

MESSA A PUNTO DI UN SISTEMA PER LA SIMULAZIONE DI INQUINAMENTO IN ATMOSFERE CONFINATE

Il controllo dell'inquinamento in atmosfere confinate presuppone l'elaborazione di un programma e l'effettuazione di un certo numero di misure, la cui corretta interpretazione richiede la conoscenza della loro precisione e accuratezza. A tale scopo è necessario che le apparecchiature, i materiali ed i metodi vengano sottoposti a verifica sperimentale utilizzando standard di riferimento [1, 2, 3]. Al riguardo, particolare difficoltà si riscontra nella messa a punto di sistemi per la preparazione di miscele gassose standard dinamiche. Due problemi soprattutto rivestono notevole importanza: il primo relativo alla generazione vera e propria del singolo standard, il secondo relativo alla preparazione di miscele di cui siano note le principali caratteristiche chimico-fisiche.

Per la realizzazione del sistema di generazione di standard gassosi dinamici, tra le varie tecniche disponibili, se ne sono scelte due, entrambe caratterizzate dal partire da inquinanti allo stato liquido: quella che utilizza tubi a permeazione [4, 5, 6] e quella che utilizza saturatori d'aria.

Nella messa a punto del sistema è stata posta particolare attenzione all'ottenimento di una buona stabilità nel tempo delle miscele generate e di una buona corrispondenza tra i valori di concentrazione di inquinante previsti e misurati.

CONFIGURAZIONE DEL SISTEMA

Il sistema messo a punto (figura 1 e tabella 1) comprende quattro sezioni: la prima di generazione degli standard, la seconda di omogeneizzazione e unificazione delle miscele, la terza di campionamento e la quarta di controllo.

La sezione di generazione è costituita da una camera per tubi a permeazione, con regolazione della temperatura fissa a 35 °C ($\pm 0,1$ °C), e da due camere di saturazione (figura 2), con regolazione della temperatura variabile dalla temperatura ambiente fino a 99 °C ($\pm 0,25$ °C). La concentrazione di inquinante può essere variata, variando le portate dell'aria di trasporto (*carrier*) e di diluizione in un miscelatore.

La sezione di omogeneizzazione è costituita da una camera da 300 l, all'interno della quale vengono regolate la temperatura da 0 a 100 °C (± 1 °C) e l'umidità relativa dal 18 al 92% (+5/-2%). La camera è dotata di manipolatore, che rende possibile l'esposizione di campionatori passivi e la verifica di strumenti portatili.

La sezione di campionamento è costituita da tre linee parallele, con regolazione della portata da 0 a 100 ml/min ($\pm 1\%$ del valore di fondo scala).

La sezione di controllo comprende una valvola campionatrice au-

Tabella 1 - Componenti del sistema

SEZIONE 1

- 1.1 Alimentazione aria cromatografica (2 atm)
- 1.2 Tubazioni in nylon (Nycoil TN 3100 B, diametro interno 4,7 mm)
- 1.3 Camera per tubi a permeazione (AID modello 330 A)
- 1.4 Saturatore d'aria (v. figura 2, in acciaio inossidabile)
 - 1.4.1 Regolatori di pressione (Norgren modello RO6)
 - 1.4.2 Valvole micrometriche (Hoke modello 1654 G4B)
 - 1.4.3 Flussometro aria *carrier* (Brooks R-2-15-AAA)
 - 1.4.4 Flussometro aria di diluizione (Aalborg FM 102-05)
 - 1.4.5 Regolatore di temperatura (TAO TC 34 N modificato)
 - 1.4.6 Tubazioni e raccordi (Cotelco, in acciaio inossidabile diametro esterno 3 mm, in ottone 3,175 mm (1/8 di pollice) NPT)

SEZIONE 2

- 2.1 Camera di omogeneizzazione/ esposizione (Mazzali Climatest modificata, in acciaio inossidabile AISI 304)

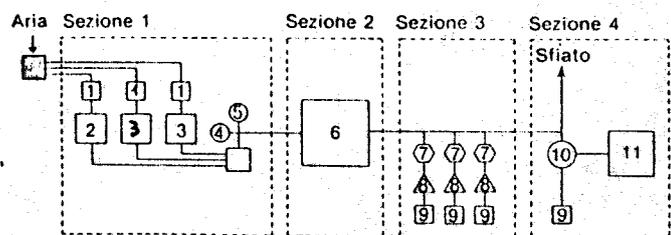
SEZIONE 3

- 3.1 Valvole solenoidali a due vie (Peter Paul modello 26KK9ZCV)
- 3.2 Flussometri di massa (Brooks, sensori di flusso modello 5810 N e valvole di regolazione modello 5835 N)

