



*Politecnico di Milano*

*Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali*

*Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica*

# Dispersione di sostanze odorigene da sorgenti solide porose

Relatore: **Dott. Laura Maria Teresa Capelli**

Correlatore: **Dott. Valentina Busini**

Tesi di : **Marina Vecchietti (781960)**

Anno Accademico 2012/2013

# Sommario

Capitolo 1: Introduzione .....	7
1.1 Il problema dell'odore .....	7
1.2 Il problema del campionamento .....	8
1.3 Scopo del lavoro .....	10
Capitolo 2: Il campionamento dell'odore .....	12
2.1 Generalità .....	12
2.2 Strategia di campionamento .....	18
2.2.1 Principi Generali.....	18
2.2.2 Sorgenti Puntuali .....	19
2.2.3 Sorgenti Volumetriche.....	20
2.2.4 Sorgenti Areali.....	20
2.2.4.1 Sorgenti Areali Attive.....	21
2.2.4.2 Sorgenti Areali Passive.....	24
2.3 Le Sorgenti Areali Passive .....	25
2.3.1 Metodi micrometeorologici .....	25
2.3.2 Metodi a cappa.....	27
2.3.2.1 Principi Generali.....	27
2.3.2.2 Camere statiche.....	29
2.3.2.3 Camere dinamiche .....	30
2.4 Wind Tunnel.....	32
2.4.1 Modello di volatilizzazione per i solidi .....	36
Capitolo 3: Materiali e metodi.....	42
3.1 Obiettivi del lavoro.....	42
3.2 Materiali usati.....	42
3.2.1 Wind tunnel .....	42
3.2.2 Scelta dell'odorante da utilizzare .....	47
3.2.3 Apparato sperimentale .....	49
3.2.3.1 Descrizione .....	49
3.2.3.2 Retta di calibrazione del gascromatografo .....	54
3.3 Modellazione fluidodinamica.....	57
3.3.1 Generalità .....	57
3.3.2 Equazioni di trasporto.....	57

3.3.2.1	Equazione di conservazione della massa o equazione di continuità.....	58
3.3.2.2	Equazione di conservazione della quantità di moto.....	59
3.3.2.3	Equazione di conservazione dell'energia .....	60
3.3.3	Turbolenza.....	61
3.3.3.1	Modelli di turbolenza.....	64
3.3.3.2	Equazioni di trasporto nell'approccio RANS .....	65
3.3.3.3	Modello k-ε.....	66
3.3.4	Fluidodinamica Computazionale (CFD).....	68
3.3.4.1	Metodi di discretizzazione.....	69
3.3.5	Griglia di calcolo .....	70
3.3.5.1.	Tipologie di griglia .....	71
3.3.5.2	Qualità della griglia .....	72
3.3.6	Gambit .....	74
3.3.7	Requisiti della soluzione numerica.....	74
3.3.7.1	Risolutore .....	75
3.3.7.2	Residui.....	76
Capitolo 4:	Fase sperimentale.....	77
4.1	Prove di laboratorio su sorgente areale solida .....	77
4.1.1	Prove con camera statica .....	77
4.2	Valutazione dei coefficienti di scambio materiale.....	90
4.2.1	Camera statica.....	90
4.2.2	Camera dinamica .....	93
4.3	Modello di volatilizzazione per superfici areali solide.....	95
4.3.1	Bilancio sull'interfaccia.....	99
4.3.2	Bilancio sulla fase gas .....	101
4.4	Risultati sperimentali per camera dinamica.....	104
4.6	Generalizzazione dell'espressione per il calcolo della concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera .....	106
Capitolo 5:	Modellazione fluidodinamica .....	112
5.1	Caratteristiche del dominio di simulazione .....	112
5.2	Griglia di calcolo .....	114
5.3	Impostazioni simulazioni.....	117
5.4	Risultati e discussione .....	118
5.4.1	Verifica della regolarità dei profili dell'aria.....	118
5.4.1.1	Dominio 1 .....	119

5.4.1.2 Dominio 2 .....	121
5.4.2 Simulazioni per valutare la concentrazione di ammoniaca attesa in uscita dalla camera.....	126
5.4.2.1 Valutazione del tempo necessario alla stabilizzazione dell'aria nella camera .....	126
5.4.2.2 Valutazione della concentrazione di odorante in uscita dalla camera. ....	132
Discussione dei risultati.....	137
CONCLUSIONI .....	142

## Indice delle figure

Figura 1 Schematizzazione del campionamento mediante pompa a depressione .....	19
Figura 2 Cappa di tipo statico su sorgente areale attiva .....	22
Figura 3 Schema della diffusione stazionaria attraverso una lastra piana .....	39
Figura 4 Schematizzazione della wind tunnel.....	44
Figura 5 Foto delle diverse parti che costituiscono la camera .....	44
Figura 6 Lamiere forate .....	46
Figura 7 Griglia di supporto allo strato di materiale solido .....	47
Figura 8 Interfaccia di controllo e flussimetro per la regolazione della portata di aria .....	50
Figura 9 Collegamento del flussimetro all'aria strumentale e alla camera.....	50
Figura 10 Immissione del flusso di aria nella camera .....	51
Figura 11 Siringa per l'iniezione nel gascromatografo .....	51
Figura 12 Gascromatografo .....	52
Figura 13 Solido poroso .....	53
Figura 14 Apparato sperimentale.....	53
Figura 15 Retta di calibrazione .....	56
<b>Figura 16 Strategia di risoluzione iterativa .....</b>	<b>76</b>
Figura 17 Valori di concentrazione di NH <sub>3</sub> nel tempo (% $\omega$ = 7,96%, $S_{fluff}$ = 2,5 cm) .....	81
Figura 18 Curva interpolante e dei punti sperimentali .....	83
Figura 19 Valori di concentrazione di NH <sub>3</sub> nel tempo (% $\omega$ = 4,94%, $S_{fluff}$ = 2,5 cm) .....	86
Figura 20 Curva interpolante e dei dati sperimentali.....	86
Figura 21 Valori di concentrazione di NH <sub>3</sub> nel tempo (% $\omega$ = 4,94%, $S_{fluff}$ = 5 cm) .....	88
Figura 22 Confronto tra le curve di volatilizzazione che si ottengono utilizzando fluff di diverso spessore ..	89
Figura 23 Schematizzazione dei flussi nella camera.....	96
Figura 24 Schematizzazione della concentrazioni sulla sezione della camera.....	101
Figura 25 Andamento della concentrazione di odorante attesa in uscita al variare della velocità dell'aria flussata in camera.....	109
Figura 26 Andamento logaritmico della concentrazione di odorante attesa in uscita al variare della velocità dell'aria flussata in camera.....	110

