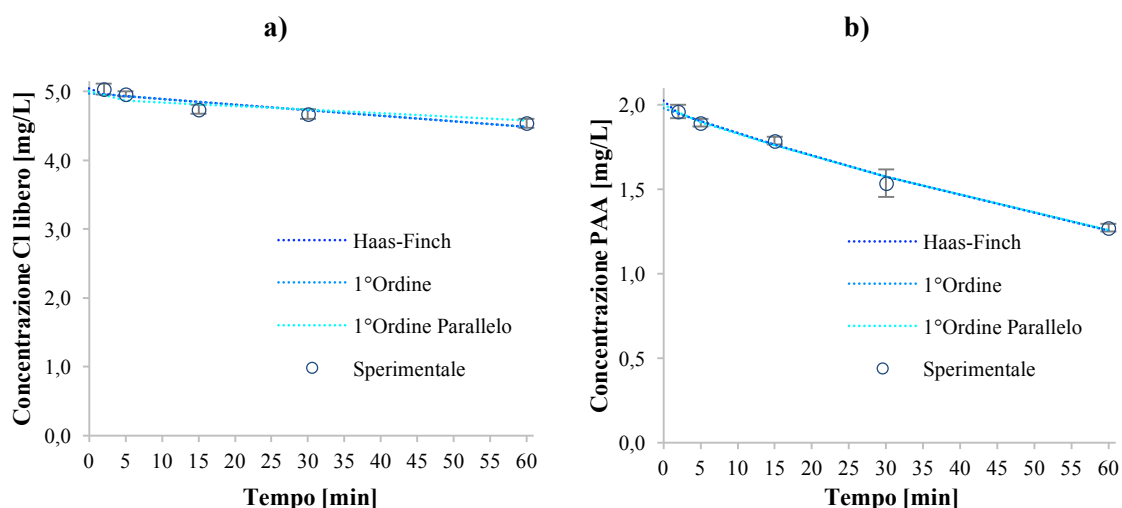


Figura 4.4 Dati medi sperimentali delle prove di decadimento in batch con relative barre d’errore per ipoclorito di sodio (a) e acido peracetico (b) e rispettive cinetiche di decadimento stimate

Tabella 4.2 Parametri delle cinetiche di Haas-Finch, primo ordine e primo ordine in parallelo stimati per Cl libero e PAA in prove batch

Cl libero				PAA			
Primo Ordine				Primo Ordine			
C_0 [mg/L]	k [min^{-1}]	R^2		C_0 [mg/L]	k [min^{-1}]	R^2	
4,971	0,0017	0,7943		1,977	0,0076	0,9721	
Haas-Finch				Haas-Finch			
C_0 [mg/L]	OD [mg/L]	k' [min^{-1}]	R^2	C_0 [mg/L]	OD [mg/L]	k' [min^{-1}]	R^2
5,041	0,0699	0,0017	0,7943	2,025	0,0479	0,0076	0,9721
Primo Ordine in Parallelo				Primo Ordine in Parallelo			
k_1 [min^{-1}]	k_2 [min^{-1}]	R^2		k_1 [min^{-1}]	k_2 [min^{-1}]	R^2	
0,0054	0,0011	0,6088		0,0107	0,0075	0,9727	

Osservando qualitativamente i due grafici, si nota come la concentrazione di Cl libero si stabilizzi intorno a un valore quasi costante dopo i primi 15 minuti di prova, mentre il decadimento del PAA è graduale nel tempo e più marcato rispetto a quello del Cl libero. Infatti il decadimento percentuale, rispetto al valore di concentrazione iniziale, è pari in media al 9,2 % per il Cl libero e al 36,4 % per il PAA.

Le tre cinetiche di decadimento studiate non mostrano significative differenze di adattamento ai dati sperimentali. Infatti si può osservare che la costante di decadimento k , k' e k_2 stimata per le tre cinetiche per i due disinfettanti non cambia

significativamente, e per la cinetica di primo ordine e quella di Haas-Finch risulta la stessa. La differenza trascurabile fra le tre cinetiche è dovuta probabilmente al fatto che il decadimento in acqua di rete non comprende fenomeni ossidativi importanti.

Per quanto riguarda il decadimento nel lungo periodo dei disinfettanti, a conferma di quanto osservato qualitativamente in Figura 4.4, il cloro presenta una costante cinetica di decadimento sempre inferiore rispetto al PAA. Inoltre i parametri ossidativi stimati con la cinetica di Haas-Finch mostrano che il cloro è caratterizzato da un consumo ossidativo leggermente superiore rispetto al PAA. Tuttavia risulta difficile fare delle valutazioni di confronto fra i disinfettanti su tale parametro, proprio per il fatto che il consumo ossidativo in acqua di rete può essere ritenuto trascurabile.

Nonostante le piccole differenze di adattamento delle tre cinetiche ai dati sperimentali, si è deciso di utilizzare i parametri stimati con la cinetica di Haas-Finch per implementare le successive fasi di modellazione e validazione del decadimento in vasca, in quanto è l’unica che tiene conto del fenomeno di ossidazione iniziale, anche se minimo.

4.2 Modellazione e confronto degli approcci IDDF e CFD

Nei paragrafi che seguono sono presentati e confrontati i diversi approcci modellistici utilizzati per descrivere il comportamento e le prestazioni del reattore pilota di disinfezione.

4.2.1 Modellazione fluidodinamica

In questo paragrafo sono presentate le simulazioni ottenute con diversi modelli di turbolenza e i profili di velocità sperimentali utilizzati per validare le previsioni del modello fluidodinamico, nonché l’identificazione del modello che meglio descrive il comportamento del reattore.

Sono stati testati due differenti modelli di turbolenza, ognuno implementato con due condizioni al contorno per le pareti (paragrafo 3.2.2). In Figura 4.6 sono mostrati i profili di velocità orizzontali simulati per le sezioni di validazione del modello fluidodinamico (sezioni 1.2, 5, 5.1 in Figura 3.1) assieme alle medie di quelli sperimentali, elaborate con tre angoli di inclinazione (74° , 75° , 76°). Inoltre per il profilo medio calcolato con l’angolo di inclinazione teorico delle sonde (75°) sono riportate anche le rispettive barre di errore. La lunghezza 0 m corrisponde al punto di posizionamento della sonda sulla parete esterna del canale, mentre 0,29 m corrisponde alla parete solida interna del canale. In Figura 4.7 sono invece presentati i profili di velocità verticali simulati a confronto con i profili sperimentali acquisiti in vasca ed elaborati con le medesime modalità di quelli orizzontali. In questo caso l’altezza 0 m corrisponde al fondo del canale mentre 0,34 m corrisponde alla superficie libera dell’acqua, in prossimità della quale è stata posizionata la sonda. In Figura 4.5 è riportato uno schema descrittivo di quanto esposto.

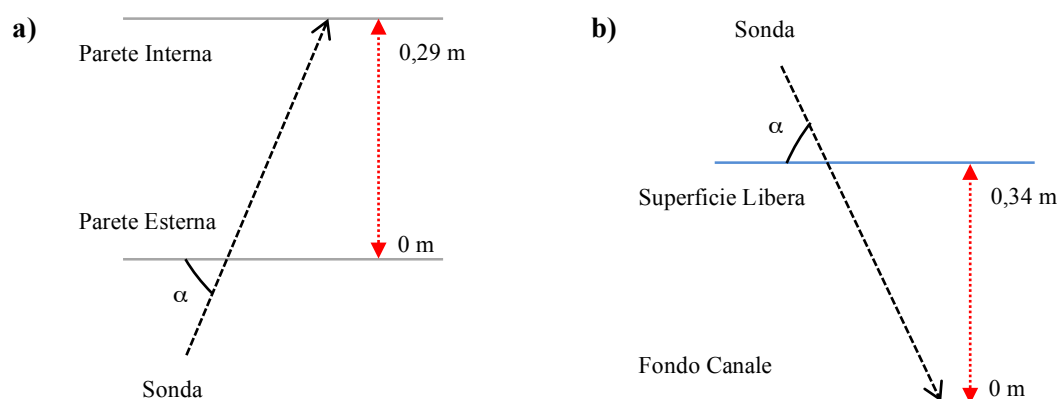


Figura 4.5 Schema descrittivo del posizionamento delle sonde nel caso di acquisizione dei profili orizzontali con vista dall’alto del canale (a) e dei profili verticali con vista dal lato del canale (b)

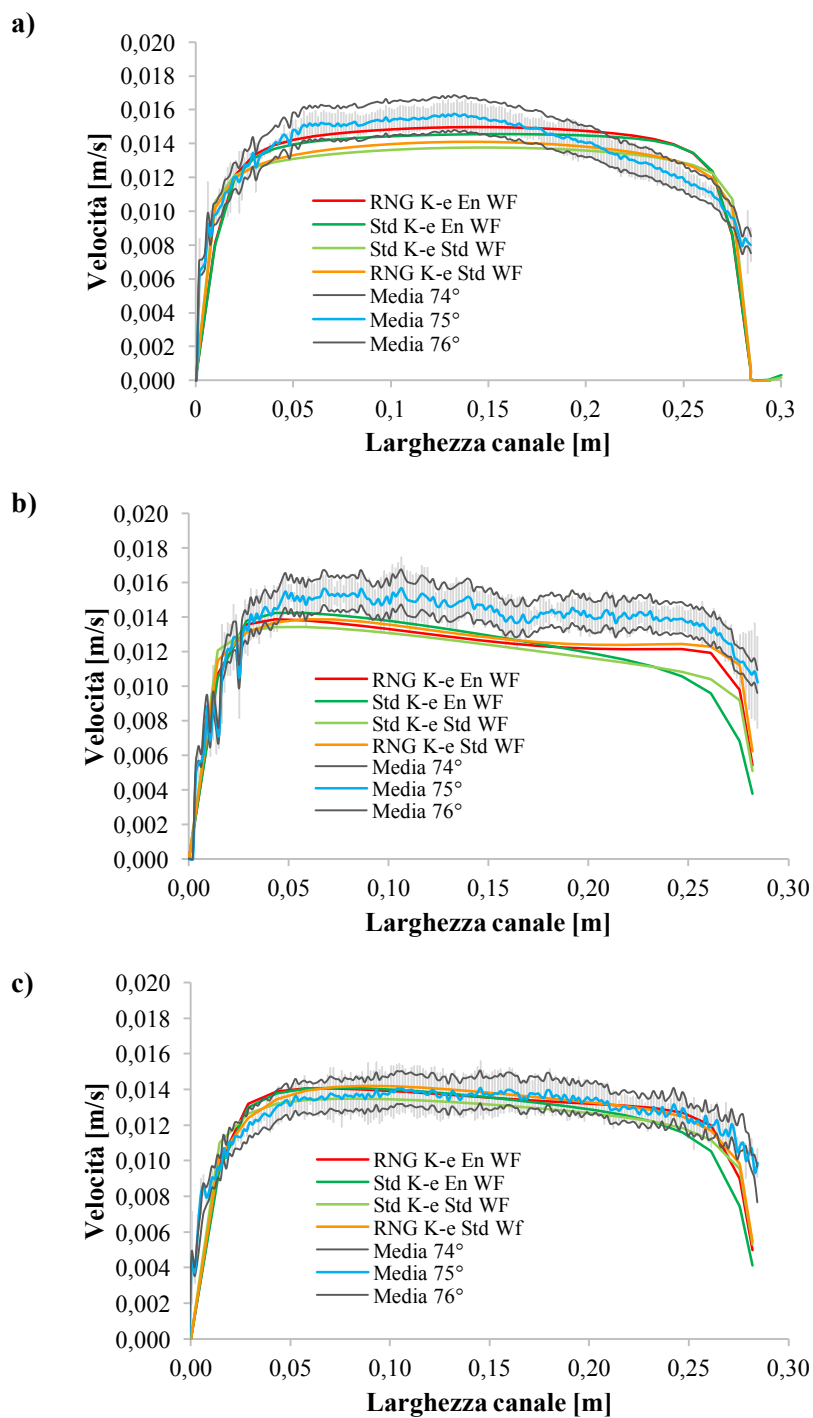


Figura 4.6 Profili di velocità orizzontali per le sezioni 1.2 (a), 5 (b), 5.1 (c) di Figura 3.1

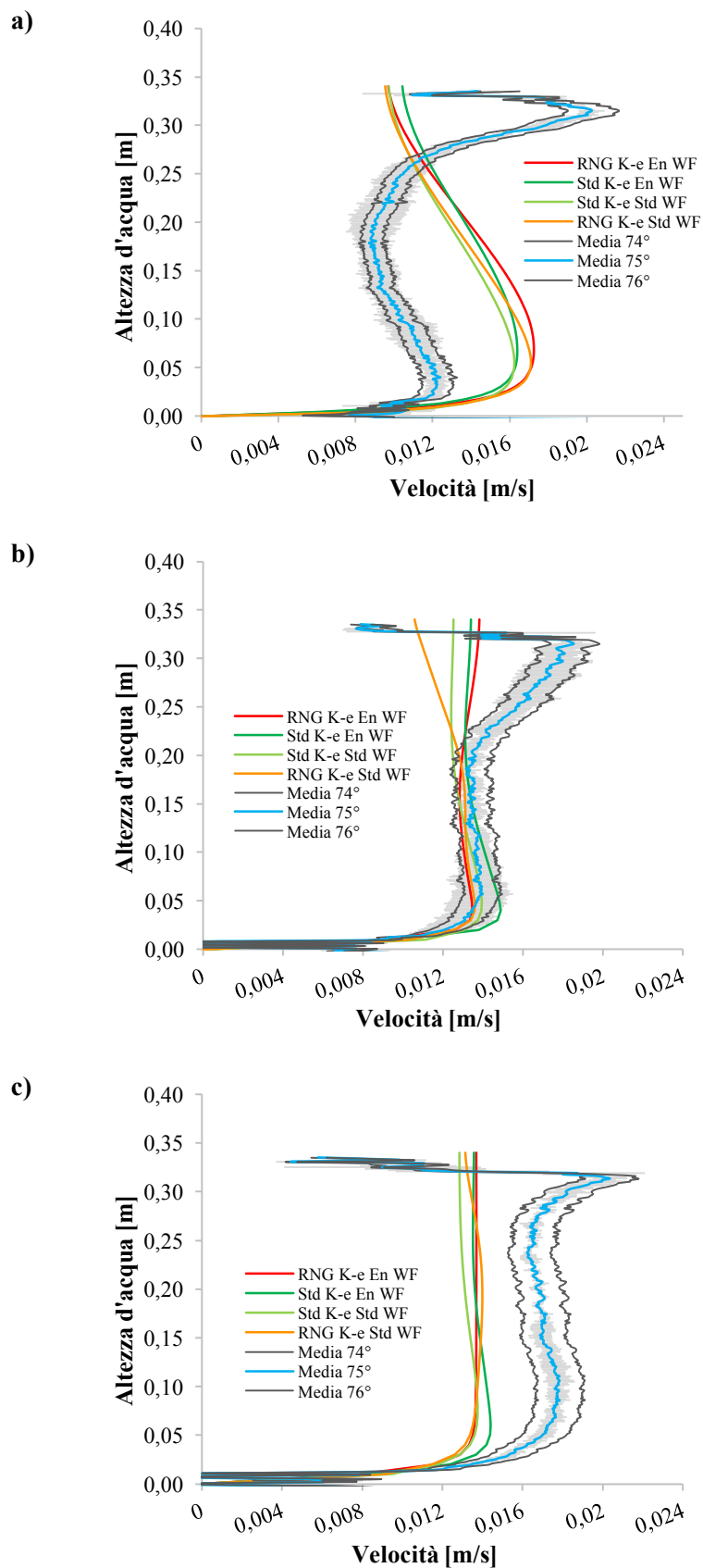


Figura 4.7 Profili di velocità verticali per le sezioni 1.2 (a), 5 (b), 5.1 (c) di Figura 3.1

I profili sperimentali orizzontali sono più attendibili, mentre i profili sperimentali verticali presentano dei problemi probabilmente legati all’angolo di inclinazione delle sonde. Infatti, le modalità di acquisizione dei profili verticali (paragrafo 3.1.2) potrebbero aver condotto a un errore di inclinazione più significativo rispetto a quello commesso per i profili orizzontali, in quanto le sonde sono state posizionate sospese sopra il pelo libero. Inoltre i profili verticali presentano una chiara distorsione in prossimità della superficie libera, dove sono state immerse parzialmente le sonde per la misura di velocità. Ciò ha portato a scartare i profili di velocità verticali per la validazione del modello fluidodinamico e sono stati quindi considerati solo i profili di velocità orizzontali.