SEZIONE 4

- 4.1 Valvola rotativa a otto porte (Dani RSU 108)
- 4.2 Gascromatografo (Shimadzu GC MINI 2, F.I.D.)
- 4.3 Integratore (Shimadzu Chromatopac CR 3A)

Figura 1 - Configurazione del sistema: 1 = regolatore di pressione; 2 = camera per tubi a permeazione; 3 = saturatore d'aria; 4 = termometro; 5 = manometro; 6 = camera di omogeneizzazione/esposizione; 7 = tubo di carbone attivo; 8 = flussometro di massa; 9 = pompa; 10 = valvola campionatrice; 11 = gascromatografo



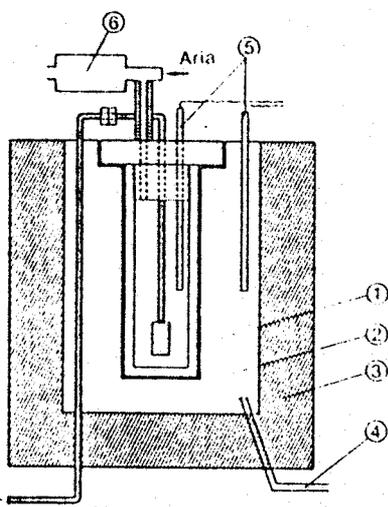


Figura 2 - Saturatore d'aria: 1 = camera di saturazione; 2 = cilindro in alluminio; 3 = isolamento termico; 4 = alimentazione elettrica; 5 = termometro a resistenza; 6 = miscelatore

tomatica, un gascromatografo e un integratore.

VERIFICA DELLE PRESTAZIONI

Le sezioni di generazione e omogeneizzazione degli standard gassosi sono state sottoposte a successive verifiche sperimentali e modifiche per migliorarne le prestazioni [7]. In particolare si è cercato di minimizzare lo scarto tra i valori di concentrazione previsti e quelli misurati, ed inoltre di ottenere standard il più possibile costanti nel tempo.

Nel caso dei tubi a permeazione, l'emissione di inquinante può essere calcolata [6] tramite l'equazione:

$$Q = 2 \pi L \rho P_T (p_i - p_o) / \ln r_o / r_i \quad (1)$$

dove:

- Q = portata in massa dell'inquinante gassoso in uscita dalla camera per tubi a permeazione (mg/min);
- L = lunghezza del tubo a permeazione (cm);
- ρ = densità dell'inquinante gassoso (mg/cm^3);
- P_T = coefficiente di permeabilità del materiale di parete del tubo a permeazione, alla temperatura T ($\text{cm}^3/\text{min cm}^2 \text{ atm}/\text{cm}$);
- p = pressione parziale dell'inquinante gassoso (atm); gli indici i ed 0 fanno riferimento, rispettivamente, alla superficie interna ed esterna del tubo a permeazione: p_i corrisponde alla tensione di vapore dell'inquinante liquido alla temperatura T, mentre $p_o \rightarrow 0$;
- r = raggio del tubo a permeazione (cm); indici i ed 0 definiti come sopra.

Si sono utilizzati tubi in teflon TFE di diametro esterno 6,35 mm, spessore di parete 0,76 mm e con lunghezza utile di permeazione di 2 cm per gli inquinanti benzene e toluene, e tubi in teflon FEP dello stesso diametro e spessore, ma con lunghezza utile di permeazione di 6 cm, per il m-xilene.

Le emissioni dei diversi inquinanti sono state determinate mediante pesate successive dei tubi ogni circa 50 h, per un periodo di circa 800 h. L'andamento di tale calibrazione gravimetrica è esemplificato per il toluene nella figura 3; il valore finale di emissione ottenuto è pari al 96,5% di quello calcolato dal coefficiente di permeabilità fornito dal costruttore del tubo. Nella figura 4 viene riportato, sempre per il toluene, l'andamento nel tempo dell'emissione determinata per via gascromatografica all'uscita dalla camera di permeazione; per valore atteso si intende il valore finale precedente-

mente determinato per via gravimetrica. Concentrazione di inquinante ed emissione sono legate dalla relazione:

$$C = Q / (F_c + F_d) \quad (2)$$

dove:

- C = concentrazione dell'inquinante nella corrente gassosa in uscita dalla camera per tubi a permeazione (mg/m^3);
- F_c = portata in volume dell'aria carrier (m^3/min);
- F_d = portata in volume dell'aria di diluizione (m^3/min).