Figura 27 Dominio 1 .....	113
Figura 28 Dominio 2 .....	114
Figura 29 Mesh dominio 1 .....	115
Figura 30 Mesh dominio 2 .....	115
Figura 31 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 1) .....	119
Figura 32 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 1 con adapt) .....	120
Figura 33 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 2 con "smoothing") .....	122
Figura 34 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 2 con "Adapt") .....	123
Figura 35 Profili di velocità per una portata d'aria di 20 l/min .....	124
Figura 36 Profili di velocità per una portata d'aria di 30 l/min .....	124
Figura 37 Profili di velocità per una portata di aria di 40 l/min .....	125
Figura 38 Profili di velocità per una portata d'aria di 50 l/min .....	125
Figura 39 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 10 L/min dopo 10 s .....	127
Figura 40 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 10 L/min dopo 20 s .....	127
Figura 41 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 10 L/min dopo 30 s .....	128
Figura 42 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 30 L/min dopo 7.5 s .....	129
Figura 43 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 30 L/min dopo 17.5 s .....	129
Figura 44 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 30 L/min dopo 27.5 s .....	130
Figura 45 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 40 L/min dopo 5 s .....	131
Figura 46 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 40 L/min dopo 10 s .....	131
Figura 47 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 40 L/min dopo 10 s .....	132
Figura 48 Confronto tra i valori di concentrazione attesi in uscita dalla camera .....	134
Figura 49 Confronto tra la portata di ammoniaca attraverso il solido inserita nel simulatore e quella valutata sperimentalmente .....	136

# Indice delle tabelle

Tabella 1 Proprietà ammoniacca.....	49
Tabella 2 Pressione parziale dell'ammoniaca al di sopra di soluzioni acquose di NH <sub>3</sub> .....	55
Tabella 3 Tabella di conversione delle unità di misura di pressione .....	55
Tabella 4 Dati necessari per effettuare la calibrazione .....	55
Tabella 5 Valori delle costanti del modello k-ε standard .....	68
Tabella 6 Criteri di valutazione dell'equisize skew .....	73
Tabella 7 Densità dell'ammoniaca alle diverse percentuali in peso.....	78
Tabella 8 Valori di concentrazione in peso e pressione estrapolati dal Perry.....	79
Tabella 9 Concentrazione di ammoniacca nel tempo, usando un fluff di spessore 2,5 cm e una soluzione acquosa con concentrazione di ammoniacca pari al 7,96% in peso .....	80
Tabella 10 Concentrazione di ammoniacca in aria in assenza di fluff.....	82
Tabella 11 Concentrazione di ammoniacca nel tempo, usando un fluff di spessore 2,5 cm e una soluzione acquosa con concentrazione di ammoniacca del 4,94% in peso. ....	85
Tabella 12 Concentrazione di ammoniacca nel tempo, usando un fluff di spessore 5 cm e una soluzione acquosa con concentrazione di ammoniacca del 4,94% in peso. ....	87
Tabella 13 Valori di Kc al variare della portata di aria flussata .....	95
Tabella 14 Valori di concentrazione di odorante in uscita ottenuti considerando il caso limite con Kc statico .....	98
Tabella 15 Valori di concentrazione di odorante in uscita ottenuti considerando il caso limite con Kc dinamico .....	99
Tabella 16 Valori di concentrazione di odorante all'interfaccia solido-gas.....	101
Tabella 17 Valori di concentrazione di odorante in uscita dalla camera .....	103
Tabella 18 Risultati sperimentali della concentrazione in uscita dalla camera.....	105
Tabella 19 Valori di concentrazione di odorante in uscita dalla camera per le diverse velocità di aria flussate in camera .....	109
Tabella 20 Condizioni al contorno .....	116
Tabella 21 Risultati della concentrazione di ammoniacca in uscita dalla camera ottenuti tramite simulazione fluidodinamica .....	134
Tabella 22 Flusso di ammoniacca attraverso il fluff valutato sperimentalmente.....	135
Tabella 23 Intervallo di concentrazione di ammoniacca atteso in uscita dalla camera.....	137
Tabella 24 Tabella riassuntiva dei valori di concentrazione di ammoniacca attesi in uscita dalla camera ....	139
Tabella 25 Confronto tra il range di concentrazione di odorante in uscita ricavate dal modello teorico e dal simulatore.....	140

# Capitolo 1: Introduzione

## 1.1 Il problema dell'odore

Il crescente interesse della popolazione dei confronti delle problematiche legate alla qualità dell'ambiente e della vita ha portato a riconoscere gli odori molesti come inquinanti atmosferici a tutti gli effetti, e a coniare il termine “inquinamento olfattivo” per indicare il loro impatto negativo sull'ambiente circostante e sulla popolazione esposta.

Le emissioni maleodoranti sono associate ad impianti produttivi di vario tipo. Solitamente l'impatto di odori da queste fonti è minimizzato utilizzando strumenti di pianificazione e regolamentazione, ad esempio istituendo una distanza di separazione minima tra la sorgente e il recettore (Hudson et al., 2008a).

Sebbene all'impatto olfattivo indotto da tali impianti non sia quasi mai associato un reale rischio tossicologico – sanitario, sia per la natura raramente pericolosa degli odoranti che per le concentrazioni generalmente molto basse, nell'immaginario collettivo, ai cattivi odori si associano condizioni di “non salubrità” dell'aria; spesso ad essi si attribuisce una valenza superiore rispetto a quella di inquinanti più pericolosi, ma non direttamente percepiti dai nostri sensi. L'imprevedibilità del disturbo, la sua presenza continuata nel tempo, l'impossibilità di difendersi da esso, determinano un effetto sinergico negativo a livello psicologico, generando tensione e stati d'ansia (Frechen, 1988; Wilson et al., 1980). Pertanto, l'inserimento nella realtà locale di un impianto e la sua accettazione da parte della popolazione, sono condizionati in misura sempre più rilevante dall'impatto olfattivo, oltre che dagli impatti ambientali legati alle emissioni di inquinanti tossici o nocivi.

La percezione dell'odore è infatti di per sé un evento complesso perché è dovuto a diversi fattori: dalle condizioni atmosferiche, da aspetti fisiologici, da percezioni soggettive e dalle interazioni tra diversi tipi di odore (Firestein, 2001) .

La presenza dell'odore è riscontrabile da chiunque, ma il piacere o la sgradevolezza legati allo stimolo olfattivo e la stessa intensità della sensazione sono dei parametri molto soggettivi.

Diversi studi hanno dimostrato che la sensibilità all'odore tende a ridursi all'aumentare dell'età (Fortier et al., 1991; Patterson et al., 1993; Cain et al., 1995; Griep et al., 1995, 1997; Bliss et al., 1996) ed è inferiore nei fumatori e nei soggetti che soffrono di patologie dentali (Fortier et al., 1991; Griep et al., 1995).

Deve poi essere considerato il caso in cui il soggetto sia sottoposto ad una “fatica olfattiva”, in questo caso la continua esposizione può portare ad un aumento della soglia olfattiva percepita; nel caso invece di esposizione saltuaria, ma ripetuta nel tempo, si può incorrere nel fenomeno opposto ovvero una maggiore sensibilità ad un determinato odore (Cain, 1980; Leonardos, 1980; Laska et al., 1991).

## 1.2 Il problema del campionamento

È stata avvertita già da tempo la necessità di monitorare la qualità dell'aria anche per quanto riguarda i livelli ambientali di odore. Tuttavia, esistono una serie di difficoltà oggettive che rendono complesso la valutazione dell'inquinamento olfattivo e che ne hanno ritardato la regolamentazione.

Per quanto riguarda la misura dell'odore nel 2003 è stata pubblicata la Normativa Europea (EN 13725:2003) che standardizza la misura della concentrazione di odore mediante olfattometria dinamica (l'olfattometria dinamica è una tecnica sensoriale che consente di determinare la concentrazione di odore di un campione odorigeno, espressa in un'unità odorimetriche al metro cubo ( $ou_E/m^3$ ), che rappresenta il numero di diluizioni con aria neutra necessarie per portare il campione alla sua concentrazione di soglia olfattiva.