Per quanto riguarda i profili sperimentali orizzontali, si può notare come la variazione di un solo grado di inclinazione della sonda possa influire significativamente sui risultati. Tale fattore rappresenta dunque un importante parametro per valutare l’incertezza e l’affidabilità della misura. Tenendo conto dell’errore che si può commettere, in termini sia di variabilità della misura sperimentale (rappresentata graficamente dalle barre di errore) sia di inclinazione della sonda, è possibile comunque ritenere buono l’adattamento dei modelli fluidodinamici alle misure sperimentali ottenute. Infatti, solo la sezione 5 presenta un maggiore scostamento tra i dati sperimentali e i modelli, che tuttavia in generale sono in grado di descrivere l’andamento dei profili sperimentali.

Tra i profili dei diversi modelli di turbolenza non si rilevano significative differenze, tranne per la sezione 5 in cui si osserva come entrambi i modelli Standard $k-\epsilon$ sottostimino le velocità in corrispondenza della parete solida posta a 29 cm dal punto di acquisizione. È stato comunque possibile scegliere il modello RNG $k-\epsilon$ con condizione al contorno *enhanced wall function* quale modello fluidodinamico più idoneo per descrivere le condizioni fluidodinamiche all’interno del reattore, in quanto meglio si adatta a condizioni di flusso non completamente turbolento come nel caso in esame. Tale modello è stato quindi utilizzato per implementare le successive simulazioni di trasporto del tracciante, decadimento del disinfettante e inattivazione batterica.

In Figura 4.8 sono mostrati i contour di un piano orizzontale posto a metà dell’altezza d’acqua e di un piano verticale a metà della larghezza del primo canale per il modello RNG $k-\epsilon$ *enhanced wall function*.

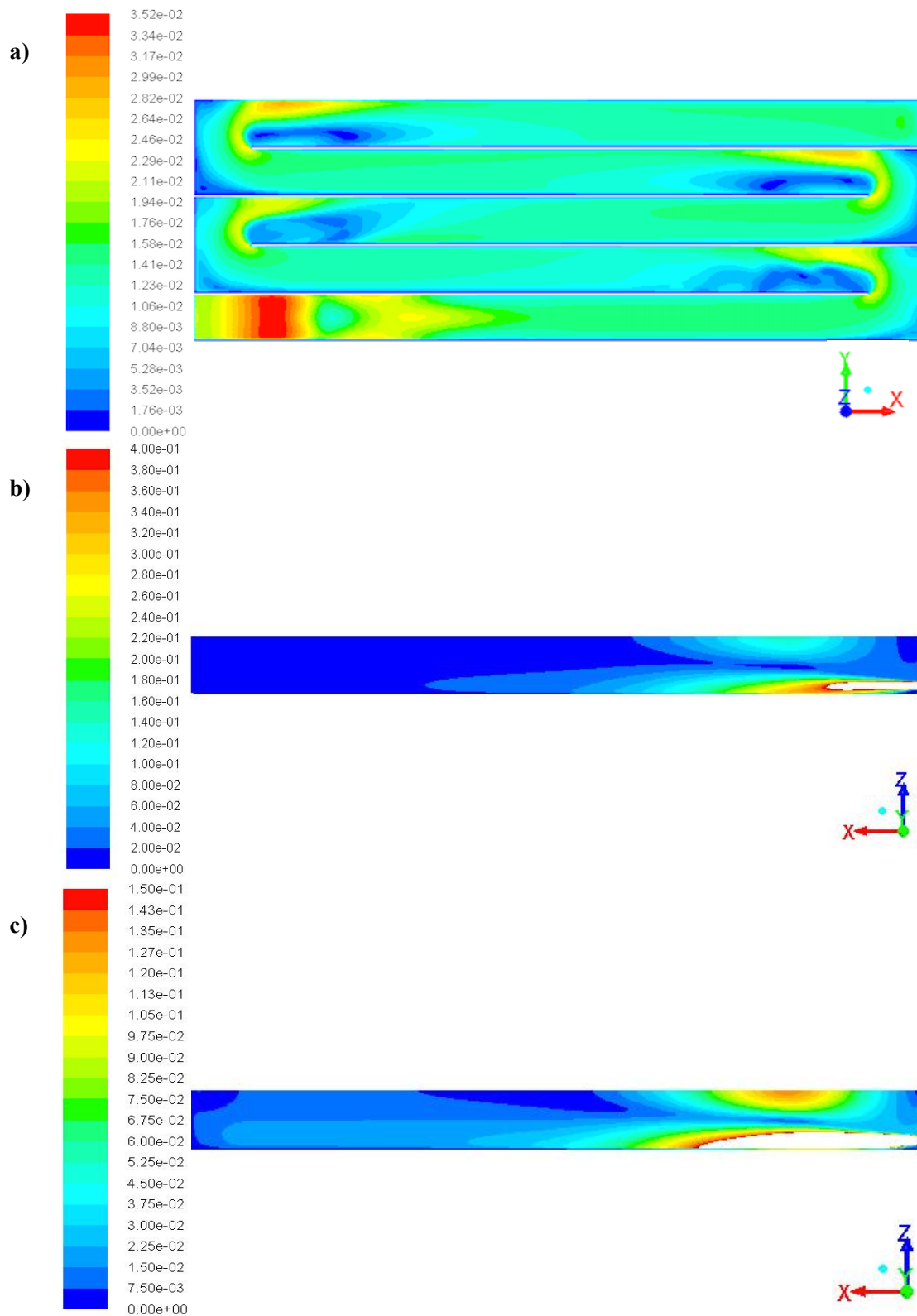


Figura 4.8 Contour del campo di velocità simulati con il modello RNG k- ϵ *enhanced wall function* sulla sezione orizzontale del reattore posta a metà dell’altezza d’acqua (a) e sulla sezione verticale a metà della larghezza del primo canale mostrata in due differenti scale di velocità (b) e (c)

A conferma del fatto che la configurazione della sezione di ingresso e le inversioni di flusso rappresentano la maggiore causa di non idealità nel reattore si possono fare le seguenti osservazioni:

- in Figura 4.8a si può notare lo sviluppo di regioni caratterizzate da basse velocità (un ordine di grandezza inferiore rispetto alla velocità media teorica pari a $1,25 \cdot 10^{-2}$ m/s) corrispondenti a zone morte agli angoli delle inversioni di flusso dei canali. Al contrario in corrispondenza delle pareti esterne dei canali dopo l’inversione di flusso, si sviluppano zone con velocità più elevate rispetto a quella media teorica, associate ad altrettante zone morte appena dietro le pareti dei setti.
- il grafico in Figura 4.8b mette in evidenza una regione, che si estende fino quasi alla metà del primo canale, caratterizzata da elevate velocità in corrispondenza del fondo vasca (un ordine di grandezza superiore rispetto alla velocità media teorica) e imputabile alla configurazione della sezione d’ingresso in vasca. Tale fenomeno si ripercuote anche in prossimità del pelo libero, dove si può osservare invece una zona di ricircolo e turbolenza caratterizzata anch’essa da velocità molto elevate.
- la Figura 4.8c mostra il campo di velocità sempre nel primo canale ma in un intervallo caratterizzato da velocità massima inferiore. Questo permette di apprezzare l’effetto del getto di ingresso in vasca che si ripercuote per almeno tutta la prima metà del canale portando allo sviluppo di velocità che, anche se dello stesso ordine di grandezza rispetto a quella media teorica, risultano comunque significativamente superiori (oltre i $2,25 \cdot 10^{-2}$ m/s).

4.2.2 Modellazione del trasporto di traccianti

Sono qui presentati e commentati i risultati della modellazione di trasporto del tracciante condotta con l’approccio reattoristico classico e quello computazionale. Le sezioni del reattore analizzate corrispondono a quelle in cui sono state svolte le prove sperimentali di tracciante (Figura 3.1). I modelli sono stati sviluppati a partire dalle curve RTD sperimentali aumentate proporzionalmente della quantità necessaria per permettere di ottenere in ogni sezione il completo recupero della massa di tracciante iniettata, in modo che i risultati modellistici non risultino influenzati dal non completo recupero di massa a cui i dati sperimentali sono inevitabilmente soggetti. Tutti i modelli (DFM, TIS, convoluzione, CFD) sono quindi stati messi a confronto con le curve RTD sperimentali modificate per ottenere il completo recupero della massa di tracciante, al fine di valutarne la bontà di adattamento e previsione.

➤ **Modellazione classica: modelli DFM e TIS**

L’approccio modellistico convenzionale ha previsto la stima ai minimi quadrati dei modelli DFM e TIS sui dati sperimentali, per descrivere il comportamento idrodinamico all’interno del reattore. I principali parametri risultanti sono riportati in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Parametri d e n , tempo medio di residenza t_{medio} , percentuale di zona morta α risultanti dai modelli DFM e TIS e parametri statistici R^2 e SSE (Explained Sum of Square)

		Sezione 1	Sezione 2	Sezione 3	Sezione 4	Sezione 5
Lunghezza [m]		2,25	6,75	11,25	15,75	20,25
DFM	d [-]	0,1928	0,0661	0,0462	0,0324	0,0277
	t_{medio} [min]	2,7	8,2	13,3	18,6	24,1
	α [%]	9,94	8,83	11,27	11,37	10,68
	R^2	0,987	0,972	0,976	0,973	0,965
	SSE	0,013	0,159	0,237	0,405	0,641
TIS	n [-]	3	8	12	17	19
	t_{medio} [min]	3,5	9	14,2	19,4	25
	α [%]	0	0	5,27	7,56	7,34
	R^2	0,941	0,945	0,959	0,956	0,948
	SSE	0,106	0,374	0,457	0,715	1,034

Si osserva che il numero di dispersione d è sempre maggiore di 0,01 e quindi il reattore si trova sempre in condizioni di significativo scostamento dal caso di plug flow ideale. Inoltre d aumenta avvicinandosi alla sezione di ingresso in vasca, indicando quindi uno scostamento sempre più marcato. Per quanto riguarda il modello TIS si osserva un aumento del numero di reattori completamente miscelati in serie a partire dalla prima sezione, indicando anche in questo caso un maggiore scostamento dal caso di plug flow ideale avvicinandosi alla sezione di ingresso. Il modello DFM prevede una quota di zona morta circa uguale in tutte le sezioni pari in media al $10,5 \pm 1,06$ % e ciò può indicare la segregazione di una stessa quota della massa di tracciante iniettata in tutte le sezioni. Invece il modello TIS non prevede zone morte nella prima e nella seconda sezione, ma si osserva una crescita della percentuale di zona morta a partire dalla terza sezione che poi si stabilizza intorno a un valore medio di 7,5 % nelle ultime due sezioni. Si potrebbero tuttavia ritenere più affidabili le previsioni derivanti dal modello DFM in quanto mostra un valore di R^2 sempre superiore rispetto al modello TIS e in virtù del migliore adattamento qualitativo alle curve sperimentali soprattutto nelle prime due sezioni, come mostrato nelle successive rappresentazioni grafiche di confronto in Figura 4.11.

Si è poi osservata una regolarità nella variazione dei principali parametri descrittivi dei due modelli. Sono state quindi cercate delle relazioni univoche che legassero i parametri descrittivi dei due modelli alle diverse sezioni del reattore (espresse in termini di distanza dal punto di ingresso), in modo da poter sviluppare un modello unificato per descrivere l’intero reattore, in grado di generare in un qualsiasi punto del reattore la corrispondente curva RTD.

Per il modello DFM è stata osservata una relazione lineare per il t_{medio} e una relazione esponenziale per il numero di dispersione d e per la concentrazione normalizzata di tracciante C_N in funzione della lunghezza delle sezioni:

$$t_{medio} [min] = 1,1822 \cdot Lunghezza [m] + 0,08 \quad (4.6)$$

$$d [-] = 0,3778 \cdot Lunghezza [m]^{-0,88} \quad (4.7)$$

$$C_N [mg/L] = 1,1534,5 \cdot Lunghezza [m]^{-0,992} \quad (4.8)$$

le cui rappresentazioni grafiche sono mostrate in Figura 4.9.

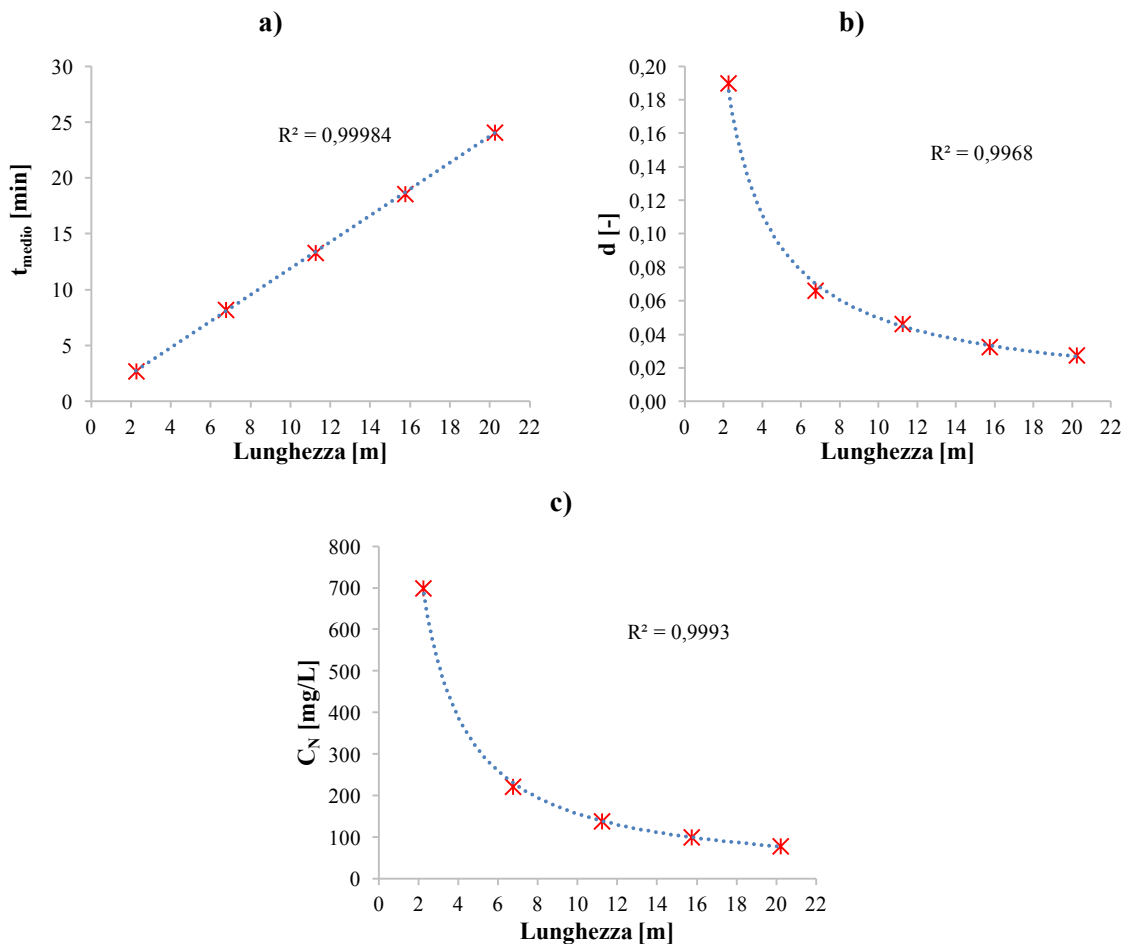


Figura 4.9 Parametri t_{medio} (a), d (b) e C_N (c) in funzione della lunghezza dei canali per il modello DFM

La ragione di ricercare una relazione univoca anche per la grandezza C_N , che dipende dal tempo medio, risiede nella necessità di trasformare le curve RTD normalizzate $E(\theta)$, generate grazie alle relazioni (4.6) e (4.7), in curve RTD di concentrazione, attraverso il prodotto tra la curva $E(\theta)$ e la C_N , invertendo la formula descritta dall’equazione (2.12). Tale considerazione è valida anche per il modello TIS.

Il modello TIS ha mostrato anch’esso l’esistenza di una relazione lineare tra il tempo medio di residenza e la lunghezza del reattore e una relazione esponenziale tra la concentrazione normalizzata e la lunghezza. Mentre è stata osservata una relazione lineare tra il numero di reattori completamente miscelati in serie e la lunghezza delle sezioni:

$$t_{medio} [min] = 1,1867 \cdot Lunghezza [m] + 0,87 \quad (4.9)$$

$$n [-] = 0,9111 \cdot Lunghezza [m] + 1,55 \quad (4.10)$$

$$C_N [mg/L] = 0,9111 \cdot Lunghezza [m]^{-0,889} \quad (4.11)$$

le cui rappresentazioni grafiche sono mostrate in Figura 4.10.