Nel caso dei saturatori d'aria, l'emissione di inquinante può essere calcolata tramite l'equazione:

$$Q = \frac{p_v}{RT} M F_c \cdot 10^6 \quad (3)$$

dove:

- Q = portata in massa dell'inquinante gassoso in uscita dalla camera di saturazione (mg/min);
- p_v = tensione di vapore dell'inquinante liquido alla temperatura T (atm);
- R = costante dei gas (0,082 l atm/mole K);
- T = temperatura (K);
- M = peso molecolare dell'inquinante (g/mole).

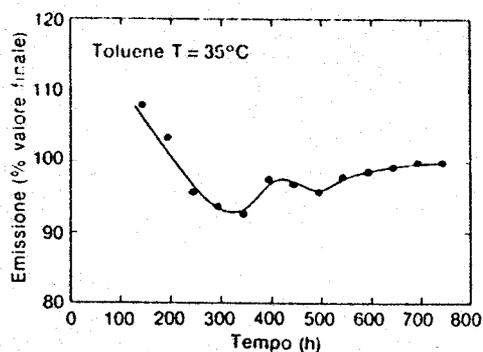


Figura 3 - Calibrazione gravimetrica di un tubo a permeazione: andamento nel tempo dell'emissione di inquinante espressa in % del valore finale

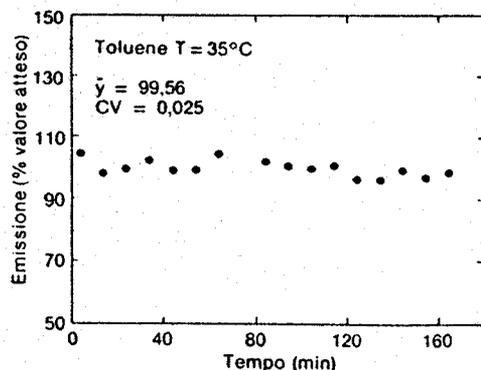


Figura 4 - Stabilità nel tempo della miscela aria-inquinante all'uscita dalla camera di permeazione: andamento dell'emissione di inquinante determinata per via gascromatografica ed espressa in % del valore atteso (corrispondente al valore finale della calibrazione gravimetrica): \bar{y} = valor medio della grandezza y in ordinate; CV = coefficiente di variazione di y

La relazione (2) collega ora all'emissione la concentrazione dell'inquinante nella corrente gassosa in uscita dalla camera di saturazione. Nella figura 5 vengono confrontate le emissioni determinate per via gascromatografica e quelle calcolate per il toluene a tre diverse temperature e al variare della portata del *carrier*; nella figura 6 vengono riportati gli andamenti nel tempo delle emissioni determinate, sempre per via gascromatografica, all'uscita dal saturatore per benzene, toluene e *m*-xilene.

La camera di omogeneizzazione ed esposizione dei campionatori passivi viene portata alla concentrazione di inquinante desiderata mediante evaporazione di una quantità pesata dell'inquinante stesso prima di iniziare l'immissione della miscela standard. Da diverse prove condotte si è visto che è necessario evaporare una quantità di inquinante superiore di circa il 10% a quella richiesta per portare la camera alla concentrazione desiderata; e ciò per sopperire alle perdite che si verificano durante l'evaporazione essenzialmente per adsorbimento sulle guarnizioni e sui guanti del manipolatore.

Questa procedura porta ad avere una concentrazione di inquinante in uscita dalla camera di omogeneizzazione che in un primo tempo diminuisce rapidamente, per poi stabilizzarsi dopo circa 40 min dall'inizio dell'immissione della miscela, come è descritto ad esempio nella figura 7 per il toluene. È opportuno al riguardo osservare che, per una portata totale $F = F_c + F_d = 3,48$ l/min ed essendo il volume della camera di omogeneizzazione $V = 300$ l, il tempo di permanenza è $\tau = V/F = 86$ min. Assumendo la camera perfettamente mescolata ed inizialmente a concentrazione di inquinante pari a C_i ,

e la concentrazione di alimentazione pari a C^0 , è possibile scrivere, nell'ipotesi di assenza di perdite:

$$V \frac{dC}{dt} = F (C^0 - C) \quad (4)$$

con $C = C_i$ a $t = 0$ e quindi

$$C = C^0 + (C_i - C^0)e^{-t/\tau} \quad (5)$$

È facile osservare che partendo con la camera priva di inquinante (cioè $C_i = 0$), si sarebbe ottenuto, dopo $t = 120$ min, $C = 0,75 C^0$ e dunque assai più lontano dal valore finale (C^0) di quanto misurato sperimentalmente. Sarebbero stati necessari infatti circa 260 min per ottenere in uscita il 95% del valore alimentato. Ciò quantifica il risparmio di tempo ottenuto grazie alla procedura descritta. Infatti, partendo da un valore iniziale di concentrazione $C_i = 1,1 C^0$, si ottengono tempi di risposta assai più rapidi, che il modello sopra riportato prevede, almeno qualitativamente, come appare dalla curva 2 mostrata nella stessa figura 7. Certamente il modello, non prevedendo perdite, non può rendere conto del perché sia preferibile iniziare con un eccesso del 10%. Ciò è però ben evidenziato dalle risultanze sperimentali.

Da ultimo è stata studiata l'influenza del sistema di umidificazione operante nella camera di omogeneizzazione sulla ripetibilità nel tem-

Figura 5 - Confronto tra le emissioni di inquinante: 1 = determinate per via gascromatografica e 2 = calcolate (equazione 3) all'uscita dalla camera di saturazione a tre diverse temperature e al variare della portata del *carrier* (y = ordinate, x = ascisse)

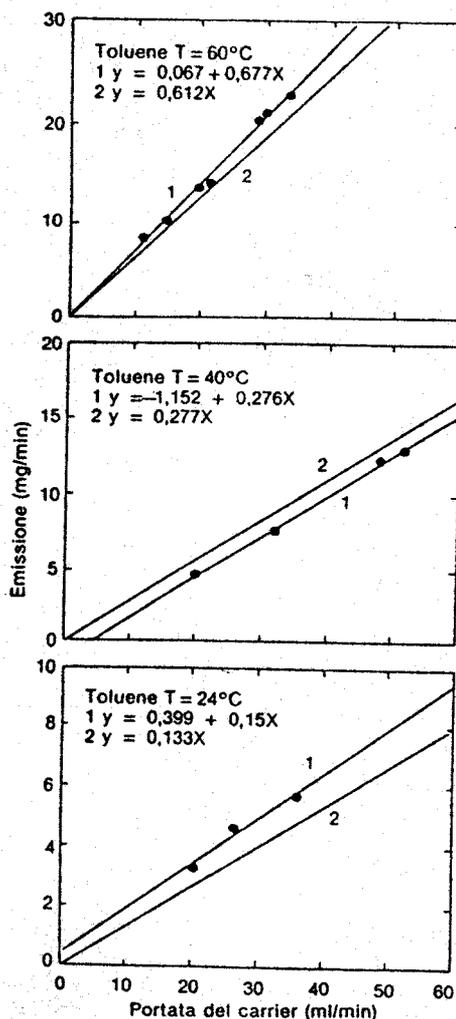
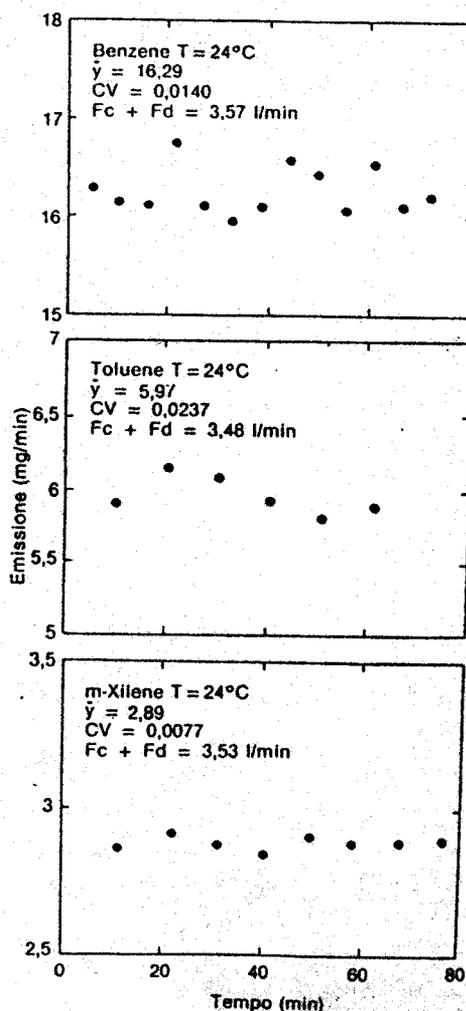