Tuttavia, se la suddetta norma è molto precisa per quanto riguarda le metodiche di misura, essa è piuttosto lacunosa per quel che riguarda il campionamento.

Oltre alle indicazioni riguardanti il campionamento contenute nello standard europeo sull'olfattometria dinamica EN 13725:2003 “Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry”, è stata da poco (2011) pubblicata una linea guida specifica in Germania, la VDI 3880, che approfondisce alcuni aspetti del campionamento olfattometrico che sono parzialmente trascurati nella Norma Europea.



In entrambe queste normative vengono date informazioni riguardo ai materiali utilizzati per campionare e alle diverse procedure e al diverso equipaggiamento necessario per poter effettuare il campionamento a seconda del diverso tipo di sorgente.

Le sorgenti infatti, possono essere di diverso tipo, e ad ogni tipo è associata la relativa strategia di campionamento.

Le sorgenti di odore possono essere classificate in puntuali, volumetriche e areali le quali, a loro volta, si suddividono in sorgenti areali attive e passive.

Mentre per le sorgenti puntuali, volumetriche e areali attive non si riscontrano particolari difficoltà legate alla metodologia di campionamento e alla stima della portata di odore (Odour Emission Rate, espressa in  $ou_E/m^3$  e definita come prodotto della concentrazione di odore per la portata volumetrica gassosa), per le sorgenti areali passive le problematiche associate al metodo di campionamento sono significativamente più complesse e sono legate all'impossibilità di valutare una portata emissiva dalla superficie.

Un metodo per stimare l'OER per questo tipo di sorgenti si basa sull'utilizzo di particolari cappe dette wind tunnel all'interno della quali viene fatta fluire una corrente di aria neutra, che può essere modulata, con lo scopo di simulare l'effetto del vento.

Lo scopo di questi particolari dispositivi infatti, consiste nel ricreare, nel modo più reale possibile, condizioni simili a quelle atmosferiche.

Per quanto riguarda il campionamento su sorgente areale passiva liquida esistono diversi esempi di sperimentazione giunti a risultati positivi tra cui anche la wind tunnel progettata e realizzata presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano che ha permesso di verificare la corrispondenza tra il sistema di campionamento adottato su questo particolare esempio di wind tunnel e il modello di volatilizzazione adottato, basato sulla teoria dello strato limite di Prandtl (Capelli et al., 2009).

Non si è giunti a risultati ugualmente soddisfacenti per quanto riguarda il campionamento da sorgente areale passiva solida. Sono stati avanzati molti studi e proposte per lo sviluppo di metodologie e strumentazione specifica per ottenere campioni rappresentativi da questa tipologia di sorgente. Tuttavia, ad oggi, non si è ancora giunti alla definizione di una metodologia universalmente accettata per il prelievo di campioni da superfici areali e per la correlazione delle condizioni di campionamento alle condizioni emissive reali.

Il presente lavoro di tesi si colloca proprio nell'ambito del campionamento, in particolar modo per quanto riguarda il campionamento da sorgenti areali passive solide.

## 1.3 Scopo del lavoro

Il presente lavoro si concentra sullo studio di una particolare cappa per il campionamento da sorgenti areali passive solide, appositamente progettata e realizzata presso il Laboratorio Oflattometrico del Politecnico di Milano. Alla parte sperimentale si affiancano studi teorici per poter modellare la camera, e studi di natura fluidodinamica, che permettono un'ulteriore convalida, oltre a quella sperimentale, dei risultati ottenuti tramite modello teorico.

Il fine è analizzare il funzionamento della camera presente presso il Laboratorio Oflattometrico del Politecnico di Milano in modo da trovare un modello che, in ben determinate condizioni di temperatura e velocità del vento, permetta di ottenere un valore di concentrazione in uscita confrontabile con quello ottenuto tramite prove sperimentali. Una volta verificato che il modello funzioni in modo corretto, nonostante le ipotesi semplificative adottate, si è generalizzata l'espressione ottenuta per il calcolo della concentrazione attesa in uscita esprimendola come funzione dei parametri che più significativamente ne influenzano il valore (temperatura e velocità del vento). Lo scopo del lavoro è infatti quello di trovare un modello che descriva il comportamento della camera in modo da poter correlare il valore di concentrazione di odorante, misurato in uscita, con i parametri caratteristici che ne influenzano l'emissione. Una volta noto il modello teorico, appositamente studiato per questo tipo di camera, sarà possibile valutare la concentrazione di odorante attesa anche in condizioni diverse da quelle in cui si sta effettuando il campionamento.

Lo scopo ultimo infatti, è quello di poter applicare questa camera a qualunque tipo di sorgente areale passiva solida, in determinate condizioni di temperatura e velocità del vento, e poter correlare le condizioni di campionamento a quelle emissive reali.

Prima di descrivere il comportamento della camera in condizioni dinamiche è stato necessario verificare, tramite analisi fluidodinamica, che i profili di velocità in buona parte del corpo centrale della cappa fossero ben sviluppati e quanto più regolari.

Una volta convalidata la parte fluidodinamica si è spostata l'attenzione alla descrizione del comportamento della cappa.

Per prima cosa si è considerata la cappa in condizioni statiche così da meglio comprendere il ruolo dello strato solido, interposto tra la fase liquida e la parte di camera in cui è inserito

il flussaggio dell'aria, in modo da poter studiare come questo influenzi la curva di volatilizzazione dell'ammoniaca.

Sono state dunque effettuate diverse misure sperimentali variando non solo la concentrazione di soluzione odorigena caricata, al di sotto del solido, ma anche lo spessore stesso del fluff.

I risultati ottenuti hanno permesso di tracciare le diverse curve di volatilizzazione dell'ammoniaca attraverso il fluff al variare dello spessore del solido da cui è stato possibile estrapolare i valori sperimentali del coefficiente di scambio materiale  $Kc^S$ .

Dopo aver trovato i valori sperimentali di  $Kc^S$  è stato necessario trovare delle correlazioni teoriche che permettessero di calcolarne il valore per poterlo confrontarlo con il dato sperimentale. La correlazione utilizzata si basa sulla valutazione del numero di Sherwood per lastre piane che, nel caso di diffusione stazionaria, senza movimenti convettivi e senza reazione è considerato unitario.

Una volta verificata la corrispondenza tra il valore di  $Kc^S$  estrapolato sperimentalmente e quello calcolato su basi teoriche si è affrontato lo studio della camera in condizioni dinamiche, ovvero inserendo il flussaggio dell'aria.

Innanzitutto è stato calcolato il coefficiente di scambio materiale nel caso di convezione forzata in modo da tener conto delle resistenze presenti nello strato limite fluidodinamico per poter poi inserirlo, insieme al coefficiente di scambio materiale attraverso lo strato solido, all'interno di un modello teorico che consentisse di valutare la concentrazione di odorante attesa in uscita dalla cappa.

I valori ricavati dal modello sono stati confrontati sia con quelli misurati sperimentalmente sia con quelli ottenuti tramite simulazione fluidodinamica.

# Capitolo 2: Il campionamento dell'odore

## 2.1 Generalità

Lo scopo del campionamento è di ottenere informazioni rappresentative delle caratteristiche di una sorgente odorigena attraverso la raccolta di una frazione di volume dell'effluente.

Le caratteristiche di una sorgente di odore sono:

- La configurazione geometrica di origine (puntuale, volumetrica, superficiale).
- L'andamento temporale delle emissioni, compresi gli eventuali picchi.
- Le modalità di trasferimento della sostanza odorigena dalla sorgente all'atmosfera.