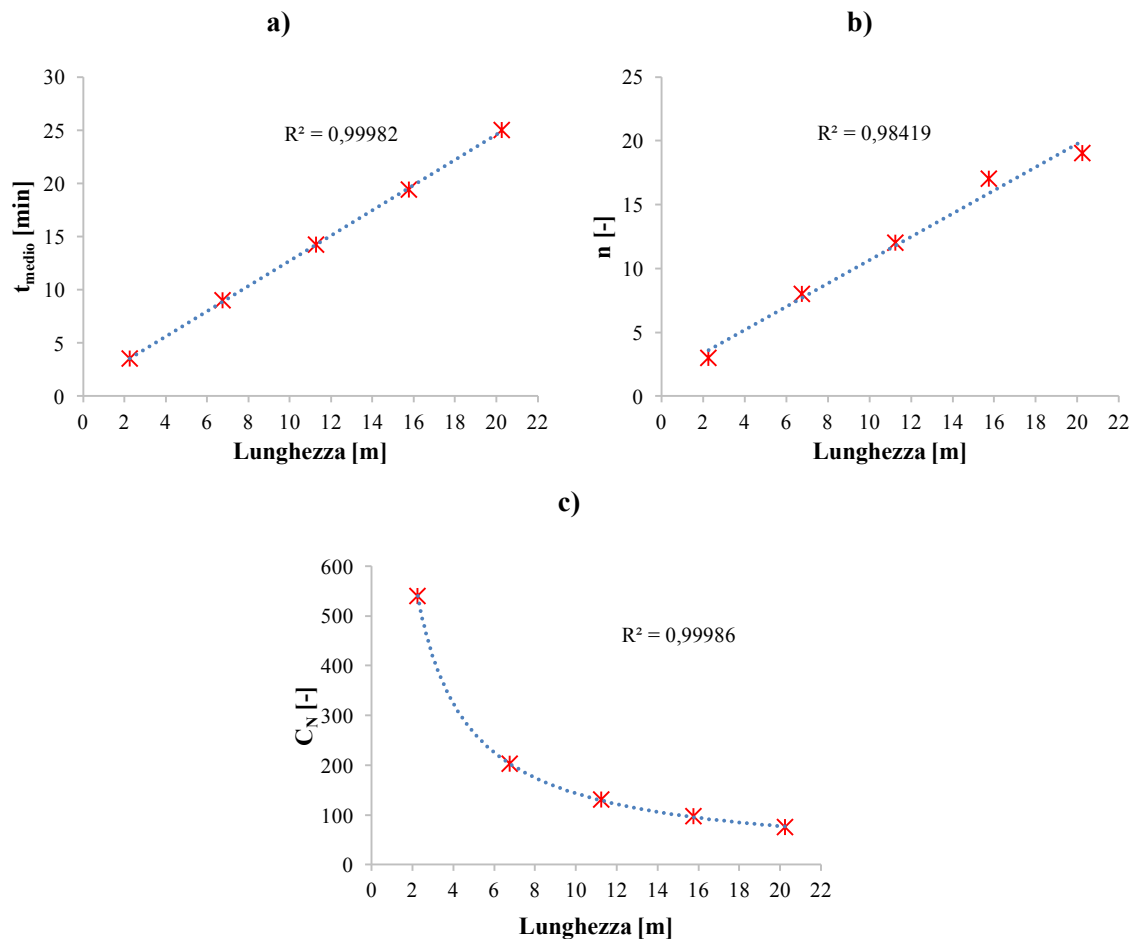


Figura 4.10 Parametri t_{medio} (a), n (b) e C_N (c) in funzione della lunghezza dei canali per il modello TIS

La presenza di queste relazioni in grado di descrivere in modo univoco il reattore ha permesso di ricalcolare per ogni sezione analizzata la curva RTD generata dai modelli DFM e TIS unificati e confrontarla con quella calcolata attraverso l’ottimizzazione ai minimi quadrati e con la curva RTD sperimentale, come mostrato in Figura 4.11.

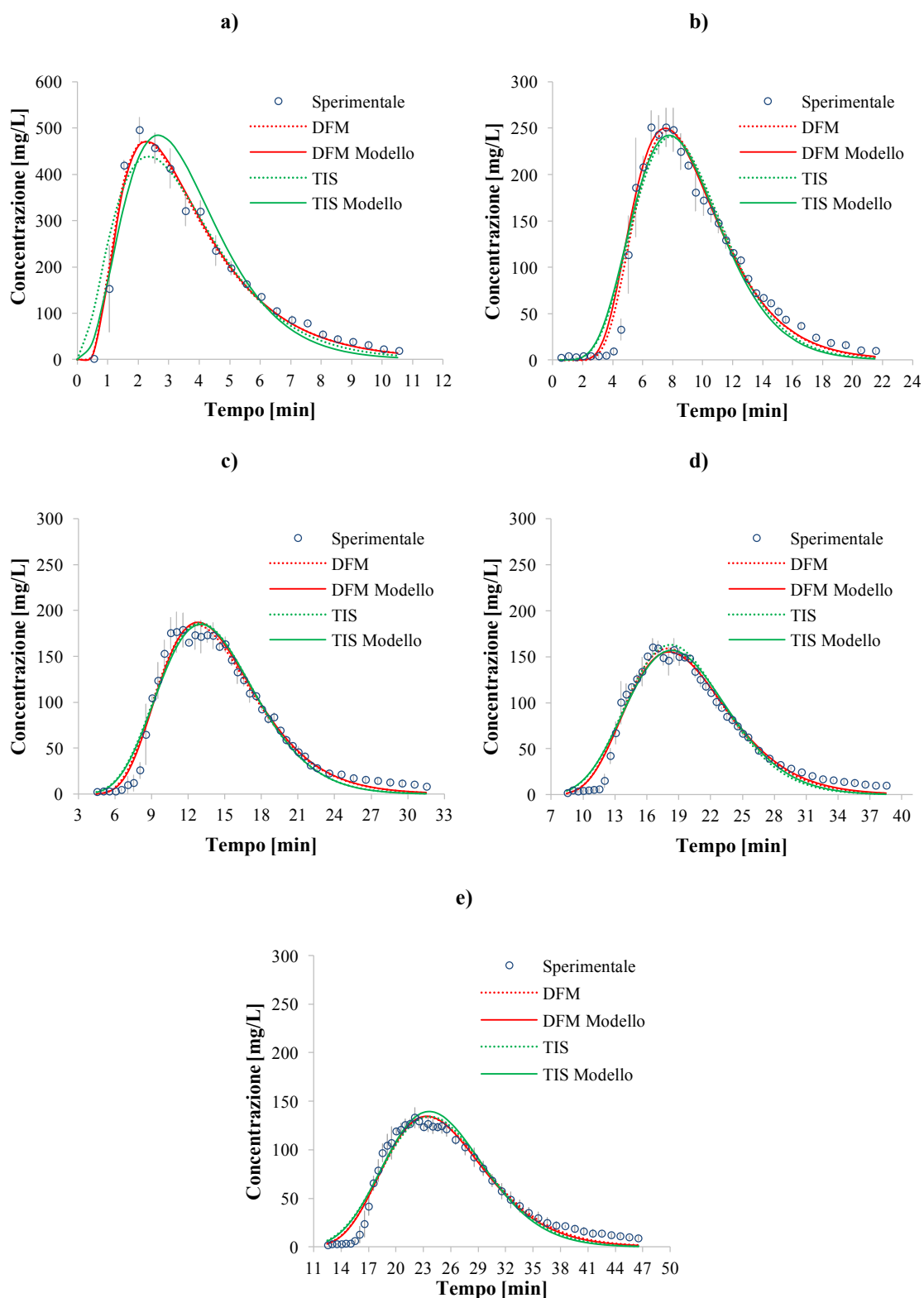


Figura 4.11 Curve RTD generate dai modelli unificati DFM e TIS a confronto con quelle calcolate con l’ottimizzazione ai minimi quadrati e quelle sperimentali per le sezioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e)

Si osserva come le curve RTD generate dai modelli tramite le relazioni descrittive univoche si discostino in modo trascurabile da quelle calcolate attraverso l'ottimizzazione ai minimi quadrati. L'unica eccezione è data dalla prima sezione, in cui il modello TIS mostra una differenza più marcata tra le due curve. Valutando invece in generale la bontà di adattamento dei modelli DFM e TIS ai dati sperimentali si nota come questi non siano mai in grado di descrivere la lunga coda di concentrazione finale, tranne nella prima sezione.

È stata poi valutata la differenza tra la percentuale α di zona morta calcolata con le curve RTD stimate ai minimi quadrati e quelle generate da modello unico. In Figura 4.12 è riportato un confronto qualitativo per ogni sezione analizzata.

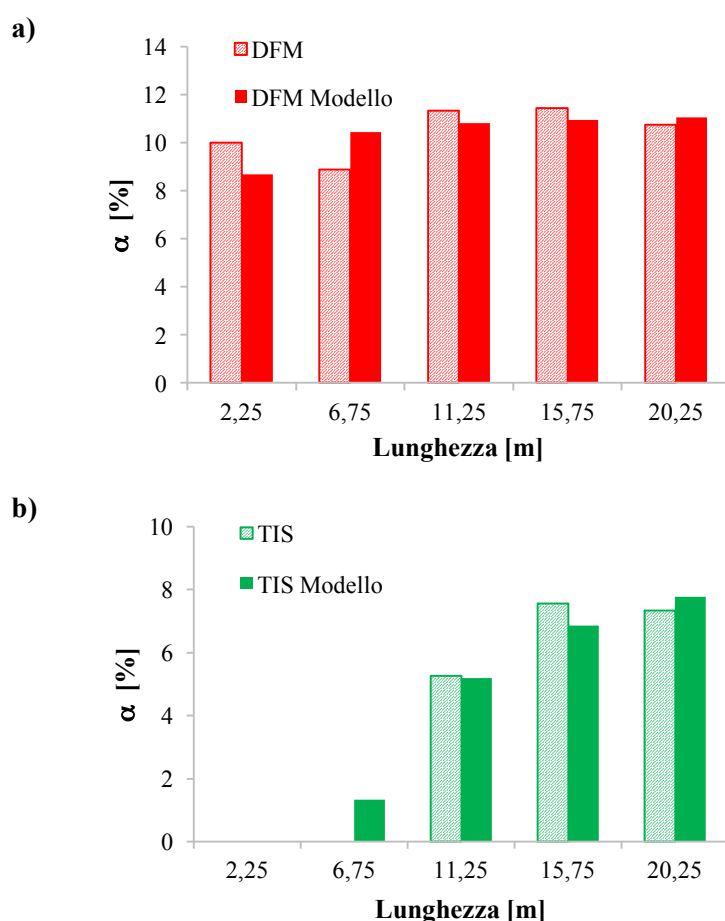


Figura 4.12 Percentuale di zone morte α calcolate con le RTD stimate ai minimi quadrati e quelle generate dai modelli unificati DFM (a) e TIS (b)

Lo scarto tra la previsione del modello unificato e quello stimato ai minimi quadrati varia tra un minimo di 0,3 % e un massimo di 1,6 % per il modello DFM e tra un minimo di 0,1 % e un massimo di 1,3 % per il modello TIS. La differenza può essere quindi ritenuta trascurabile.

➤ **Modellazione classica: modello di convoluzione**

Una variante dell’approccio modellistico convenzionale ha permesso l’analisi della vasca pilota come combinazione di un reattore completamente miscelato (CSTR) e di un plug flow con dispersione (DFM) attraverso un integrale di convoluzione (paragrafo 3.2.1); i principali parametri risultanti dall’elaborazione modellistica sono riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 Parametri volume di CSTR V_{CSTR} e di DFM V_{DFM} , numero di dispersione d , tempo medio di residenza t_{medio} , percentuale di volume morto α e parametri statistici R^2 e SSE (Explained Sum of Square)

	Sezione 1	Sezione 2	Sezione 3	Sezione 4	Sezione 5
Lunghezza [m]	2,25	6,75	11,25	15,75	20,25
V_{CSTR} [L]	115	240	380	470	590
V_{PFD} [L]	107	426	729	1083	1407
d [-]	0,22	0,04	0,023	0,013	0,011
t_{medio} [min]	2,3	7,4	12,3	17,4	22,5
α [%]	23,3	17,8	18,0	17,1	16,7
R^2	0,9705	0,9715	0,9834	0,9829	0,9810
SSE	0,023	0,131	0,140	0,223	0,304

Si osserva che il volume di CSTR stimato, tranne nella prima sezione, è sempre inferiore a quello di DFM, anche se rappresenta comunque una quota non trascurabile. La percentuale di zona morta prevista dal modello di convoluzione si assesta intorno a valori circa costanti su tutte le sezioni ad eccezione della prima, in cui però bisogna tener conto degli importanti effetti di turbolenza e scostamento dall’idealità dovuti alla configurazione del getto di ingresso in vasca. Inoltre il modello di convoluzione prevede percentuali di zona morta superiori rispetto al modello DFM o TIS, con una differenza pari in media all’ $8,1 \pm 3,17$ % rispetto al DFM e al $14,6 \pm 5,34$ % rispetto al TIS. Per quanto riguarda invece il volume di reattore modellato come un DFM, si nota la medesima tendenza già evidenziata nel modello che descrive l’intero reattore come un DFM, cioè la diminuzione del numero di dispersione d allontanandosi dalla sezione di ingresso. A riguardo valgono quindi le stesse considerazioni già proposte per il modello DFM.

Anche per il modello di convoluzione è stata poi investigata l’esistenza di relazioni univoche in grado di descrivere il reattore in ogni suo punto. È stata così osservata l’esistenza di una relazione lineare tra il i volumi di DFM e CSTR, che permette di conoscere la quota di ciascuno noto il volume totale, attraverso la risoluzione di un

sistema di due equazioni in due incognite; il numero di dispersione d è invece risultato legato alla lunghezza del reattore attraverso una relazione esponenziale:

$$\begin{cases} V_{DFM}[L] = 2,7446 \cdot V_{CSTR}[L] - 235,05 \\ V_{TOT} = V_{CSTR} + V_{DFM} \end{cases} \quad (4.12)$$

$$d [-] = 0,6349 \cdot Lunghezza [m]^{-1,383} \quad (4.13)$$

Una rappresentazione grafica delle relazioni appena descritte è riportata in Figura 4.13.

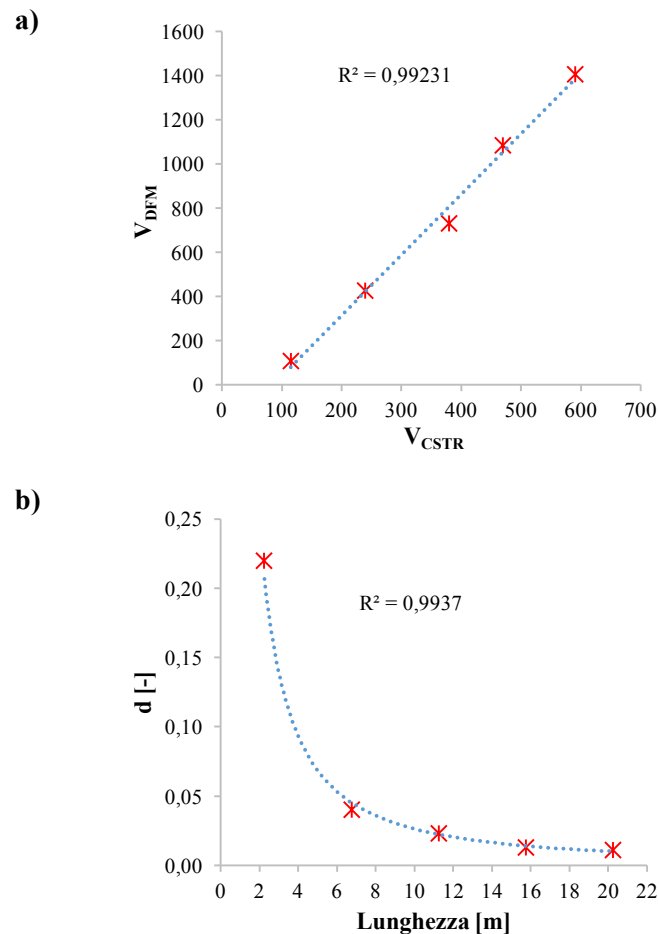


Figura 4.13 Parametri V_{DFM} in funzione del V_{CSTR} (a) e d in funzione della lunghezza (b)

Sfruttando queste relazioni univoche sono state generate le curve RTD corrispondenti a ciascuna sezione analizzata e sono state messe a confronto con le curve RTD stimate ai minimi quadrati e con quelle sperimentali, come mostrato in Figura 4.14.