Figura 6 - Stabilità nel tempo delle miscele aria-inquinante all'uscita dal saturatore: andamenti delle emissioni di inquinanti determinate per via gascromatografica



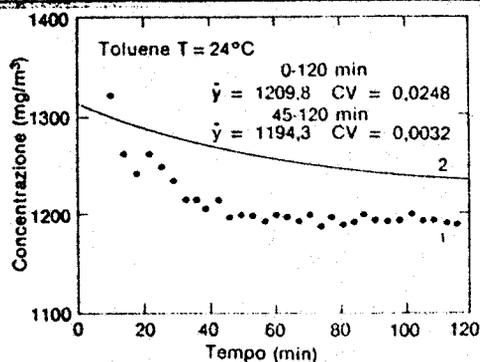


Figura 7 - Stabilità nel tempo delle miscele aria-inquinante (generate mediante saturatore) all'uscita dalla camera di omogeneizzazione; andamento della concentrazione di inquinante: 1 = misurata per via gascromatografica, dall'inizio dell'immissione di miscela, in relazione alla procedura di avvio descritta nel testo; 2 = calcolata (equaz. 5 per $C^1 = 1,1 C^0$)

po delle miscele aria-inquinante generate mediante saturatore; a tale scopo sono state effettuate prove a temperatura e concentrazione di inquinante (di ingresso nella camera di omogeneizzazione) costanti, facendo variare l'umidità relativa. I risultati ottenuti, ad esempio per il toluene, alla temperatura di 24 °C e con concentrazioni di ingresso di 1500 ÷ 1600 mg/m³, facendo variare l'umidità relativa tra il 20 e il 90%, hanno evidenziato che il coefficiente di variazione globale (inerente al saturatore d'aria e alla camera di omogeneizzazione, oltre ovviamente al metodo analitico adottato), in 15 determinazioni successive per via gascromatografica della concentrazione di uscita dalla camera di omogeneizzazione, resta sempre compreso tra 0,004 e 0,016, con un minimo pressoché piatto per valori di umidità relativa nella fascia tra il 40 e il 70%. Tale comportamento è dovuto essenzialmente al fatto che il sistema di umidificazione (a vapore) e deumidificazione (per congelamento) è costretto ad intervenire con maggiore frequenza quando il valore di umidità relativa prescelto si colloca sulle fasce esterne del campo di regolazione.

CONCLUSIONI

Il sistema realizzato è in grado di dare buoni risultati nella generazione di standard gassosi dinamici di inquinanti.

Gli scostamenti tra valori di concentrazione calcolati e misurati dipendono principalmente dalle difficoltà di misura e regolazione della temperatura e delle portate. In particolare, nel caso di generazione mediante tubi a permeazione lo scostamento tra valori calcolati e misurati è in buona parte riconducibile alla imprecisione con cui sono stati determinati i parametri caratteristici dell'emissione.

Buona è la ripetibilità delle miscele aria-inquinante all'uscita dalla camera di omogeneizzazione con il sistema di umidificazione disinserito o con umidità relativa compresa nella fascia intermedia di regolazione per la temperatura prefissata; nelle fasce laterali della regolazione il sistema di regolazione dell'umidità relativa costituisce invece una fonte di disturbo, non tale però da rendere inaccettabili gli standard generati.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.E. Schirmer, T.R. Pahl, D.W. Phelps, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 95 (1984)
- [2] S.W. Dixon, J.F. Vasta, L.T. Freeland, D.J. Calvo, R.E. Hemingway, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 99 (1984)
- [3] R.A. Borders, R.G. Melcher, S.J. Gluck, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 299 (1984)
- [4] A.E. O'Keeffe, G.C. Ortman, *Anal. Chem.* 38, 760 (1966)
- [5] F.P. Scaringelli, A.E. O'Keeffe, E. Rosenberg, J.P. Bell, *Anal. Chem.* 42, 871 (1970)
- [6] D.P. Lucero, *Anal. Chem.* 43, 1744 (1971)
- [7] G. Nano, A. Borroni, B. Mazza, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 48, 814 (1987)