Le condizioni operative in cui il campionamento viene effettuato, la sua durata e il numero di campioni prelevati devono essere scelti in modo da permettere una valutazione completa dell'impatto odorigeno associato alla sorgente che si sta monitorando.

Il campionamento olfattometrico risulta essere particolarmente critico dal momento che a tutt'ora non è standardizzato da normative specifiche, anche se ci sono degli aspetti generali universalmente accettati.

Alcune indicazioni riguardanti il campionamento sono contenute nello standard europeo sull'olfattometria dinamica EN 13725:2003 "Air quality – Determination of odour concentration by dynamic olfactometry".

Le informazioni riguardanti le modalità di campionamento sono tuttavia piuttosto limitate, poiché viene data maggiore enfasi all'analisi del campione tramite olfattometria dinamica. Tuttavia, l'accuratezza dei risultati dell'analisi olfattometrica dipende dal fatto che i campioni analizzati siano stati prelevati in modo opportuno (Bokowa et al., 2008).

Di fatto, data la scarsità di indicazioni fornite dalla normativa, nel mondo sono stati sviluppati diversi metodi e attrezzature soprattutto per quanto riguarda fonti di tipo diffusivo (Hudson et al., 2008b).

Data l'importanza di questo problema in Germania è stata recentemente pubblicata una linea guida, la VDI 3880 (2011), che definisce più in dettaglio tutti gli aspetti legati al campionamento dell'odore, in particolar modo quegli aspetti che sono parzialmente trascurati nella Norma Europea.

In questa linea guida sono date precise informazioni riguardo alle procedure e all'equipaggiamento che devono essere applicati per campionare a seconda delle diverse tipologie di sorgente.

Al fine di rappresentare correttamente e in modo esaustivo il sito di interesse è necessario attuare un piano di monitoraggio che permetta di ottenere un numero elevato e significativo di informazioni per ciascuna delle sorgenti da campionare, in modo da evitare errori di misura o l'effettuazione di misure inutili, e snellire così le operazioni al momento del campionamento.

Il campionamento e le analisi devono essere condotte con lo scopo di ottenere risultati che siano rappresentativi delle emissioni dell'impianto monitorato. Per questo motivo, è importante avere una sufficiente conoscenza non solo dell'impianto, ma anche delle sorgenti di emissione, delle condizioni che possono variare la portata di odore e dei possibili rischi per gli operatori e gli esaminatori. L'identificazione precisa dei punti di campionamento risulta essere di importanza fondamentale anche dal punto di vista prettamente logistico, allo scopo di organizzare le operazioni di prelievo. Per prima cosa è dunque necessario analizzare in dettaglio tutti i processi e i cicli di produzione in modo da identificare le principali sorgenti di odore prima di iniziare a campionare.

Per problemi di sicurezza legati non solo a chi campiona, ma anche a chi esegue le analisi olfattometriche, può essere utile in alcuni casi conoscere la composizione chimica delle emissioni ed eventualmente accertarsi sulla presenza o meno di componenti tossici nell'effluente che si desidera campionare. È dunque utile e consigliabile avere un'idea dei composti chimici contenuti in un campione prima di valutarlo sensorialmente (Parcsi et al., 2012).

Per poter eseguire l'analisi chimica di un'emissione gassosa, in cui i composti che si è interessati a rilevare sono solitamente in concentrazioni molto basse (dell'ordine dei ppm o anche dei ppb), è consigliato anteporre una fase di estrazione alla vera e propria analisi.

Esistono diverse tecniche di estrazione tra cui la pre-concentrazione criogenica, l'estrazione liquido-liquido, l'estrazione della fase solida, spurghi, trappole e micro-estrazioni della fase solida.

Queste tecniche permettono di concentrare i componenti da analizzare in una fase stazionaria; questi possono poi essere desorbiti termicamente o diluiti con un solvente (Davoli et al., 2003.)

In linea generale esistono due diverse tipologie di campionamento: il campionamento dinamico e statico (EN 13725:2003).

Il campionamento di tipo dinamico prevede che il flusso d'aria che deve essere analizzato sia direttamente canalizzato dalla sorgente allo strumento di misura. Il condotto può essere riscaldato per minimizzare gli eventuali fenomeni di adsorbimento o condensa sulle pareti del condotto.

In questo caso conviene che lo strumento di misura si trovi in prossimità della sorgente o direttamente in situ o in un laboratorio di tipo mobile in modo da ridurre e minimizzare il più possibile le perdite di carico. Nel caso in cui ci sia la possibilità di avere precipitazioni di particolato nel dispositivo è consigliabile effettuare preventivamente una filtrazione usando un filtro in fibra di vetro riscaldato alla temperatura del campione onde evitare fenomeni di condensazione.

Il campionamento di tipo statico, invece, richiede che il campione sia racchiuso e conservato in un opportuno contenitore o sacchetto che solo in un secondo momento è collegato al dispositivo di misura; anche in questo caso sono da evitare fenomeni di condensazione o adsorbimento.

Il campionamento di tipo dinamico è preferibile se si desidera minimizzare la possibilità che il campione gassoso reagisca o si adsorba sulle apparecchiature di campionamento, fenomeni che possono invece verificarsi durante il tempo di conservazione del campione nel caso di campionamento statico (Cheremisinoff, 1988; Dufee et al., 1980).

Tuttavia il campionamento di tipo dinamico ha l'inconveniente di essere molto costoso, poiché comporta la necessità di portare gli esaminatori (panels) in loco. Ciò comporta un ulteriore svantaggio, legato al fatto che la presenza degli esaminatori in situ possa influenzare la misura, non solo perché gli esaminatori sono a conoscenza della provenienza del campione, ma anche per effetto della presenza di eventuali odori di fondo.

Per questi motivi, il campionamento di tipo statico è di fatto più diffuso poiché, oltre al fatto di poter essere applicato a tutti i tipi di sorgente, presenta il vantaggio di quantificare l'odore in modo più accurato, per il fatto che l'olfattometro è posizionato in un apposito ambiente in cui è possibile tenere sotto controllo le condizioni climatiche.

Nel caso di campionamento di tipo statico un aspetto importante da tenere in conto per la quantificazione dell'odore riguarda la scelta dei materiali usati per il campionamento, nonché le procedure adottate per il trasporto e per la conservazione dei campioni ottenuti. La scelta dei materiali per il campionamento è effettuata sulla base delle caratteristiche meccaniche, chimiche e termiche degli stessi.

È fondamentale che i materiali siano scelti in modo da evitare ogni tipo di contaminazione che possa alterare le proprietà odorigene del campione.

Per questo motivo i contenitori adibiti alla conservazione del campione devono essere costituiti da materiali inerti, in modo da ridurre al minimo la possibilità di interazione con il gas campionato. Sono molto usati sacchetti in PTFE, PET o FEP mentre il vetro è poco usato per la sua fragilità, così come l'acciaio che, sebbene presenti un'elevata stabilità termica e meccanica, non sempre può essere considerato chimicamente inerte in quanto può favorire condensazioni o deposizioni sulla superficie. Per quanto riguarda l'uso dei sacchetti, è buona norma verificare l'assenza di perdite o di un eventuale odore di fondo. Una volta che il sacchetto è stato adoperato per effettuare un campionamento il suo riutilizzo è sconsigliato.