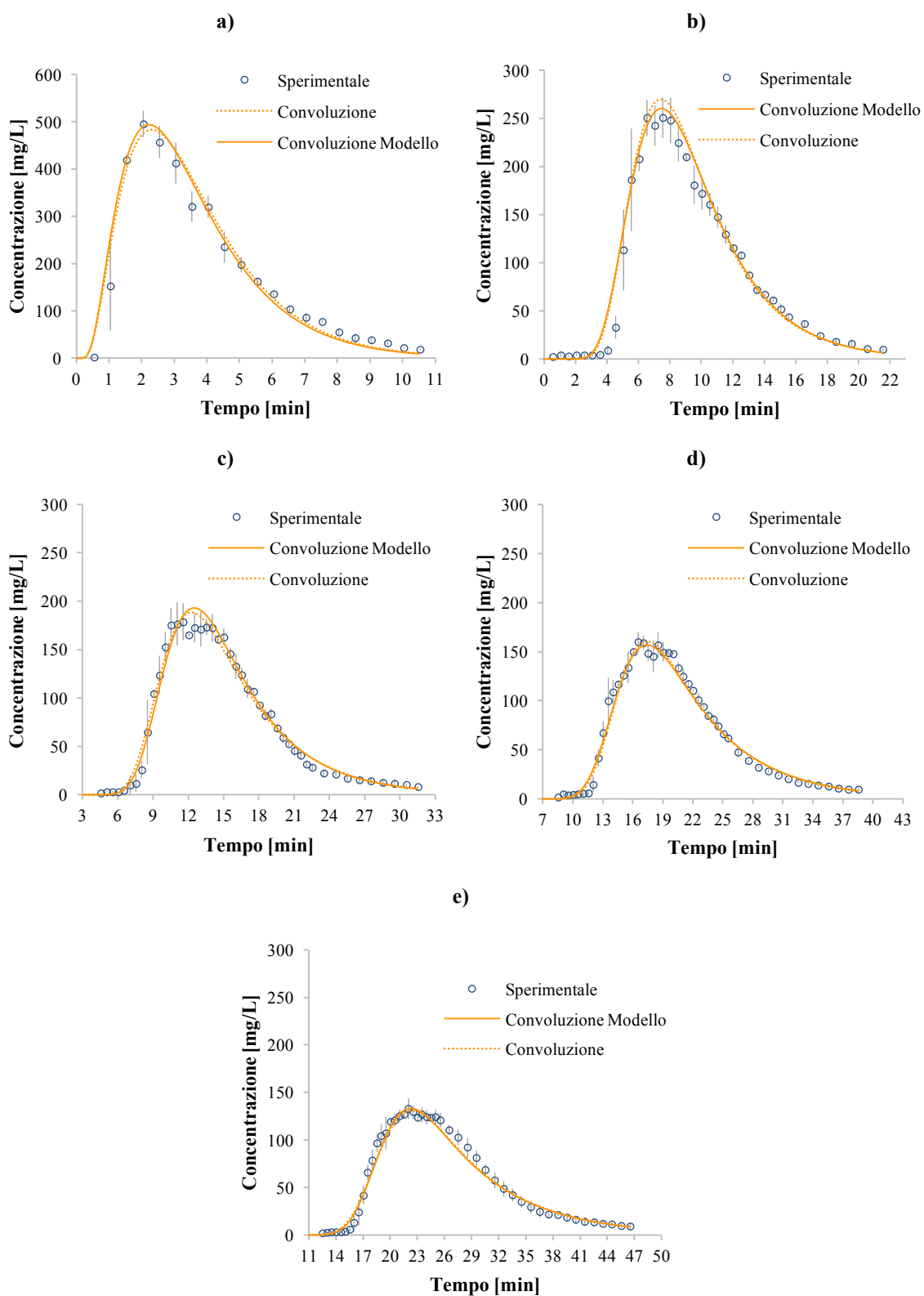


Figura 4.14 Curve RTD generate dal modello di convoluzione unificato a confronto con quelle calcolate con l’ottimizzazione ai minimi quadrati e quelle sperimentali per le sezioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) e 5 (e)

Si ha una trascurabile differenza tra le curve RTD generate dal modello descrittivo unificato e quelle calcolate attraverso l’ottimizzazione ai minimi quadrati, a conferma della capacità delle relazioni univoche di descrivere il comportamento idrodinamico del reattore in ogni suo punto. Bisogna inoltre sottolineare il fatto che, oltre il buon adattamento alle curve RTD sperimentali, il modello di convoluzione è anche in grado di descrivere la lunga coda di concentrazione finale, fenomeno non colto invece dai modelli DFM e TIS.

Anche per il modello di convoluzione è stata confrontata la percentuale di zona morta α prevista dal modello unificato e da quello stimato ai minimi quadrati, come mostrato in Figura 4.15.

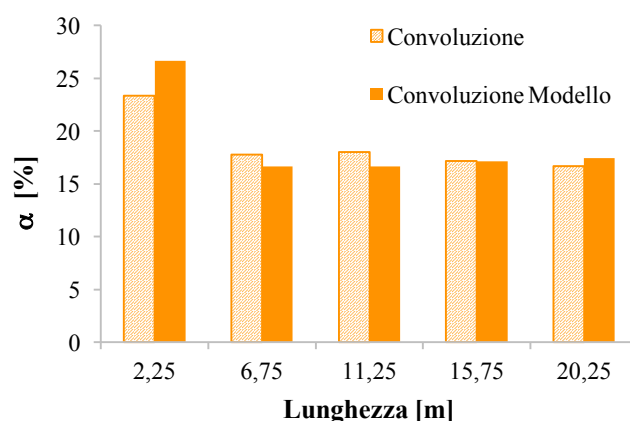


Figura 4.15 Confronto tra la percentuale di zona morta α calcolata con il modello stimato ai minimi quadrati e quello descrittivo unificato

Si osserva che la percentuale di zona morta calcolata con le due modalità presenta delle differenze trascurabili in tutte le sezioni, in quanto vanno da un minimo dello 0 % per la quarta sezione a un massimo del 3,3 % per la prima sezione.

In conclusione le relazioni univoche emerse per i modelli DFM, TIS e di convoluzione sono risultate idonee per descrivere le caratteristiche idrodinamiche nelle sezioni di studio analizzate e quindi anche in ogni punto del reattore. Le curve RTD così generate sono state perciò utilizzate come ingresso nella successiva fase di previsione del decadimento di disinfettante e dell’inattivazione batterica.

➤ **Modellazione CFD**

L’approccio modellistico computazionale ha previsto un’analisi di sensibilità sul numero di Schmidt per le curve RTD simulate, in modo da valutare la risposta del modello al variare di tale parametro e al fine di individuare il numero che meglio descrive le caratteristiche di diffusività nel reattore. Il numero di Schmidt è stato fatto variare tra 1 e 15 ma è stato mantenuto costante durante le singole simulazioni, mentre la diffusività molecolare è stata fissata a 10^{-10} m²/s per tutte le simulazioni.

Le curve di tracciante simulate in CFD, sia quelle calcolate come media puntuale nel punto centrale della sezione sia quelle calcolate come media pesata su tutta la sezione, hanno mostrato un ritardo rispetto a quelle sperimentali per tutti i numeri di Schmidt simulati e per tutte le sezioni tranne la prima, in cui invece si è osservato un anticipo rispetto alle curve sperimentali. Tuttavia è necessario tener conto delle particolari condizioni fluidodinamiche della prima sezione nell’analisi dei risultati ottenuti, poiché questa rientra all’interno dell’area di turbolenza dovuta alla particolare configurazione della sezione di ingresso in vasca. Per questo motivo risulta difficile utilizzare i dati sperimentali della prima sezione per la validazione del modello fluidodinamico e altrettanto complicata è la valutazione dell’affidabilità delle previsioni modellistiche in tale contesto. Viste le considerazioni appena fatte si è ritenuto opportuno escludere la prima sezione dalla fase di validazione del trasporto di tracciante per il modello CFD.

Per mostrare l’effetto di anticipo sulla prima sezione e quello di ritardo osservato a partire dalla seconda sezione sono mostrate in Figura 4.16 le curve di tracciante simulate al variare del numero di Schmidt nelle sezioni analizzate. Le curve mostrate sono quelle calcolate come media puntuale, poiché non si sono osservate significative differenze tra le curve modellistiche calcolate come media puntuale al centro della sezione e come media pesata su tutta la sezione.

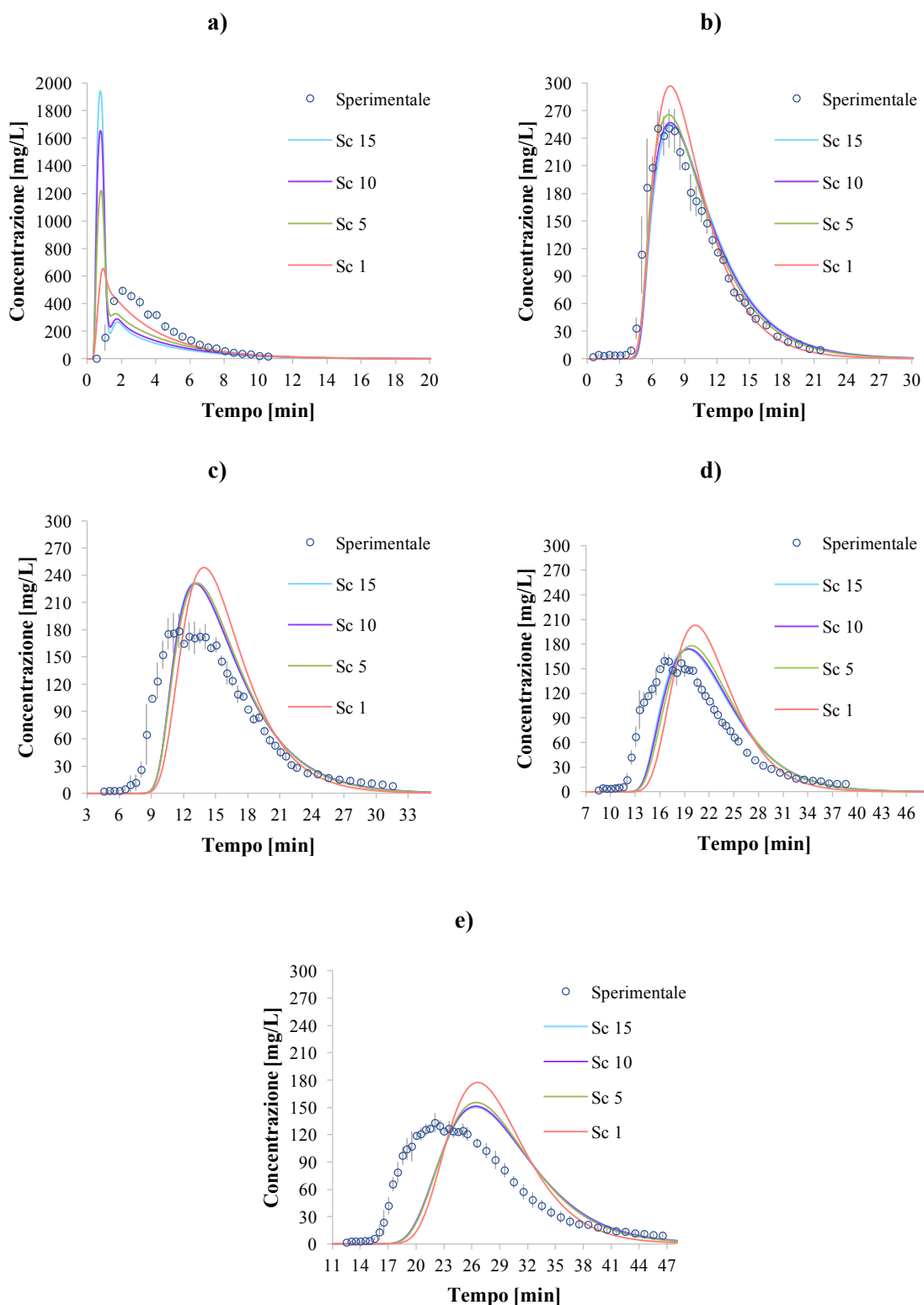


Figura 4.16 Curve RTD simulate al variare del numero di Schmidt come media puntuale al centro della sezione confrontate con i dati sperimentali per tutte le sezioni 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e)

Per le sezioni in cui si è osservato un ritardo si è deciso di traslare temporalmente le curve simulate su quelle sperimentali in modo da minimizzare lo scarto tra le due curve. Le curve simulate traslate a confronto con le curve sperimentali sono mostrate in Figura 4.17.

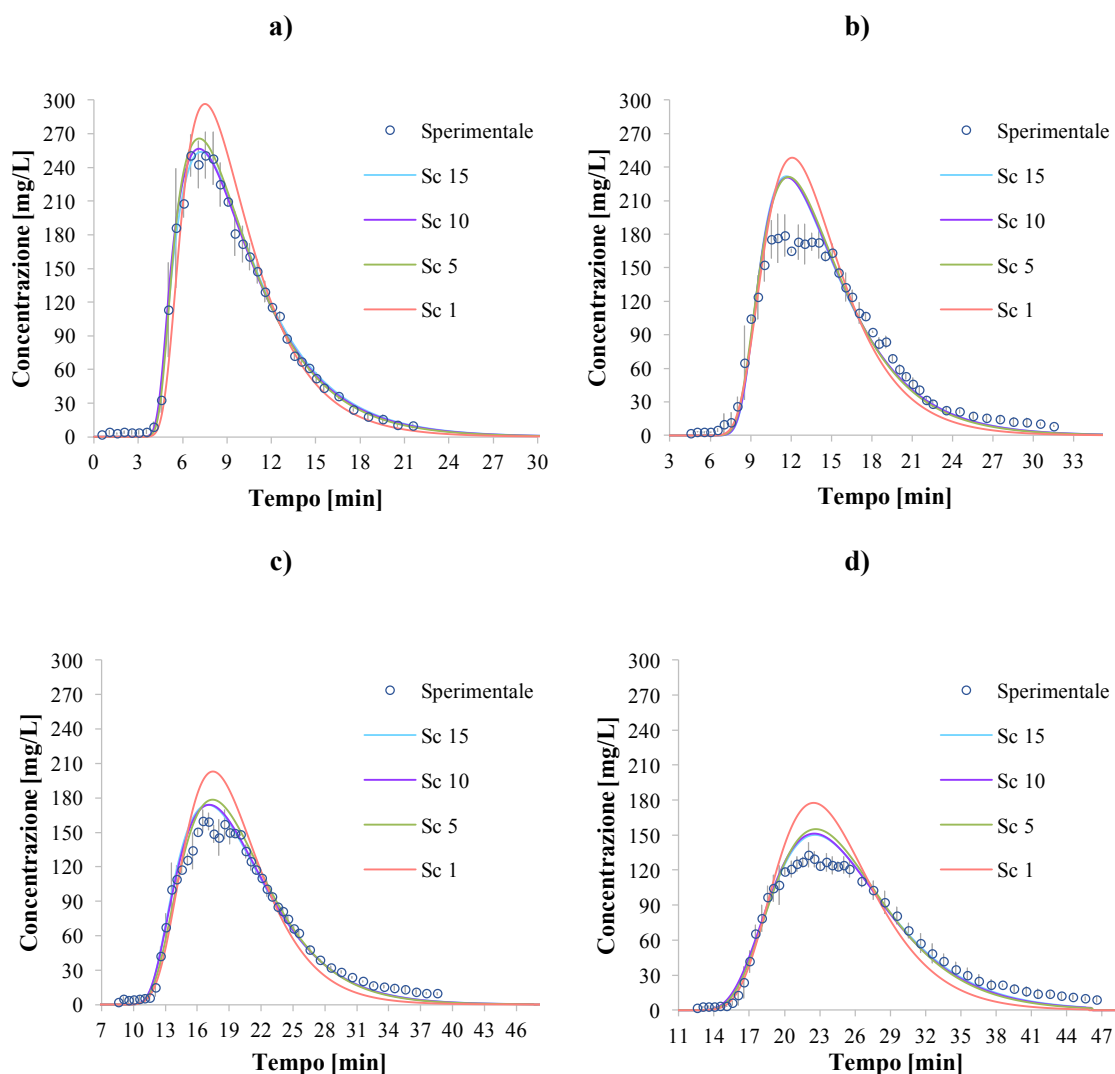


Figura 4.17 Curve RTD simulate al variare del numero di Sc come media puntuale al centro della sezione confrontate con i dati sperimentali per le sezioni 2 (a), 3 (b), 4 (c), 5 (d)

Si può osservare come all’aumentare del numero di Schmidt i picchi delle curve di concentrazione tendano a ridursi avvicinandosi sempre più a quello sperimentale e in particolare vi è una differenza più marcata per Sc 1, seguito da Sc 5, mentre Sc 10 e 15 risultano quasi sovrapposti. Entrambe le curve simulate con Sc 10 e 15 descrivono bene l’andamento delle curve sperimentali. Nonostante la differenza trascurabile, è stato scelto Sc 10 per descrivere le caratteristiche di diffusività all’interno del reattore e per implementare le successive simulazioni di decadimento e inattivazione. Si è infatti ritenuto opportuno scegliere il primo numero che meglio si adegua alle curve sperimentali, evitando così l’assunzione di valori troppo elevati. Il numero di Schmidt è direttamente associato all’effetto di diffusività turbolenta (equazione 2.34) e il suo aumento porta alla riduzione di tale effetto. I risultati modellistici ottenuti tendono ad adattarsi sempre meglio ai dati sperimentali all’aumentare dei numeri di Schmidt testati e ciò è concorde con il fatto che il flusso all’interno del reattore non è soggetto a

importanti fenomeni turbolenti, tranne in prossimità della sezione di ingresso e delle inversioni di flusso, come discusso nel paragrafo 4.2.1. Non si è inoltre ritenuto opportuno eseguire una ricerca più accurata del numero di Schmidt, vista la già minima variazione delle curve RTD ottenute modificandolo tra 5 e 15.

In linea generale si può osservare come le curve RTD simulate con $Sc = 10$ si adattino bene ai dati sperimentali anche se, come i modelli DFM e TIS, non sono in grado di cogliere il fenomeno della lunga coda di concentrazione sperimentale, che viene invece ben modellata solo dal modello di convoluzione.

È stato poi calcolato il ritardo tra ogni curva RTD simulata e le rispettive curve traslate sui dati sperimentali e ciò ha evidenziato una regolarità del fenomeno di ritardo a partire dalla seconda sezione per tutti i numeri di Schmidt. Infatti gli scarti temporali tra le curve aumentano di sezione in sezione ma in modo regolare, distribuendosi su una retta in funzione della lunghezza della sezione, come mostrato in Figura 4.18.

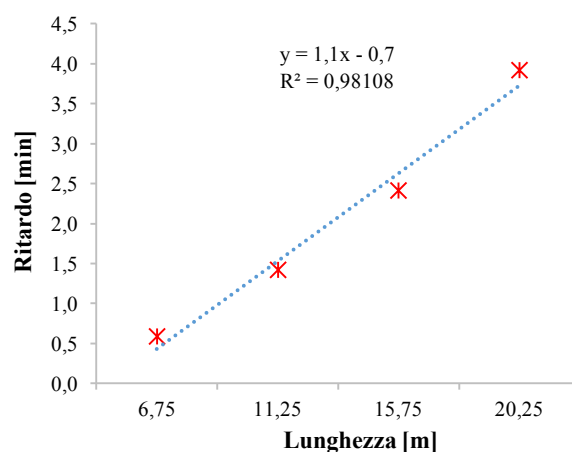


Figura 4.18 Ritardo tra le curve RTD simulate in CFD e quelle sperimentali in funzione della lunghezza delle sezioni ($Sc = 10$)

Questo fenomeno fa supporre che il modello computazionale accumuli in modo regolare un ritardo ad ogni inversione di flusso, proprio nelle zone che rappresentano una delle maggiori cause di non idealità all’interno del reattore. Per confermare tale ipotesi sarebbe utile svolgere delle prove di tracciante con le medesime modalità anche alla fine di ogni canale, per valutare l’eventuale presenza dello stesso ritardo osservato tra le curve RTD simulate e quelle ottenute dalle prove di tracciante svolte sulle sezioni centrali.

Il ritardo osservato sulle curve simulate porta quindi a dover tenere in considerazione un margine di errore nel modello CFD. Tenuto conto di questa possibilità, il modello CFD con $Sc = 10$ è stato implementato nelle successive fasi di simulazione dei processi di

decadimento e inattivazione, al fine di poterne confrontare le prestazioni con le tecniche modellistiche classiche.

4.2.3 Modellazione delle cinetiche di decadimento e inattivazione

Il presente paragrafo è suddiviso in due parti: una di validazione dei modelli con le prove di decadimento svolte in acqua di rete a scala pilota; un’altra di simulazione di casi teorici per il PAA e per il Cl libero utilizzando un set parametrico per ogni disinfettante e valutando la risposta del modello al variare delle condizioni iniziali. Le sezioni analizzate sono quelle in cui sono state svolte le prove di decadimento (Figura 3.1) e quindi le medesime già studiate per la modellazione del trasporto di tracciante.

Per l’approccio IDDF sono state implementate nella modellazione del decadimento e dell’inattivazione le curve RTD generate dai modelli DFM, TIS e di convoluzione unificati, mentre le simulazioni condotte in CFD hanno implementato un modello di diffusività caratterizzato da numero di Schmidt 10.

In questo contesto sono state valutate e confrontate anche le prestazioni previste con il semplice approccio batch rispetto ai più impegnativi approcci IDDF e CFD, per investigare se esistano delle differenze e in quali casi. L’approccio batch ha previsto l’applicazione delle cinetiche di decadimento e inattivazione, senza tener conto dell’idrodinamica del reattore.

I grafici in Figura 4.19, Figura 4.20, Figura 4.21 riportati nel presente paragrafo mostrano il decadimento dei disinfettanti e l’inattivazione batterica in funzione della lunghezza dei canali del reattore, che corrisponde a determinati tempi di residenza teorici. Al fine completare e rendere meglio comprensibile le informazioni presentate nei grafici si riportano Tabella 4.5 le lunghezze dei canali in corrispondenza delle cinque sezioni analizzate e i rispettivi tempi di residenza.

Tabella 4.5 Lunghezza in m delle sezioni dei canali analizzate e corrispondenti tempi di residenza in min

Lunghezza sezioni dei canali [m]				
2,25	6,75	11,25	15,75	20,25
Tempi di residenza [min]				
3	9	15	21	27

➤ Validazione dei modelli

Le prove di decadimento in vasca con ipoclorito di sodio e acido peracetico sono state messe a confronto con i risultati della modellazione IDDF, batch e CFD (Figura 4.19) in cui sono stati utilizzati i parametri della cinetica di Haas-Finch stimati dalle prove batch per simulare il decadimento di disinfettante.

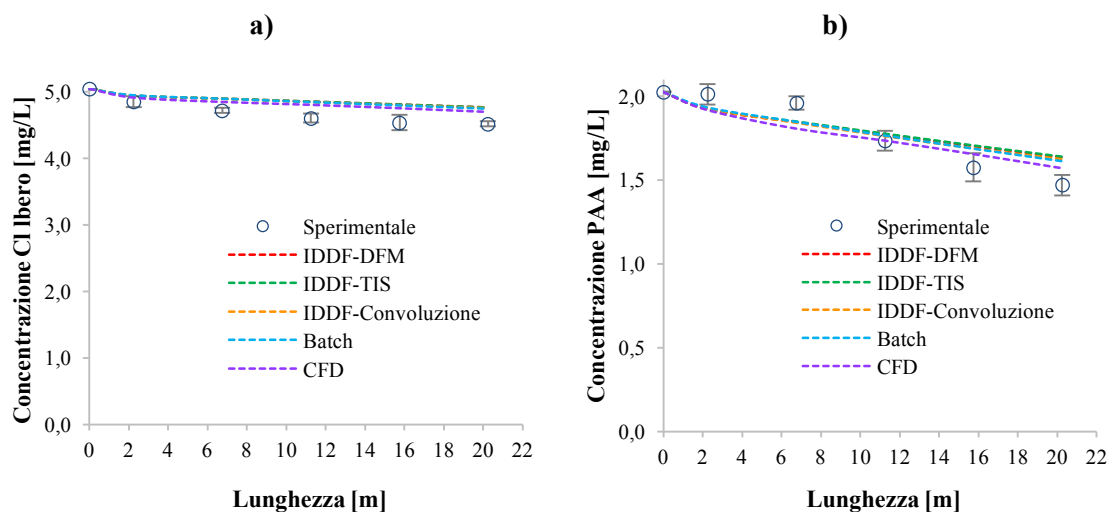


Figura 4.19 Dati medi sperimentali del decadimento in vasca con relative barre d’errore del Cl libero (a) e del PAA (b) a confronto con le previsioni modellistiche IDDF, batch e CFD in funzione della lunghezza dei canali

I dati sperimentali mostrano le medesime caratteristiche di decadimento già osservate per le prove condotte in batch e descritte nel paragrafo 4.1.3. Infatti anche in questo caso il Cl libero presenta un decadimento percentuale medio molto ridotto, pari al 9,7 % rispetto al 26,5 % del PAA. Si può tuttavia osservare come sia la modellistica IDDF e CFD che l’approccio batch, non riescano a descrivere in modo ottimale il decadimento dei due disinfettanti. In particolare, sembrano sovrastimare la concentrazione misurata in vasca per il Cl libero. Queste differenze possono essere imputabili all’idrodinamica del reattore, che non permette la descrizione accurata dei fenomeni che avvengono nel reattore utilizzando semplicemente i parametri stimati a scala di laboratorio. Tuttavia bisogna anche tener presente che le differenze maggiori tra decadimento misurato e simulato dai modelli si hanno nel caso del cloro, in cui i parametri stimati potrebbero essere meno affidabili proprio perché si è in presenza di un decadimento nel tempo particolarmente ridotto. Soffermandosi poi sul confronto tra le previsioni modellistiche non è possibile evidenziare particolari differenze essendo lo scarto tra i vari modelli pari in media a $0,04 \pm 0,02$ mg/L per il Cl libero e a $0,03 \pm 0,02$ mg/L per il PAA.

Nel caso quindi di caratteristiche qualitative dell’acqua da disinfettare tali da non determinare un significativo decadimento nel tempo, non si osserva una spiccata

convenienza nel simulare il decadimento con approcci computazionalmente impegnativi come quello CFD. Anzi, in questo contesto potrebbe essere idonea anche la semplice valutazione con un approccio batch.

➤ Casi di modellazione teorici

Per valutare la risposta dei modelli circa la loro capacità di previsione delle prestazioni del processo, si è scelto di variare le condizioni al contorno fissando due set di parametri (uno per ogni disinfettante) per simulare in tutto otto casi teorici di decadimento e inattivazione. Per il cloro è stato utilizzato un set parametrico proveniente da studi a scala di laboratorio effettuati da Haas et al. (1995) su acque superficiali provenienti dal bacino idrico Bull Run (USA). Per il PAA è stato invece utilizzato un set parametrico derivante dall'elaborazione di risultati ottenuti da Peroxychem (USA) con prove a scala di laboratorio su acque reflue depurate con PAA in diciotto impianti dislocati sul territorio USA. In entrambi i casi è stato usato l'*Escherichia coli* (*E.coli*) come microrganismo indicatore nelle prove di inattivazione. In Tabella 4.6 sono riportati i set parametrici utilizzati per il Cl libero e il PAA.

Tabella 4.6 Set parametrici utilizzati nella modellazione dei processi di decadimento e inattivazione per Cl libero (Haas et al., 1995) in acque superficiali e PAA (Peroxychem, USA) in acque reflue

Cl libero		PAA	
Decadimento – Cinetica di primo ordine		Decadimento – Cinetica di Haas-Finch	
k [min ⁻¹]	0,033	k [min ⁻¹]	0,028
		OD ₂ [mg/L]	0,783
		OD ₁₀ [mg/L]	3,915
Inattivazione – Cinetica di Hom		Inattivazione – Cinetica di Hom	
k _H [(mg/L) ⁻ⁿ · (min) ^{-m}]	10,99	k _H [(mg/L) ⁻ⁿ · (min) ^{-m}]	0,3221
n [-]	0,230	n [-]	0,608
m [-]	0,180	m [-]	0,476

Le simulazioni sono state condotte a due differenti concentrazioni per ogni disinfettante e ognuna è stata verificata in due diverse condizioni di carica batterica iniziale. Sono state prima di tutto simulate due concentrazioni tipicamente utilizzate a scala reale per il cloro e il PAA, rispettivamente 5 e 2 mg/L. È stata simulata poi una concentrazione comune a entrambi i disinfettanti, pari a 10 mg/L, per le due medesime condizioni di carica batterica iniziale già verificate alle dosi inferiori. Bisogna tener presente che in particolare per il PAA, tale concentrazione è molto elevata e tradizionalmente non applicata a scala reale.

È stato quindi possibile valutare la risposta in termini di efficienza di disinfezione dei diversi approcci modellistici, al variare di due importanti condizioni iniziali del processo. In Tabella 4.7 sono riassunti gli otto casi teorici simulati con i diversi approcci modellistici per i processi di decadimento e inattivazione.

Tabella 4.7 Casi teorici di modellazione dei processi di decadimento e inattivazione con Cl libero e PAA

Cl libero		PAA	
1° Caso		1° Caso	
C ₀ [mg/L]	5	C ₀ [mg/L]	2
n° [UFC/100 mL]	10 ⁷	n° [UFC/100 mL]	10 ⁷
2° Caso		2° Caso	
C ₀ [mg/L]	5	C ₀ [mg/L]	2
n° [UFC/100 mL]	8 · 10 ⁵	n° [UFC/100 mL]	8 · 10 ⁵
3° Caso		3° Caso	
C ₀ [mg/L]	10	C ₀ [mg/L]	10
n° [UFC/100 mL]	10 ⁷	n° [UFC/100 mL]	10 ⁷
4° Caso		4° Caso	
C ₀ [mg/L]	10	C ₀ [mg/L]	10
n° [UFC/100 mL]	8 · 10 ⁵	n° [UFC/100 mL]	8 · 10 ⁵

La modellazione del decadimento del Cl libero e del PAA a 5, 2 e 10 mg/L ha portato ai risultati mostrati nei grafici in Figura 4.20.

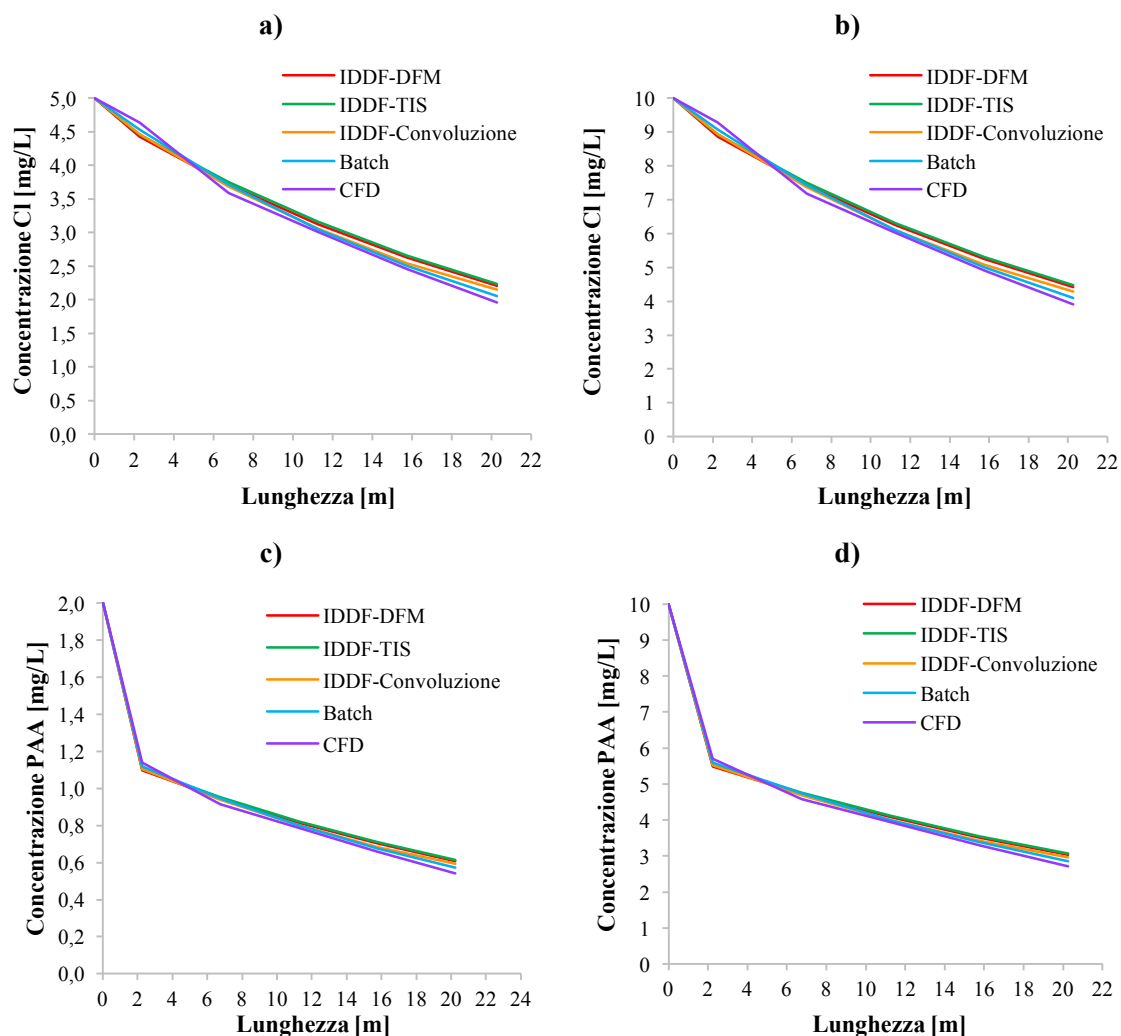


Figura 4.20 Decadimento simulato del Cl libero alle concentrazioni iniziali di 5 (a) e 10 (b) mg/L e del PAA alle concentrazioni iniziali di 2 (c) e 10 (d) mg/L, simulati con i diversi approcci modellistici

Per il cloro libero si osserva che il decadimento porta una diminuzione pari in media al 58 % rispetto alla concentrazione iniziale. Tra i diversi approcci modellistici non si osservano differenze significative, soprattutto tra le tre varianti dell’approccio IDDF. Si nota tuttavia che l’approccio CFD prevede una concentrazione inizialmente superiore agli altri casi, che va poi a diminuire fino a una concentrazione finale di disinfettante di poco inferiore rispetto ai modelli IDDF e batch. Tale differenza finale non risulta però particolarmente significativa in quanto varia tra un minimo di 0,1 mg/L rispetto all’approccio batch e un massimo di 0,28 mg/L rispetto all’approccio IDDF a 5 mg/L di Cl libero e tra un minimo di 0,19 mg/L rispetto all’approccio batch e un massimo di 0,56 mg/L rispetto all’approccio IDDF a 10 mg/L di Cl libero.