L'uso di materiali di diverso tipo da quelli sopra citati non è consentito (dalla EN 13725), così come il contatto del gas odorigeno con gomme sia sintetiche che naturali che sono frequentemente impiegate nei giunti e nelle guarnizioni delle apparecchiature meccaniche.

Altre caratteristiche importanti legate ai materiali di campionamento sono la presenza di una superficie liscia, l'assenza di odore e la bassa permeabilità in modo da evitare perdite di campione per diffusione o infiltrazioni di aria esterna.

L'eventuale utilizzo di nuovi materiali per la realizzazione di sacchetti di prelievo deve prevedere una fase di verifica che attesti il fatto che il materiale sia inodore e impermeabile. Questo aspetto non deve essere assolutamente trascurato, poiché fenomeni di tipo diffusivo possono causare la riduzione della concentrazione di odore del campione nel tempo.

Tuttavia studi recenti hanno dimostrato che alcuni dei materiali che vengono usati per realizzare i campionamenti come ad esempio Nalophan<sup>TM</sup>, Teflon o Tedlar<sup>TM</sup> hanno

coefficienti di diffusione non trascurabili (Koziel et al., 2005; Parker et al., 2010; Hanson et al., 2008a), soprattutto nei confronti di molecole di piccole dimensioni solubili in acqua, come ad esempio ammoniaca (NH<sub>3</sub>), idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S), metano (CH<sub>4</sub>) o formaldeide (CH<sub>2</sub>O), la cui concentrazione tende a diminuire nel tempo. (Mochalski et al., 2009.)

La diffusione delle molecole e la conseguente riduzione nel tempo della concentrazione all'interno del sacchetto può essere legata a fattori sia intrinseci, come lo spessore del sacchetto, che estrinseci, quali la temperatura e l'umidità dell'ambiente in cui è conservato il campione, in particolar modo quando si tratta di emissioni che contengono elevate concentrazioni dei composti sopra citati.

Nella EN 13725 viene descritta la procedura di pulizia dell'equipaggiamento che viene a contatto con il campione odorigeno. L'attrezzatura deve essere accuratamente pulita prima di ogni utilizzo in modo da risultare inodore. Le sostanze che sono usate per lavare dovrebbero pertanto essere caratterizzate da un odore non particolarmente forte. In seguito al lavaggio le apparecchiature sono asciugate mediante flussaggio di gas neutro per rimuovere eventuali odori residui.

Un altro aspetto importante del campionamento è la durata dell'operazione di prelievo del campione che deve essere sufficientemente lunga in modo da garantire una buona rappresentatività delle emissioni che si desidera monitorare. D'altra parte un tempo di prelievo non eccessivamente lungo garantisce una riduzione del rischio di contaminazione durante questa operazione.

La VDI 3880 stabilisce che la durata minima di campionamento sia di 30 minuti, mentre la EN 13725 non fissa alcun limite in questo senso.

Per quanto riguarda invece il tempo di stoccaggio che intercorre tra il prelievo del campione e la sua analisi, questo dovrebbe essere minimizzato per ridurre la possibilità di modifiche della composizione durante la conservazione.

La EN 13725 fissa una durata massima di conservazione del campione di 30 ore, mentre questo intervallo è ridotto a 6 ore nella VDI 3880. Durante questo periodo si deve inoltre evitare l'esposizione al sole e alle fonti di calore.

Mentre nel primo caso il tempo è forse eccessivo, poiché è dimostrato che si può verificare la diffusione di sostanze odorigene dal sacchetto, nel secondo caso l'intervallo di conservazione può essere troppo breve al fine di consentire l'analisi dei campioni prelevati



su impianti che si trovano non in vicinanza del laboratorio. In questi casi sarebbero necessari laboratori mobili, che però comportano costi molto più elevati (Capelli et al. , 2012).

Tuttavia, in alcuni casi è stato riscontrato che la concentrazione dell'odorante misurata dopo 4 h cala di circa il 40% rispetto alla concentrazione che si riscontra effettuando l'analisi subito dopo la procedura di campionamento (Stockinger, 2004).

## 2.2 Strategia di campionamento

### 2.2.1 Principi Generali

In questa parte saranno trattate le diverse strategie di campionamento in base alla tipologia di sorgente.

Ogni diverso metodo di campionamento deve rispettare le seguenti condizioni:

- Non deve influenzare le caratteristiche della sorgente;
- Consentire di ottenere campioni che siano rappresentativi dell'emissione;
- L'equipaggiamento e la strumentazione usata non deve alterare la sorgente né il campione.

Al fine di quantificare un'emissione odorigena non è sufficiente valutarne solamente la concentrazione di odore, ma è necessario considerare la portata gassosa associata al tipo di sorgente emissiva che si sta monitorando (Gostelow et al., 2003).

Il parametro principale da considerare a questo scopo è la cosiddetta “portata di odore” (OER: odour emission rate), definita come prodotto della concentrazione di odore per la portata volumetrica gassosa. L'OER è espressa in unità odorimetriche al secondo ( $ou_E/s$ ) dove le unità odorimetriche sono quelle definite nella EN13725.

La misura dell'OER può in alcuni casi essere difficoltosa e richiedere tecniche specifiche, ma è essenziale al fine di valutare l'entità dell'emissione.

La portata volumetrica deve essere riferita a specifiche condizioni di temperatura e pressione: nel caso specifico dell'olfattometria dinamica, la EN 13725 definisce come condizioni “standard” dell'olfattometria, alla quale riferire i parametri emissivi, una pressione di 1 atm e una temperatura di 20 °C.

Di seguito vengono descritte le tecniche che possono essere adottate per il campionamento. Tali tecniche dipendono dalla tipologia di sorgente emissiva e sono di importanza fondamentale per la stima della portata di odore (Bockreis et al., 2005).

Verranno dunque discusse le diverse tipologie di sorgente e le relative strategie di campionamento.

## 2.2.2 Sorgenti Puntuali

Nel caso di sorgente puntuale l'odore viene emesso da un singolo punto, generalmente in maniera controllata da un camino.

In questo caso il campionamento consiste semplicemente nel prelievo del gas emesso la cui portata può essere valutata in modo relativamente semplice.

Nei casi in cui non è possibile campionare l'intero flusso materiale uscente dalla sorgente è necessario definire un punto di prelievo in modo che, sulla sezione scelta, il profilo di velocità si presenti il più uniforme possibile.

Nel caso in cui il fluido è emesso sotto pressione è sufficiente inserire nel camino il tubicino collegato al sacchetto di campionamento. Altrimenti è necessario realizzare una depressione. A tale scopo il sacchetto è inserito in un contenitore cilindrico all'interno del quale viene creato il vuoto grazie ad una pompa che aspira l'aria dal recipiente. Per effetto della depressione così realizzata l'aria viene direttamente aspirata nel sacchetto senza che il gas campionato entri in contatto con la pompa (Gostelow et al., 2003).

In Figura 1 è schematizzato il principio di funzionamento di tale tecnica di campionamento.

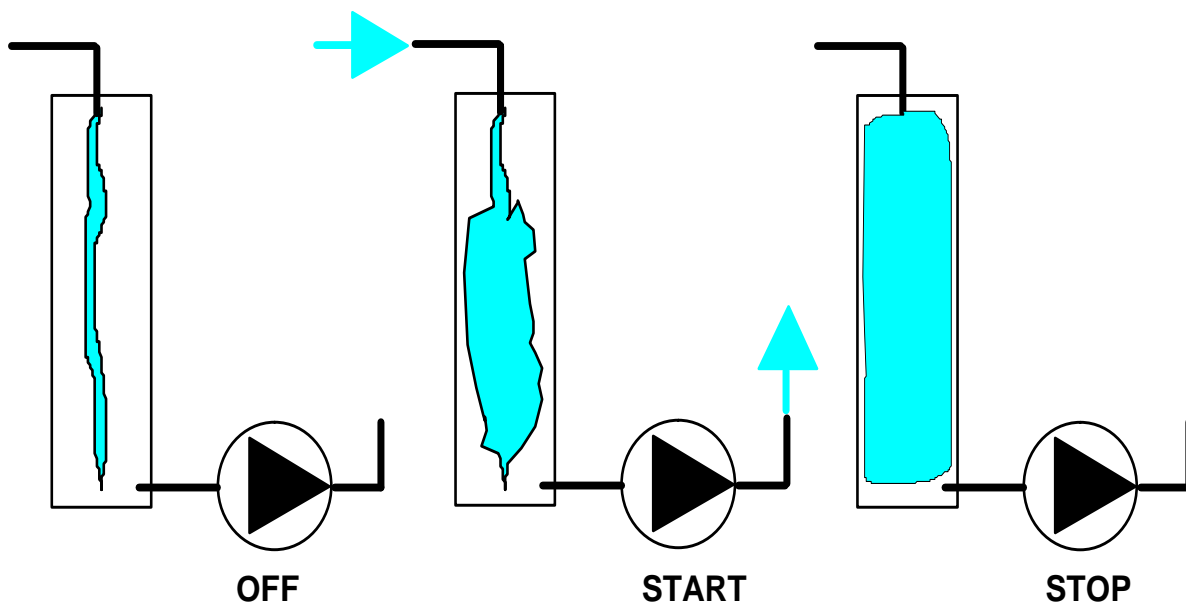


Figura 1 Schematizzazione del campionamento mediante pompa a depressione

La portata volumetrica di aria emessa può essere calcolata misurando la velocità dell'aria e la sezione trasversale del condotto. L'OER è così definito:

$$\text{OER} = Q_{\text{air}} * C_{\text{od}}$$

Dove  $Q_{\text{air}}$  è la portata volumetrica dell'effluente ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) e  $C_{\text{od}}$  è la concentrazione di odore ( $\text{ou}_E/\text{m}^3$ ).

### 2.2.3 Sorgenti Volumetriche

Le sorgenti di tipo volumetrico sono tipicamente edifici, costruzioni o impianti da cui l'odore fuoriesce in modo intenzionale da apposite aperture oppure non intenzionalmente, ad esempio attraverso finestre, porte o altre possibili aperture.

In questo caso la stima dell'emissione risulta più complessa per via della difficoltà di misurare una concentrazione rappresentativa e di valutare il flusso d'aria emesso. Per questi motivi, per stimare l'OER riferito a sorgenti volumetriche, sono necessarie delle tecniche specifiche.

Una di queste tecniche consiste nel campionare dell'aria presente nell'edificio e successivamente stimare il flusso d'aria dalle diverse aperture dell'edificio (Bokowa et al., 2008) usando ad esempio dei gas traccianti come  $\text{SF}_6$  (Kono et al., 1990; Hanna et al., 2010) o  $\text{CF}_4$  (Picxof et al., 1996).

In generale si assume che la concentrazione dell'odore all'interno dell'edificio sia uniforme.

### 2.2.4 Sorgenti Areali

Una sorgente di tipo areale è costituita da una superficie estesa, solida o liquida. Si possono distinguere due diversi tipi di sorgente a seconda del fatto che siano con oppure senza flusso indotto:

- Con flusso indotto: sorgenti “attive” da cui fuoriesce un flusso d’aria quali ad esempio biofiltri o cumuli aerati (Bockreis et al., 2005).
- Senza flusso indotto: sorgenti “passive” da cui non fuoriesce alcun flusso d’aria, ma per le quali il flusso di massa è dovuto a fenomeni di equilibrio, a gradienti di concentrazione tra la superficie e l’aria sovrastante e a fenomeni di convezione sia naturale che forzata, quali ad esempio superfici di discariche, terreni agricoli e vasche degli impianti per il trattamento delle acque reflue).

È importante fissare dei criteri per distinguere i due diversi tipi di sorgente. Ad esempio la VDI 3880 fissa un flusso limite specifico di  $50 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ .

### 2.2.4.1 Sorgenti Areali Attive

Le sorgenti attive, come già precedentemente accennato, sono quelle sorgenti in cui è presente una corrente d’aria uscente. L’esempio più tipico di queste sorgenti sono i biofiltri. Per poter effettuare il campionamento si usano cappe di tipo statico che isolano una parte della sorgente emissiva e che presentano un condotto di dimensioni ridotte che simula le condizioni di un camino.

Nel camino di uscita, dove i gas sono incanalati, viene inserito il tubicino di teflon collegato al sacchetto di campionamento.

La cappa di tipo statico è costituita principalmente da due parti come visibile in Figura 2.

La prima parte è costituita da un tronco conico o piramidale con area di base nota (ad esempio  $1 \text{ m}^2$ ). La seconda, che sormonta la prima, è un condotto di uscita per il flusso di aria solitamente cilindrico con un diametro generalmente compreso fra 10-20 cm. In questo condotto possono essere presenti una o più aperture per effettuare il campionamento e per valutare i parametri fisici dell’effluente quali la temperatura, l’umidità relativa e la velocità.

I materiali con i quali la cappa è realizzata devono essere completamente inerti e privi di odore. La cappa è posizionata sulla sorgente in modo che il punto di campionamento sia isolato dall’ambiente esterno al fine di minimizzare l’influenza dei fattori di tipo atmosferico. Ad esempio, si cerca di evitare l’effetto di diluizione da parte del vento.