Il decadimento del PAA porta invece a raggiungere concentrazioni finali di disinfettante pari in media al 71 % in meno rispetto alla dose iniziale. In generale il decadimento del PAA risulta quindi più marcato rispetto a quello simulato per il Cl libero. Come per il Cl libero, la differenza tra la modellazione CFD e gli altri approcci risulta trascurabile. Infatti lo scarto tra le concentrazioni finali varia tra 0,03 mg/L rispetto all’approccio batch e 0,07 mg/L rispetto all’approccio IDDF a 2 mg/L di PAA e tra 0,14 mg/L rispetto all’approccio batch e 0,35 mg/L rispetto all’approccio IDDF a 10 mg/L di PAA. Per quanto riguarda la modellazione dell’inattivazione batterica è stato osservato che la previsione della capacità di abbattimento in termini di log di inattivazione a parità di concentrazione di disinfettante, è sostanzialmente indipendente dal numero di microrganismi in ingresso, sia per il Cl libero che per il PAA simulati con i tre approcci modellistici, come mostrano i valori in Tabella 4.8 e in Tabella 4.9. Ciò porta a supporre che per l’intervallo di carica batterica simulata le cinetiche di inattivazione implementate nei modelli non siano influenzate dalla variazione di tale parametro.

Tabella 4.8 Confronto tra i log di inattivazione previsti dai diversi modelli al variare del numero di microrganismi in ingresso a parità di concentrazione di Cl libero in funzione della lunghezza del reattore

log Cl libero 5 mg/l - 10 ⁷ UFC/100 mL						log Cl libero 5 mg/l - 8 · 10 ⁵ UFC/100 mL					
L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD	L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD
2,25	7,8	7,7	7,6	8,3	5,9	2,25	7,8	7,7	7,6	8,3	5,9
6,75	9,5	9,4	9,6	9,9	9,2	6,75	9,5	9,4	9,6	9,9	9,2
11,25	10,4	10,3	10,4	10,7	10,1	11,25	10,4	10,3	10,4	10,7	10,1
15,75	10,9	10,8	10,9	11,1	10,5	15,75	10,9	10,8	10,9	11,1	10,4
20,25	11,2	11,2	11,2	11,4	10,6	20,25	11,2	11,2	11,2	11,4	10,5
log Cl libero 10 mg/l - 10 ⁷ UFC/100 mL						log Cl libero 10 mg/l - 8 · 10 ⁵ UFC/100 mL					
L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD	L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD
2,25	9,0	8,8	8,8	9,8	6,9	2,25	9,0	8,8	8,8	9,8	6,9
6,75	11,1	11,0	11,2	11,6	10,7	6,75	11,1	11,0	11,2	11,6	10,7
11,25	12,1	12,0	12,2	12,5	11,8	11,25	12,1	12,0	12,2	12,5	11,8
15,75	12,7	12,7	12,8	13,0	12,2	15,75	12,7	12,7	12,8	13,0	12,1
20,25	13,1	13,1	13,2	13,4	12,3	20,25	13,1	13,1	13,2	13,4	12,3

Tabella 4.9 Confronto tra i log di inattivazione previsti dai diversi modelli al variare del numero di microrganismi in ingresso a parità di concentrazione di PAA in funzione della lunghezza del reattore

log PAA 2 mg/l - 10 ⁷ UFC/100 mL						log PAA 2 mg/l - 8 · 10 ⁵ UFC/100 mL					
L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD	L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD
2,25	1,7	1,7	1,6	1,8	0,9	2,25	1,7	1,7	1,6	1,8	0,9
6,75	2,7	2,7	2,7	2,9	2,5	6,75	2,7	2,7	2,7	2,9	2,5
11,25	3,3	3,3	3,4	3,6	3,2	11,25	3,3	3,3	3,4	3,6	3,2
15,75	3,8	3,7	3,8	4,0	3,6	15,75	3,8	3,7	3,8	4,0	3,6
20,25	4,1	4,1	4,1	4,3	4,0	20,25	4,1	4,1	4,1	4,3	4,0
log PAA 10 mg/l - 10 ⁷ UFC/100 mL						log PAA 10 mg/l - 8 · 10 ⁵ UFC/100 mL					
L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD	L [m]	IDDF- DFM	IDDF- TIS	IDDF- Conv	Batch	CFD
2,25	3,9	3,8	3,7	4,8	2,1	2,25	3,9	3,8	3,7	4,8	2,1
6,75	6,5	6,2	6,6	7,8	6,3	6,75	6,5	6,2	6,6	7,8	6,3
11,25	8,2	8,0	8,4	9,5	8,1	11,25	8,2	8,0	8,4	9,5	8,1
15,75	9,5	9,3	9,7	10,6	9,2	15,75	9,5	9,3	9,7	10,6	9,2
20,25	10,5	10,3	10,7	11,5	10,2	20,25	10,5	10,3	10,7	11,5	10,2

È invece emersa l’influenza della dose e del tempo di contatto, che probabilmente in queste condizioni di simulazione pesano di più nel determinare l’efficienza finale del processo. Ciò è messo in luce dalla rappresentazione grafica in Figura 4.21 dei log di inattivazione batterica simulati con i diversi approcci modellistici in funzione della lunghezza del reattore e relativi alle due differenti concentrazioni di Cl libero e PAA simulate. Data l’indipendenza dei risultati modellistici dalla condizione iniziale di carica batterica, nei grafici di Figura 4.21 sono riportati solo i log di inattivazione simulati con numero di microrganismi in ingresso pari a 10⁷ UFC/100 mL.

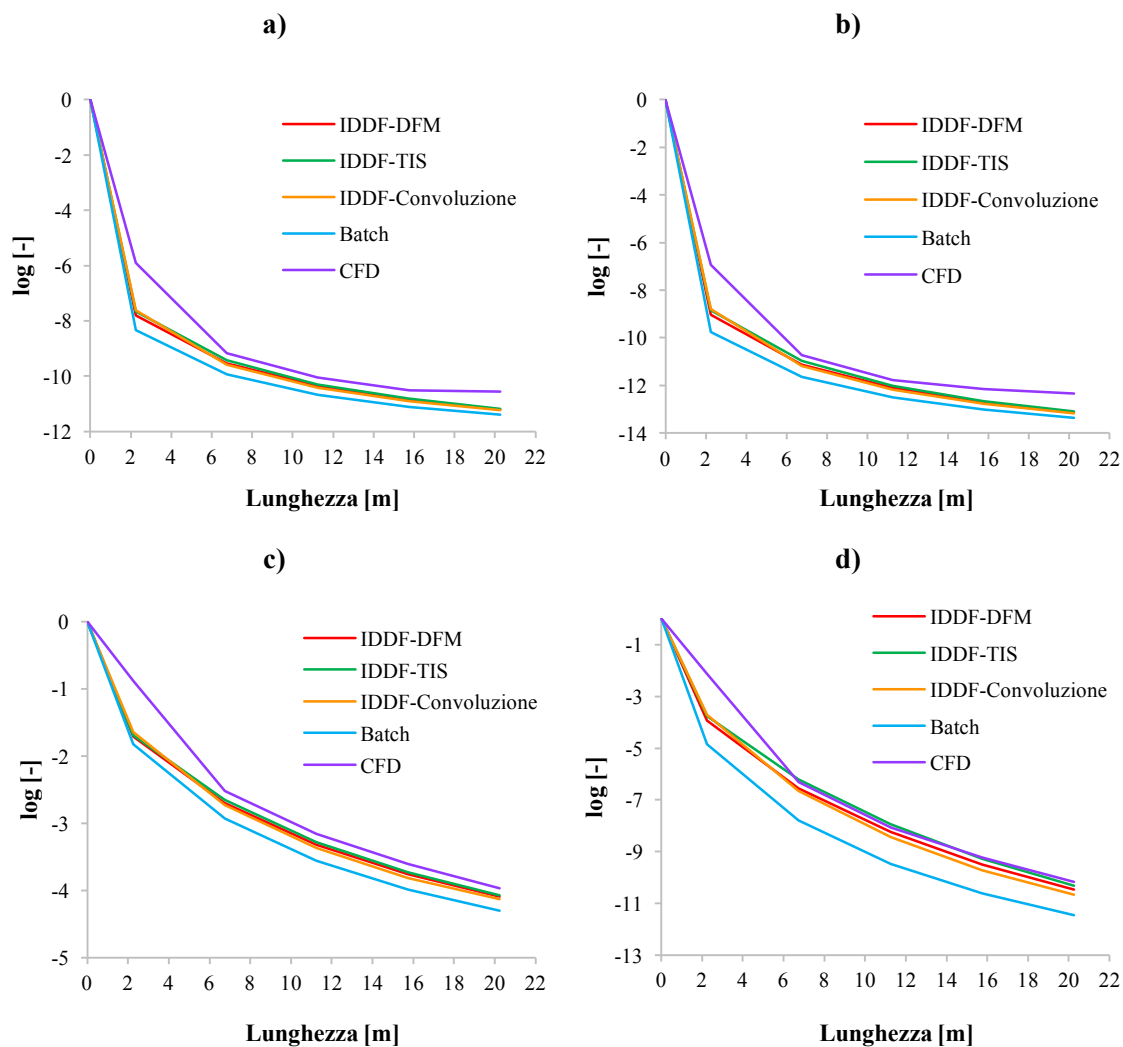


Figura 4.21 Log di inattivazione simulati con i diversi approcci modellistici in funzione della lunghezza del reattore per concentrazioni di Cl libero di 5 (a) e 10 (b) mg/L e per concentrazioni di PAA di 2 (c) e 10 (d) mg/L (carica batterica = 10^7 UFC/100 mL)

Per il Cl libero si osserva che in entrambi i casi la modellazione CFD risulta quella più cautelativa, in quanto prevede log di inattivazione inferiori in accordo con il decadimento CFD simulato, mentre l’approccio batch è quello che prevede log di inattivazione maggiori, anche se le differenze tra i log di inattivazione raggiunti si riducono progressivamente nel tempo; i massimi log raggiunti variano infatti tra 10,6 con l’approccio CFD e 11,4 con l’approccio batch per concentrazioni iniziali di cloro pari a 5 mg/L e tra 12,3 con l’approccio CFD e 13,3 con l’approccio batch per concentrazioni di cloro pari a 10 mg/L. L’approccio IDDF si trova invece in una situazione intermedia tra batch e CFD e si può notare come le differenti RTD implementate (DFM, TIS, convulsione) non portino a significative differenze in termini di log di abbattimento previsti.

Confrontando poi i log di inattivazione raggiunti alle due diverse concentrazioni di Cl libero, si può notare come questi non mostrino differenze significative. Infatti la differenza tra i massimi log raggiungibili dalle concentrazioni di Cl libero simulate varia tra 1,8 per l’approccio CFD e 2 per l’approccio batch, nell’ultimo canale del reattore. Tali differenze possono essere ritenute trascurabili in casi come questo in cui già a 5 mg/L di Cl libero si raggiungono log di inattivazione molto elevati che permettono la quasi totale disinfezione nel primo canale del reattore. Ciò è confermato anche dalle simulazioni condotte in CFD per il Cl libero e mostrate in Figura 4.22.

Anche nel caso di inattivazione con PAA, per entrambe le concentrazioni di disinfettante, l’approccio batch è quello che risulta meno cautelativo, prevedendo log di abbattimento maggiori. In particolare si osserva che all’aumentare della concentrazione di PAA l’approccio batch tende a diventare sempre meno cautelativo. La modellazione CFD, come nel caso del cloro, è invece quella più cautelativa, anche se risulta molto simile all’approccio IDDF in termini di prestazioni finali simulate. Inoltre l’approccio IDDF non mostra particolari variazioni tra le diverse RTD implementate. Va poi sottolineato che i massimi log di inattivazione raggiunti nell’ultimo canale del reattore mostrano differenze minime. Variano infatti tra 4 con l’approccio CFD e 4,3 con l’approccio batch per concentrazioni iniziali di PAA pari a 2 mg/L e tra 10,2 con l’approccio CFD e 11,4 con l’approccio batch per concentrazioni iniziali di PAA pari a 10 mg/L.

Mettendo a confronto poi i log di abbattimento raggiungibili dalle due concentrazioni di PAA si osserva in questo caso una differenza non trascurabile. Nell’ultimo canale sono riscontrabili scarti che variano tra 6,2 con l’approccio CFD e 7,2 con l’approccio batch, in termini di log di inattivazione.

In Figura 4.22 sono mostrati i contour delle simulazioni CFD di inattivazione a 5 e 10 mg/L di Cl libero. Sono riportati solo i casi di studio simulati con il numero di microrganismi iniziale maggiore (10^7 UFC/100 mL) visto le già ottime prestazioni ottenute in queste condizioni più critiche.

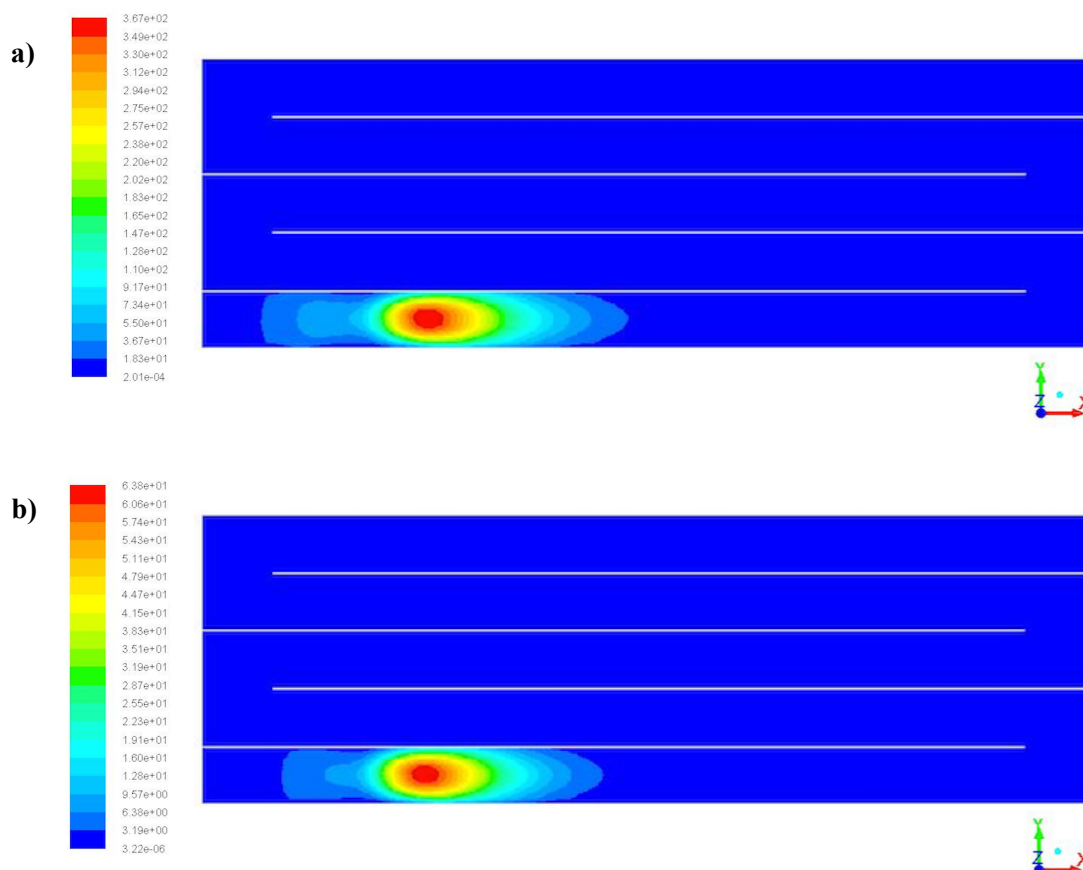


Figura 4.22 Contour del numero di microrganismi presenti in vasca per dosi iniziali di cloro pari a 5 (a) e 10 (b) mg/L e numero di microrganismi iniziale pari a 10^7 UFC/100 mL

Si osserva che il numero di microrganismi crolla intorno a valori prossimi allo zero già ben prima della fine del primo canale per entrambi i casi di studio che simulano l’inattivazione batterica con la condizione iniziale più critica (10^7 UFC/100 mL). I contour confermano le differenze trascurabili, in termini di prestazioni del processo di disinfezione, tra le simulazioni di inattivazione a 5 o 10 mg/L di Cl libero.