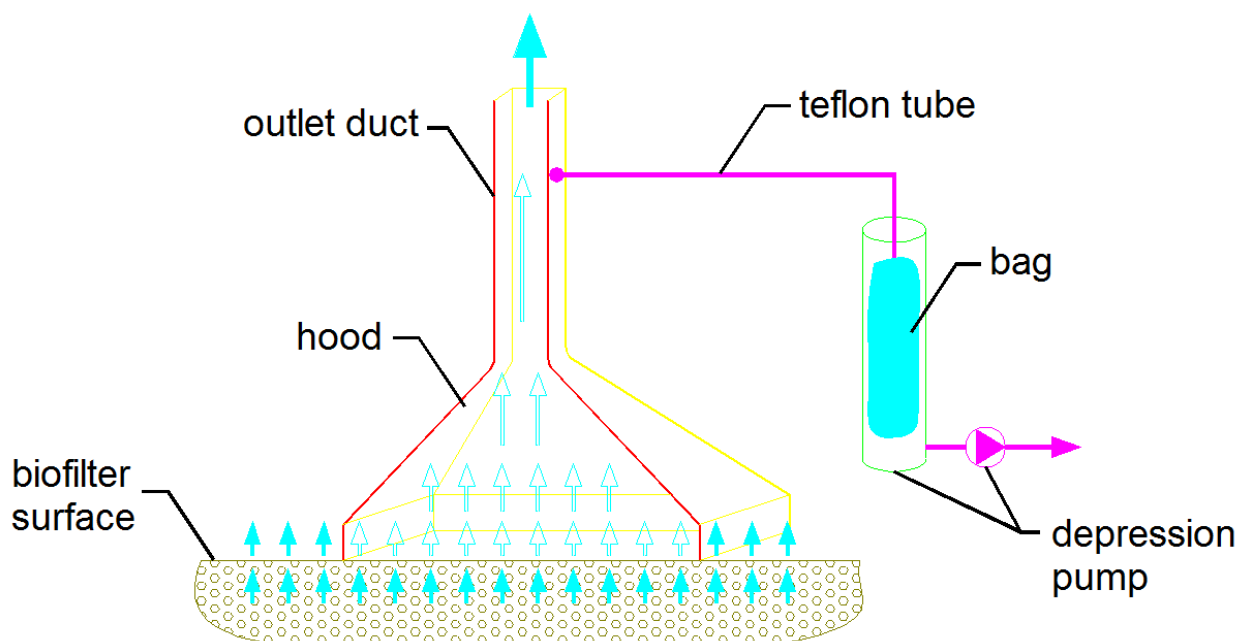


Figura 2 Cappa di tipo statico su sorgente areale attiva

La cappa non copre l'intera superficie emissiva, che può avere un'area molto estesa, perciò deve essere posizionata in una serie di punti che siano rappresentativi dell'intera superficie. Tuttavia, al fine di avere un numero di dati rappresentativi dell'emissione è necessario effettuare un numero sufficiente di campionamenti. Il numero di prove dipende sia dall'estensione della superficie emissiva, ma anche dalla dimensione della cappa utilizzata per il campionamento. In accordo con la VDI 3880, la porzione di area campionata dovrebbe essere all'incirca l'1% dell'area totale. Dunque, se si usa una cappa statica con un area di base di  $1 \text{ m}^2$  su un biofiltro di  $500 \text{ m}^2$ , sono richiesti come minimo cinque prelievi in cinque diversi punti distribuiti in modo uniforme sull'intera superficie. Usando una cappa di dimensione diversa, ad esempio con un area di base di  $0.5 \text{ m}^2$ , il numero di prelievi necessari per avere un campione rappresentativo della superficie emissiva aumenta a dieci. Esistono diversi criteri per la scelta dei punti di prelievo. Tali criteri si basano in generale sull'osservazione della distribuzione del flusso sulla superficie.

Una volta stabilito l'andamento del flusso sulla superficie è possibile studiare se l'emissione è o meno omogenea al fine di calcolare la concentrazione di odore media dalla superficie stessa.

La distribuzione è considerata omogenea se le velocità di efflusso, in ogni punto, differiscono tra loro per meno di un fattore 2 (VDI 3880). In questo caso la concentrazione

viene stimata come media geometrica delle concentrazioni misurate in ogni punto di prelievo secondo l'equazione seguente:

$$C_{od} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^N C_i}$$

Dove con  $C_i$  sono indicate le varie concentrazioni misurate, mentre  $C_{od}$  è la concentrazione media ( $ou_E/m^3$ ).

Nel caso in cui invece le velocità di emissione differiscano tra loro di un fattore maggiore di 2 si ha una distribuzione non omogenea e la concentrazione totale viene pesata rispetto ai diversi valori di velocità misurati.

$$C_{od} = \frac{\sqrt[n]{\prod_{i=1}^N C_i * v_i}}{\sum_{i=1}^N v_i}$$

Dove  $v_i$  (m/s) è la velocità di efflusso i-esima misurata sulla porzione di superficie i-esima. Questa formula è valida solo se le superfici considerate hanno la stessa area.

In caso contrario è necessario pesare le concentrazioni rispetto alle superfici, secondo l'equazione seguente:

$$C_{od} = \frac{\sqrt[n]{\prod_{i=1}^N C_i * v_i * S_i}}{\sum_{i=1}^N (v_i * S_i)}$$

Dove  $S_i$  è l'area della superficie i-esima ( $m^2$ )

## 2.2.4.2 Sorgenti Areali Passive

Le sorgenti areali passive sono quelle sorgenti in cui non è presente alcun flusso indotto. In questo caso il calcolo dell'OER risulta essere più complesso per le difficoltà legate all'impossibilità di valutare una portata emissiva dalla superficie.

Un metodo per stimare la portata di odore per questo tipo di sorgenti si basa sull'utilizzo di particolari cappe che verranno descritte in modo più approfondito nel successivo paragrafo.



## 2.3 Le Sorgenti Areali Passive

Come precedentemente accennato, nel caso di sorgenti areali passive il calcolo dell'OER risulta essere più complesso per la difficoltà di valutare una portata emissiva dalla superficie.

La stima della velocità di efflusso da una sorgente passiva può essere effettuata utilizzando due diverse tecniche:

- Metodi micrometeorologici
- Metodi a cappa

### 2.3.1 Metodi micrometeorologici

I metodi micrometeorologici sono tecniche indirette che permettono la misura del flusso emissivo da una sorgente areale passiva.

Tali metodi si basano di fatto sull'applicazione inversa dei modelli di dispersione atmosferica utilizzati per valutare la diffusione degli inquinanti nell'aria (Farrel et al., 2002).

I modelli di dispersione si basano su equazioni analitiche o semi empiriche che permettono la stima delle concentrazioni delle sostanze emesse a varie distanze dalla sorgente, al variare della quota e della posizione relativa del recettore.

Per poter usare questi tipi di modelli è necessario conoscere le caratteristiche fisiche della sorgente, quali forma e dimensione, portata emessa, temperatura, velocità del flusso e quota di emissione.

Nei fenomeni di dispersione hanno un ruolo cruciale le condizioni microclimatiche della zona d'interesse quali la pressione, la temperatura, ma soprattutto la radiazione solare (globale o netta), la direzione e la velocità del vento. Per poter stimare la dispersione dell'emissione da una data sorgente in una determinata posizione è inoltre necessario conoscere parametri quali la rugosità macroscopica del terreno e l'uso dell'area considerata (zona urbana, agricola, boschiva, coltivata ad alberi da frutto, ecc...).

I metodi micrometeorologici usano questa tecnica in modo inverso: si parte dalle misurazioni di concentrazione in atmosfera in vari punti sottovento rispetto alla sorgente, e da queste misurazioni, tenendo conto delle condizioni meteorologiche e della velocità del vento, è possibile risalire alla portata emessa. (Denmead et al., 2000; Gostelow et al., 2003; Magliulo et al., 2004; Kim et al., 2005).

L'applicazione di questo tipo di metodo inverso non ha una particolare utilità nel caso di sorgenti puntuali o nel caso in cui il calcolo dell'OER non sia problematico. In questi casi i modelli di dispersione atmosferica sono applicati in modo diretto per rappresentare la distribuzione delle concentrazioni nell'area di interesse a valle dell'emissione e l'OER è un dato di input del modello stesso.

I metodi micrometeorologici sono applicati per stimare l'OER generato da sorgenti areali passive di dimensioni molto estese e con emissioni disomogenee come terreni agricoli, stagni e zone industriali.

In letteratura esistono diversi esempi di applicazione di modelli micrometeorologici i cui risultati dipendono principalmente da alcuni parametri come la velocità del vento e l'omogeneità dell'OER, mentre sono di minore importanza la classe di stabilità atmosferica e la rugosità del suolo.