In Figura 4.23 sono mostrati i contour delle simulazioni CFD di inattivazione a 2 e 10 mg/L di PAA.

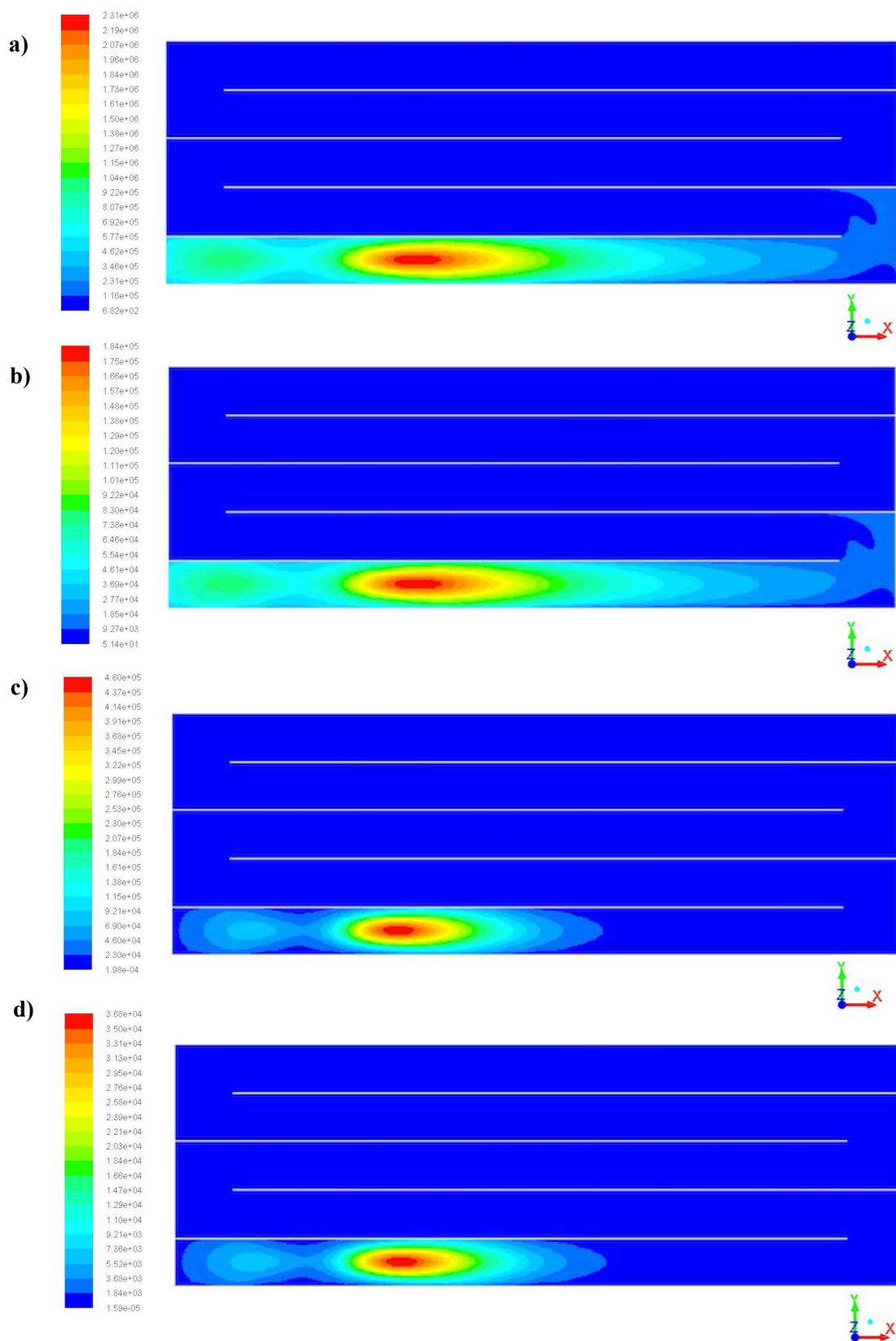


Figura 4.23 Contour del numero di microrganismi presenti in vasca per dosi iniziali di PAA pari a 2 mg/L (a), (b) e a 10 mg/L (c), (d) e numero di microrganismi iniziale pari a 10^7 (a), (c) e $8 \cdot 10^5$ (b), (d) UFC/100 mL

Per dosi di PAA pari a 2 mg/L e per entrambe le condizioni iniziali di microrganismi in ingresso si osserva una diminuzione di 4 ordini di grandezza dal secondo canale in poi. Non vengono però mai raggiunti valori prossimi allo zero all’interno del reattore, nemmeno nel caso di condizioni iniziali più favorevoli ($8 \cdot 10^5$ UFC/100 mL). Per raggiungere obiettivi di inattivazione maggiori è necessario in questo caso aumentare la dose di PAA.

Infatti a concentrazioni iniziali di PAA più elevate (10 mg/L) è possibile raggiungere un numero di microrganismi prossimo allo zero a partire già dalla fine del primo canale del reattore. In questo caso i log di abbattimento risultano confrontabili con quelli raggiunti dal cloro a 5 e 10 mg/L. Tuttavia l’inattivazione prevista dalle simulazioni a 2 mg/L di PAA rappresenta già un risultato soddisfacente che permetterebbe il rispetto con un ampio margine di sicurezza del limite normativo in vigore circa lo scarico in corpi idrici superficiali (5000 UFC/100 mL).

Capitolo 5: Conclusioni e sviluppi futuri

I risultati del confronto modellistico tra approccio IDDF e CFD, entrambi validati utilizzando dati sperimentali appositamente ricavati, hanno permesso di mettere in luce eventuali punti in comune, differenze, vantaggi o limiti degli approcci utilizzati. Per quanto riguarda l’aspetto fluidodinamico i risultati hanno mostrato come la differenza tra i modelli di turbolenza testati non sia particolarmente significativa, anche se è stato possibile individuare il modello RNG $k-\varepsilon$ *enhanced wall function* quale modello più idoneo per descrivere le condizioni fluidodinamiche all’interno del reattore, in quanto meglio si adatta a condizioni di flusso non completamente turbolento. Il confronto con i profili di velocità orizzontali ha permesso la validazione del modello. Sarebbe comunque utile condurre nuove prove sperimentali di velocità a una portata superiore rispetto a quella già verificata per avere a disposizione ulteriori profili di validazione, sia orizzontali che verticali; per le acquisizioni sarà necessario cercare di mantenere in bolla i supporti delle sonde ultrasoniche e, se non possibile, sarà importante pensare a un nuovo assetto che permetta una maggiore precisione nell’inclinazione delle sonde, in particolare per i profili verticali di velocità. Una possibile opzione per migliorare le modalità di acquisizione dei profili verticali potrebbe essere quella di posizionare le sonde sul fondo della vasca, in modo da avere un appoggio solido sulla parete.

La modellazione del trasporto di soluti conservativi nel reattore ha evidenziato che la modellistica classica è in grado di descrivere in modo soddisfacente le curve RTD sperimentali, ottenute da prove di tracciante svolte a scala pilota, con tutti e tre i modelli adottati: modello di dispersione assiale (DFM), modello dei reattori completamente miscelati in serie (TIS) e modello di convoluzione. Anche la curva RTD simulata in CFD con numero di Schmidt 10 riesce a descrivere in modo adeguato i dati sperimentali, anche se tra tutti i modelli verificati quello di convoluzione è l’unico in grado di cogliere il fenomeno della lunga coda finale di concentrazione che si osserva nelle curve sperimentali, dovuto alla presenza di zone morte. Tuttavia, considerando il ritardo osservato tra le curve RTD simulate in CFD rispetto ai dati sperimentali per tutti i numeri di Schmidt, sarebbe utile in futuro svolgere delle prove di tracciante nelle sezioni finali dei canali prima dell’inversione di flusso, al fine di valutare se il ritardo osservato per il modello CFD rispetto ai dati sperimentali rimane inalterato, oppure se la zona morta e la turbolenza locale associata all’inversione di flusso contribuiscono in maniera significativa. Ciò confermerebbe l’ipotesi che il ritardo accumulato di sezione

in sezione dal modello CFD è dovuto alle inversioni di flusso, che rappresentano una delle maggiori non idealità nel reattore.

Le curve RTD simulate con modellistica IDDF e CFD sono state implementate nelle successive fasi per la previsione del decadimento dei disinfettanti e dell’inattivazione batterica. Le simulazioni del decadimento dell’ipoclorito di sodio e del PAA in acqua di rete, validate con dati sperimentali ottenuti a scala pilota, hanno mostrato una migliore descrizione del fenomeno per il PAA, mentre per l’ipoclorito di sodio è stata osservata una costante sovrastima dei dati sperimentali. Ciò può essere imputabile all’idrodinamica del reattore, che non permette la descrizione accurata dei fenomeni che avvengono nel reattore utilizzando semplicemente i parametri stimati a scala di laboratorio. Va poi considerato che il decadimento dell’ipoclorito di sodio è risultato quasi trascurabile in acqua di rete, e ciò potrebbe aver reso meno affidabili i parametri stimati. Si è infatti osservato un decadimento più marcato nel caso del PAA con una riduzione del 26,5% rispetto al valore di concentrazione iniziale a dispetto di una riduzione del 9,7% rispetto al valore iniziale di concentrazione per l’ipoclorito di sodio. Inoltre, nel caso di caratteristiche qualitative dell’acqua tali da non determinare un significativo decadimento nel tempo, non sono state osservate particolari differenze o vantaggi tra gli approcci modellistici IDDF, CFD o batch per la previsione del fenomeno.

Per quanto riguarda i risultati delle simulazioni di inattivazione batterica, esse hanno evidenziato in tutti i casi che l’approccio batch è il meno cautelativo, quello CFD il più cautelativo e l’approccio IDDF si trova invece in una situazione intermedia tra i due, anche se le differenze non sono particolarmente marcate. Inoltre la capacità di inattivazione prevista dai modelli in termini di log di abbattimento si è mostrata indipendente dal numero di microrganismi in ingresso per l’intervallo verificato (tra $8 \cdot 10^5$ e 10^7 UFC/100 mL). Non avendo a disposizione dati sperimentali di validazione per queste ultime fasi di modellazione, un importante sviluppo futuro è l’allestimento e lo svolgimento di prove sperimentali di inattivazione a scala pilota utilizzando ipoclorito di sodio o acido peracetico.

Bibliografia

Al-Jasser, A. O. (2007). Chlorine decay in drinking-water transmission and distribution systems: Pipe service age effect. *Water Research*, 41(2), 387-396.

Amini, R., Taghipour, R., et al., 2011. Numerical assessment of hydrodynamic characteristics in chlorine contact tank. *Int. J. Numer. Methods Fluids* 67 (7), 885e 898.

Amy GL., Chadik PA., Chowdhury ZK. Developing models for predicting trihalomethane formation potential kinetics. *J Am Water Works Assoc* 1987a;79(7):89–96.

Amy G, Siddiqui M, Ozekin K, Zhu H-W, Wang C. Empirical based models for predicting chlorination and ozonation byproducts: haloacetic acids, chloral hydrate, and bromate. EPA report CX 819579, 1998.

Andrzejewski P, Kasprzyk-Hordern B, Nawrocki J, 2005. The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants., *Desalination* 176, 37-45.

Angeloudis, 2014. Numerical and experimental modelling of flow and kinetic processes in serpentine disinfection tank. PhD thesis. Cardiff University.

Antonelli, M., Rossi, S., Mezzanotte, V., & Nurizzo, C. (2006). Secondary effluent disinfection: PAA long term efficiency. *Environmental science & technology*, 40(15), 4771-4775.

Antonelli M., Turolla, A., Mezzanotte, V., & Nurizzo, C. (2013). Peracetic acid for secondary effluent disinfection: a comprehensive performance assessment.

AWWARF (1996) Characterisation and modeling of chlorine decay in distribution systems. AWWA, USA

Azzellino A., Antonelli M., Canziani R., Malpei F., Marinetti M., & Nurizzo, C. (2011). Multivariate modelling of disinfection kinetics: A comparison among three different disinfectants. *Desalination and Water Treatment*, 29(1-3), 128-139.

Bolaños, E.Q., Ocampo, J.T., Rodríguez, L.C., 2008. Applicability of computational fluid dynamics to simulate ozonation processes. *Ing. Desarro.* 24, 97e116.

Baldry MGC. The bactericidal, fungicidal, and sporicidal properties of hydrogen peroxide and peracetic acid. *J Appl Bacteriol* 1983;54: 417 – 23.

Baldry MGC., Fraser JAL. Disinfection with peroxygens. In: Payne KR, editor. Industrial biocides. New York, NY, USA: Wiley; 1988. p. 91 – 116.

Baldry MGC, French MS. Disinfection of sewage effluent with peracetic acid. *Water Sci Technol* 1989b; 21:203–6.

Bartrand, T.A., 2006. High Resolution Experimental Studies and Numerical Analysis of Fine Bubble Ozone Disinfection Contactors (Doctoral dissertation). Available from ProQuest Dissertations & Theses Database. (UMI No. 3239812).

Block SS. Disinfection, sterilization, and preservation. 4th ed. Philadelphia: Lea&Febiger Pubs; 1991.

Booth RA, Lester JN. The potential formation of halogenated by-products during peracetic acid treatment of final sewage effluent. *Water Res* 1995;29:1793 – 801.

Brown, D., Bridgeman, J., & West, J. R. (2011). Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 10(1), 79-99.

Carlson K., Pier D., Bellamy W., Carlson M., Ducoste J., Amy G., Rakness K., (2001). Implementation of The Integrated Disinfection Design Framework. AWWA Research Foundation, American Water Work Association.

Charrois, J. W., & Hrudey, S. E. (2007). Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations. *Water Research*, 41(3), 674-682.

Chowdhury, S., Champagne, P., & McLellan, P. J. (2009). Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: a chronological review. *Science of the Total Environment*, 407(14), 4189-4206.

Clark, R. M., & Sivaganesan, M. (2002). Predicting chlorine residuals in drinking water: Second order model. *Journal of water resources planning and management*, 128(2), 152-161.

Cockx, A., Do-Quang, Z., Line, A., Roustan, M., 1999. Use of computational fluid dynamics for simulating hydrodynamics and mass transfer in industrial ozonation towers. *Chem. Eng. Sci.* 54 (21), 5085e5090.

Crathorne B, Fawell J, Irving T, Harris N, Denny S, Whitmore T, et al. Sewage disinfection: by-product formation, ecotoxicology and microbiological efficacy. Report NR 2727. Medmenham, UK: Water Research Centre; 1991.

Crittenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

Deborde, M., & Von Gunten, U. R. S. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review. *Water research*, 42(1), 13-51.

Dell'Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M., & Santoro, D. (2007). Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination*, 215(1), 177-186.

Do-Quang, Z., Laine, J.M., 1997. Advanced design of ozonation contactor for drinking water treatment: use of computational fluid dynamics modelling for reactor performance evaluation. In: *Proceedings of the Annual Conference of the American water Works Association (AWWA)*, p. 531 vol. D., Atlanta.

Ducoste, J., Carlson, K., & Bellamy, W. (2001). The integrated disinfection design framework approach to reactor hydraulics characterization. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 50(4), 245-261.

Evans, H., Bauer, M., Goodman, N., Hague, J., Ta, T., 2003. The role of ozone in improving drinking water quality in London and Oxford. *Ozone Sci. Eng.* 25 (5), 409e416.

Fabris, R., Chow, C. W., Drikas, M., & Eikebrokk, B. (2008). Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water research*, 42(15), 4188-4196.

Falconer, R.A., Tebbutt, T.H.Y., 1986. A theoretical and hydraulic model study of a chlorine contact tank. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Part 2 e Research and Theory* 81, 255e276.

Falconer, R.A., Ismail, A.I.B.M., 1997. Numerical modeling of tracer transport in a contact tank. *Environment International* 23 (6), 763e773.

Feben D, Taras MJ, 1951. Studies on chlorine demand constants., *Journal Am Water Works Association* 43, 922-932.

Fluent 12.0 (2009). *Theory Guide*. Ansys Inc.

Fraser JAL., Godfree AF., Jones F. Use of peracetic in operational sewage sludge disposal to pasture. *Water Sci Technol* 1984; 17:451 – 66.

Freese SD, Nozaic DJ (2004) Chlorine: is it really so bad and what are the alternatives? *Water S Afr* 30(5):18–24.

Greene DJ, 2002. Numerical simulation of chlorine disinfection process in non-ideal reactors. PhD thesis, Drexel University.

Greene, D.J., Farouk, B., Haas, C.N., 2004. CFD design approach for chlorine disinfection processes. *Journal of the American Water Works Association* 96 (8), 138e150.

Greene, D.J., Haas, C.N., Farouk, B., 2006. Computational fluid dynamics analysis of the effects of reactor configuration on disinfection efficiency. *Water Environ. Res.* 78 (9), 909e919.

Gualtieri, C., 2007. Analysis of the effect of baffles number on a contact tank efficiency with Multiphysics 3.3. In: *Proceedings of the COMSOL User Conference 2007*, Napoli.

Gualtieri, 2010. RANS-based simulation of transverse turbulent mixing in a 2D geometry., *Environ Fluid Mech* 10, 137-156.

Gyurek, L.L., Finch, G., 1998. Modeling water treatment chemical disinfection kinetics. *J. Environ. Eng.* 124 (9), 783e793.

Haas CN, Karra SB, 1984a. Kinetics of microbial inactivation by chlorine-I. Review of results in demand-free systems., *Water Research*, 18(11), 1443-1449.

Haas, C.N., Karra, S.B., 1984b. Kinetics of microbial inactivation by chlorine-II. Kinetics in the presence of chlorine demand. *Water Res.* 18 (11), 1451e1454.

Haas, C. N., & Joffe, J. (1994). Disinfection under dynamic conditions: modification of Hom's model for decay. *Environmental science & technology*, 28(7), 1367-1369.

Haas, C.N., J. Joffe, U. Anmangandla, J.C. Hornberger, M.S. Health, J. Jacangelo and J. Glicker. 1995. *Development and Validation of Rational Design Methods of Disinfection*. Denver: AWWA Research Foundation (167 p).

Hallam, N. B., West, J. R., Forster, C. F., & Simms, J. (2001). The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Water Research*, 35(17), 4063-4071.

- Hannoun, I.A., Boulos, P.F., 1997. Optimizing distribution storage water quality: a hydrodynamic approach. *Applied Mathematical Modelling* 21 (9), 495e502.
- Hart, F.L., 1979. Improved hydraulic performance of chlorine contact chambers. *Journal e Water Pollution Control Federation* 51 (12), 2868e2875.
- Hart, F.L., Vogiatzis, Z., 1982. Performance of modified chlorine contact chamber. *Journal of Environmental Engineering Division, ASCE* 108 (EE3), 549e561.
- Hofman J., Wind D., Wols B., Uijttewaal W., 2007a. The use of CFD modeling to determine the influence of residence time distribution on the disinfection of drinking water in ozone contactors. In: *Proceedings of the COMSOL Users Conference, Grenoble*.
- Hua, F., West, J. R., Barker, R. A., & Forster, C. F. (1999). Modelling of chlorine decay in municipal water supplies. *Water Research*, 33(12), 2735-2746.
- Huang T., Brouckaert C.J., Pryor M., Buckley, C.A., 2004. Application of computational fluid dynamics modeling to an ozone contactor. *Water SA* 30 (1), 51e56.
- Janex, M.L., Savoye, P., Do-Quang, Z., Blatchley, E., Laine, J.M., 1998. Impact of water quality and reactor hydrodynamics on wastewater disinfection by UV, use of CFD modeling for performance optimization. In: *Proceedings of the 1998 19th Biennial Conference of the International Association on Water Quality. Part 5 (of 10), June, 1998. Elsevier Ltd, Vancouver, Can.*
- Khan L.A., Wicklein E.A., Texeira E.C., 2006. Validation of a three-dimensional computational fluid dynamics model of a contact tank. *J. Hydraulic Eng. ASCE* 132 (7), 741e746.
- Kim, D., Kim, J.H., Stoesser, T., 2009. LES and RANS Modeling of Flow in an Ozone Contactor e Mean and Instantaneous Turbulent Flow Characteristics, 33rd IAHR Congress, Vancouver, BC, Canada.
- Kim, D., Kim, D.I., Kim, J.H., Stoesser, T., 2010. Large eddy simulation of flow and tracer transport in multichamber ozone contactors. *J. Environ. Eng.* 136, 22e31.
- Kitis M. (2004). Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. Department of Environmental Engineering, Suleyman Demirel University, Isparta, Turkey.

Leaper S. Synergistic killing of spores of *Bacillus subtilis* by peracetic acid and alcohol. *J Food Technol* 1984;19:355–60.

Lee, S., Shin, E., Kim, S.H., Park, H., 2011. Dead zone analysis for estimating hydraulic efficiency in rectangular disinfection chlorine contactors. *Environmental Engineering Science* 28 (1), 25e33.

Lefevre F, Audic JM, Ferrand F. Peracetic acid disinfection of secondary effluents discharged off coastal seawater. *Water Sci Technol* 1992; 25:155– 64.

Levenspiel O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. Third edition, John Wiley & Sons.

Liberti L., Notarnicola M. Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. *Water Sci Technol* 1999; 40:235 – 45.

Louie, D.S., Fohrman, M.S., 1968. Hydraulic model studies of chlorine mixing and contact chambers. *Journal of Water Pollution Control Federation* 40 (2), 174e184.

Luukkonen, T., Teeriniemi, J., Prokkola, H., Rämö, J., & Lassi, U. (2014). Chemical aspects of peracetic acid based wastewater disinfection. *Water SA*, 40(1), 73-80.

Marske, D.M., Boyle, J.D., 1973. Chlorine contact chamber design e a field evaluation. *Water & Sewage Works* 120 (1), 70e77.

Menaia J, Coelho ST, Lopes A, Fonte E, Palma J (2002) Dependency of bulk chlorine decay rates on flow velocity in water distribution networks. *World Water Congress 2002*, Melbourne, 7–12 April.

Monarca S, Richardson SD, Feretti D, Grotto M, Thruston AD, Zani C, et al. Mutagenicity and disinfection by-products in surface drinking water disinfected with peracetic acid. *Environ Toxicol Chem* 2002;21: 309 – 18.

Nurizzo, C., Antonelli, M., Profaiser, M., & Romele, L. (2005). By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. *Desalination*, 176(1), 241-253.

Peplinski, D.K., Ducoste, J.J., 2002. Modeling of disinfection contactor hydraulics under uncertainty. *J. Environ. Eng. ASCE* 128 (11), 1056e1067.

Pope S.B., 2000. *Turbulent Flows*. Cambridge University Press.

Rauen, W.B., 2005. Physical and numerical modelling of 3-D flow and mixing processes in contact tanks. PhD thesis, Cardiff University.

Rauen, W.B., Lin, B., Falconer, R.A., Teixeira, E.C., 2008. CFD and experimental model studies for water disinfection tanks with low Reynolds number flows. *Chemical Engineering Journal* 137 (3), 550e560.

Rauen, W. B., Angeloudis, A., & Falconer, R. A. (2012). Appraisal of chlorine contact tank modelling practices. *Water research*, 46(18), 5834-5847.

Rice E.W., Bridgewater L. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation 2012.

Rossi S., Antonelli, M., Mezzanotte V., & Nurizzo C. (2007). Peracetic acid disinfection: a feasible alternative to wastewater chlorination. *Water Environment Research*, 341-350.

Rudd T, Hopkinson LM. Comparison of disinfection techniques for sewage and sewage effluents. *J Inst Water Environ Manag* 1989;3:612–8.

Sadiq R., Rodriguez M.J. (2004). Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. Institute for Research in Construction, National Research Council, Ottawa, ON, Canada, Département d'Aménagement, 1624 Pavillon Savard, Université Laval Québec City, QC, Canada.

Salzano F, Gualtieri C, 2014. The effect of baffle spacing on hydrodynamics and solute transport in serpentine contact tanks (discussion)., *Journal of hydraulic research* 52, 152-154.

Sánchez-Ruiz, C., Martínez-Royano, S., & Tejero-Monzón, I. (1995). An evaluation of the efficiency and impact of raw wastewater disinfection with peracetic acid prior to ocean discharge. *Water Science and Technology*, 32(7), 159-166.

Santoro, D., Bartrand, T. A., Greene, D. J., Farouk, B., Haas, C. N., Notarnicola, M., & Liberti, L. (2005). Use of CFD for wastewater disinfection process analysis: E. coli inactivation with peroxyacetic acid (PAA). *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3(1).

Santoro, D., Crapulli, F., Raisee, M., Raspa, G., & Haas, C. N. (2015). Nondeterministic Computational Fluid Dynamics Modeling of Escherichia coli Inactivation by Peracetic Acid in Municipal Wastewater Contact Tanks. *Environmental science & technology*, 49(12), 7265-7275.

Shiono, K., Teixeira, E.C., 2000. Turbulence characteristics in a baffled contact tank. *Journal of Hydraulic Research* 38 (4), 271e278.

Smagorinsky J., 1963. General circulation experiments with the primitive equations. *Mon. Weather Rev.* 93, 99e164.

Stamou, A.I., 2002. Verification and application of a mathematical model for the assessment of the effect of guiding walls on the hydraulic efficiency of chlorination tanks. *J. Hydroinf.* 4 (4), 245e254.

Stamou, A.I., 2008. Improving the hydraulic efficiency of water process tanks using CFD models. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (8), 1179e1189.

Stampi, S., De Luca, G., & Zanetti, F. (2001). Evaluation of the efficiency of peracetic acid in the disinfection of sewage effluents. *Journal of Applied Microbiology*, 91(5), 833-838.

Stropky, D., Pouqatch, K., Nowak, P., Salcudean, M., Pagorla, P., Gartshore, I., Yuan, J.W., 2007. RTD (residence time distribution) predictions in large mechanically aerated lagoons. *Water Sci. Technol.* 55 (11), 29e36.

Tafilaku, M.L.A., 2010. Chlorine Contact Optimization Utilizing Cfd Modeling, 2010 Annual Conference Technical Papers e NC AWWA-WEA.

Talvy, S., Debaste, F., Martinelli, L., Chauveheid, E., Haut, B., 2011. Development of a tool, using CFD, for the assessment of the disinfection process by ozonation in industrial scale drinking water treatment plants. *Chem. Eng. Sci.* 66 (14), 3185e 3194.

Teixeira, E.C., 1993. Hydrodynamic processes and hydraulic efficiency of chlorine contact units. PhD thesis, University of Bradford.

Teixeira, E.C., Chacaltana, J.T.A., Pacheco, C.G., Siqueira, R.N., 2004. Use of flow through curves to calibrate and validate numerical models of solute transport in contact tanks. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Hydroinformatics*, Singapore.

Thayanity, M., 1984. Hydraulic design aspects of chlorine contact tanks. MSc thesis, University of Birmingham.

Thyn, J., Ha, J.J., Strasak, P., Zitny, R., 1998. RTD prediction, modeling and measurement of gas flow in reactor. *Nukleonika* 43 (1), 95e114.

- Trussell, R.R., Chao, J.L., 1977. Rational design of chlorine contact facilities. *Journal e Water Pollution Control Federation* 49 (4), 659e667.
- Tutumi M, Imamura K, Hatano S, Watanabe T. Antimicrobial action of peracetic acid. *J Food Hyg Soc* 1973; 15:116–20.
- U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Water Engineering Research Laboratory, Genter for Environmental Research Information (1986). Design manual, municipal wastewater disinfection, 31-52, Cincinnati, OH.
- Vasconcelos, J. J., Rossman, L. A., Grayman, W. M., Boulos, P. F., & Clark, R. M. (1997). Kinetics of chlorine decay. *American Water Works Association. Journal*, 89(7), 54.
- Versteeg H.K., Malalasekera W., 1995. An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method. Longman Scientific&Technical.
- Vieira, P., Coelho, S. T., & Loureiro, D. (2004). Accounting for the influence of initial chlorine concentration, TOC, iron and temperature when modelling chlorine decay in water supply. *Journal of water supply: Research and Technology-AQUA*, 53(7), 453-467.
- Wang, H., Falconer, R.A., 1998a. Simulating disinfection processes in chlorine contact tanks using various turbulence models and high-order accurate difference schemes. *Water Research* 32 (5), 1529e1543.
- Wang, H., Falconer, R.A., 1998b. Numerical modeling of flow in chlorine disinfection tanks. *Journal of Hydraulic Engineering* 124 (9), 918e931.
- Wang, H., Shao, X., Falconer, R.A., 2003. Flow and transport simulation models for prediction of chlorine contact tank flowthrough curves. *Water Environment Research* 75 (5), 455e471.
- Warton B, Heitz A, Joll C, Kagi R (2006) A new method for calculation of the chlorine demand in natural and treated waters. *Water Res* 40:2877–2884.
- White GC (1974) Disinfection: present and future. *J Am Water Works Assoc* 66(12):689–690.
- White's Handbook of Chlorination and alternative disinfectant. V edition. 2010, WILEY.

Wilson, J.M., Venayagamoorthy, S.K., 2010. Evaluation of hydraulic efficiency of disinfection systems based on residence time distribution curves. *Environmental Science & Technology* 44 (24), 9377e9382.

Wols, B.A., Hofman, J.A.M.H., Uijttewaal, W.S.J., Rietveld, L.C., Stelling, G.S., van Dijk, J.C., 2008a. A particle tracking technique to estimate disinfection efficacy in drinking water treatment plants. In: 6th International Conference on CFD in the Oil and Gas, Metallurgical and Process Industries, Trondheim.

Wols, B.A., Uijttewaal, W.S., Rietvelda, L.C., Stellinga, G.S., van Dijka, J.C., Hofman, J.A.M.H., 2008b. Residence time distributions in ozone contactors. *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* 30 (1), 49e57.

Wols, B.A., Hofman, J.A.M.H., Uijttewaal, W.S.J., Rietveld, L.C., van Dijk, J.C., 2010a. Evaluation of different disinfection calculation methods using CFD. *Environ. Model. Softw.* 25, 573e582.

Wols, B.A., Shao, L., Uijttewaal, W.S.J., Hofmana, J.A.M.H., Rietveld, L.C., van Dijk, J.C., 2010b. Evaluation of experimental techniques to validate numerical computations of the hydraulics inside a UV bench-scale reactor. *Chem. Eng. Sci.* 65 (15), 4491e4502.

Yeh H-D, Wen S-B, Chang Y-C, Lu C-S (2008) A new approximate solution for chlorine concentration decay in pipes. *Water Res* 42:2787–2795.

Yuan Z, Ni Y, van Heiningen ARP. Kinetics of peracetic acid decomposition: Part I. Spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions. *Can J Chem Eng* 1997; 75:37–41.

Zhang G.R., Kiene L., Wable O., Chan U.S. and Duguet J.P. (1992) Modelling of chlorine residual in the water distribution network of Macao. *Environ. Technol.* 13,937-946.

Zhang, G., Lin, B., Falconer, R.A., 2000. Modelling disinfection byproducts in contact tanks. *Journal of Hydroinformatics* 2 (2), 123e132.

Zhang, J.P., 2006. An Integrated Design Approach for Improving Drinking Water Ozone Disinfection Treatment Based on Computational Fluid Dynamics (Doctoral dissertation). Available from ProQuest Dissertations & Theses database. (UMI No. NR36453).

Zhang, J.P., Huck, M., Anderson, B.W., Stublely, D.G., 2007. A computational fluid dynamics based integrated disinfection design approach for improvement of full-scale ozone contactor performance. *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* 29 (6), 451e460.

Zhang J., Tejada-Martinez A.E., Zhang Q., 2014. Developments in computational fluid dynamics- based modeling for disinfection technologies over the last two decades: A review. *Environmental modelling & software* 58, 71-85.

Zhang, J., Tejada-Martínez, A.E., Zhang, Q., 2014b. Evaluation of LES and RANS for determining hydraulic performance of water disinfection systems. *J. Fluids Eng.* (in press).