Mentre alcuni modelli sono validati e giungono a risultati incoraggianti (Smith, 1995; Galvin et al., 2004) altri studi più recenti mostrano che modelli di dispersione diversi portano a stime di OER diverse, a causa della possibilità di compiere errori nei procedimenti (Wang et al., 2006). Smith (1995) propone, ad esempio, un modello gaussiano modificato chiamato STINK per valutare le emissioni da allevamenti. Questo modello tiene conto della forma e delle dimensioni della sorgente areale giungendo a risultati positivi anche se non esaustivi. Successivamente Galvin et al. (2004) si occupano di validare il modello di Smith trovando una buona corrispondenza tra i risultati calcolati e quelli ottenuti per via sperimentale da prelievi diretti sulla superficie emissiva. Risultati negativi, invece, sono stati riportati dallo studio effettuato da Wang et al. (2006) in cui sono comparati due modelli di dispersione, il CALPUFF e l'ISCST3. In questo caso gli OER calcolati con i due metodi risultano diversi tra loro.

I metodi micrometeorologici per il calcolo dell'OER sulla base di concentrazioni misurate a valle di una sorgente odorigena sono attualmente poco utilizzati in quanto meno pratici rispetto ai metodi a cappa che saranno descritti nel prossimo paragrafo.

La loro difficile applicazione è legata alla richiesta di una quantità di campioni numerosa e consistente che si scontra con gli elevati costi intrinsecamente legati all'attività di campionamento. I metodi indiretti hanno però il vantaggio di non disturbare l'emissione poiché non è presente alcun dispositivo di campionamento che in qualche modo perturbi il flusso uscente dalla sorgente falsandone l'emissione e portando a risultati diversi a seconda del tipo di dispositivo utilizzato (Environmental Protection Agency, 2001).

## 2.3.2 Metodi a cappa

### 2.3.2.1 Principi Generali

I metodi a cappa sono in generale i metodi più usati per il campionamento su sorgente areale passiva, sia per la bontà dei risultati ottenuti, sia per il loro più facile impiego rispetto ai metodi micrometeorologici.

Il principio di funzionamento di un metodo a cappa è quello di isolare una parte della superficie emissiva con una camera nella quale viene poi introdotto un flusso d'aria. Esistono un gran numero di apparecchiature diverse non solo per forma, ma anche per dimensione. In generale comunque le cappe possono essere ricondotte a due categorie: le camere statiche e quelle dinamiche (Hudson et al., 2008b).

Le due tipologie di camere si differenziano a seconda della direzionalità e della velocità del gas trasportatore che viene usato all'interno della camera come flussante per l'odore (Jiang et al., 1996).

Nel caso di utilizzo di cappe, la portata di odore può essere stimata come prodotto tra il flusso di aria introdotto e la concentrazione dell'odore misurata all'uscita della cappa (Gostelow et al., 2003). Essendo nota l'area superficiale che compete alla cappa si ricava il flusso emissivo specifico che rappresenta la quantità di odore emesso per unità di superficie (nell'unità di tempo) che può poi essere estesa a tutta la sorgente esaminata.

Nonostante i metodi a cappa siano abbastanza semplici dal punto di vista del principio di funzionamento, è importante che le cappe di campionamento siano opportunamente progettate e applicate al fine di ottenere dati rappresentativi della reale emissione.

In diversi studi comparativi si è infatti dimostrato che le stime dell'OER variano in modo significativo a seconda delle forme e delle dimensioni dei dispositivi e delle condizioni operative di lavoro (Hudson et al., 2008b).

Particolare attenzione va prestata alle condizioni atmosferiche, che influiscono non solo sulle condizioni operative della cappa, ma influenzano anche i parametri che alterano le portate di odore emesso (Conen et al., 1998). La velocità dell'aria all'interno della camera, ad esempio, è un importante fattore che genera turbolenza e influisce sulla volatilizzazione da sorgenti areali liquide (Bekku et al., 1997). Lo studio della costante di Henry permette inoltre di valutare se il processo che domina l'emissione sia dovuto alla turbolenza del liquido da campionare o a quella atmosferica (Gostelow et al., 2003).

In generale l'utilizzo di un metodo a cappa può modificare le condizioni di pressione rispetto alla pressione ambiente e questo può provocare o una riduzione o un aumento dell'emissione.

I processi di trasferimento di materia che governano le emissioni di sostanze volatili sono stati studiati abbastanza approfonditamente per i liquidi (Clark et al., 1995; Crusius et al., 2003; Hudson et al., 2008a) e, meno approfonditamente, per i solidi (Zhang et al., 1996; Hudson et al., 2008a).

Nonostante siano stati condotti diversi studi sull'argomento, non si è ancora giunti ad una conoscenza esauriente dei fenomeni di emissione da superfici solide che permetta di prevedere l'entità di volatilizzazione (Hudson et al., 2008b). Gli studi che sono stati effettuati e per cui sono stati proposti e sviluppati modelli in grado di descrivere la fenomenologia dell'emissione riguardano ad esempio l'emissione di mercurio (Gustin et al., 2000) da terreni.

I metodi a cappa quando si trattano superfici molto estese e disomogenee possono portare a valori di emissione odorigena parecchio inferiori rispetto ai metodi indiretti.

Ciononostante, i metodi a cappa sono preferiti per il campionamento su sorgente areale passiva.

### 2.3.2.2 Camere statiche

Le camere statiche sono coperture che vengono posizionate sulla superficie emissiva che si desidera caratterizzare. All'interno della camera vengono poi raccolte, per accumulo, le sostanze che sono rilasciate dalla sorgente. L'emissione delle sostanze all'interno della camera continua finché i gas emessi non si trovano in condizioni di equilibrio.

La portata emessa si riduce con lo scorrere del tempo tendendo a zero nel momento in cui si raggiungono le condizioni di equilibrio.

Nel caso di cappe statiche non viene introdotto dall'esterno alcun flusso materiale e gli unici flussi presenti nella camera sono dovuti al gradiente presente tra la sorgente e l'ambiente sotto cappa. È proprio questo gradiente che diminuisce nel tempo a determinare la variazione di portata la quale, al diminuire del gradiente, tenderà anch'essa a ridursi fino ad annullarsi in condizioni di stazionarietà.

Le forme di queste camere, così come le loro dimensioni, sono molto variabili. La maggior parte di queste sono a base rettangolare o circolare. Dal momento che i processi di trasferimento di materia non risentono particolarmente della forma della camera in genere si preferiscono strutture che presentino poche difficoltà a livello costruttivo; in generale si utilizza una camera di tipo emisferico (Hudson et al., 2008b). Questa tipologia di dispositivi non sono particolarmente affidabili nella quantificazione dell'emissione. Si sono infatti riscontrati dei comportamenti che tendono a falsificare le reali emissioni. Bekku et al. (1997), studiando l'emissione di anidride carbonica da un terreno, si accorsero che, come previsto dalla teoria, con il passare del tempo, la velocità di emissione tendeva a decrescere in modo progressivo all'aumentare della concentrazione di  $CO_2$  all'interno della cappa. Riuscirono a minimizzare questo problema limitando i tempi di campionamento e dunque i tempi di permanenza della cappa sul terreno. Lo stesso problema è stato riscontrato anche da Gao e Yates (1998), sempre studiando emissioni da terreno. I loro studi si basavano sulla comparazione dei risultati ottenuti con diversi dispositivi di campionamento e con diversi tempi di posa. Dall'analisi dei risultati riscontrarono che le portate emesse, misurate con una camera statica, erano significativamente inferiori alle altre e lo erano tanto più quanto maggiore era stato il loro tempo di posa. Da quanto osservato si è dunque dedotto che il tempo di posa di una camera statica deve essere stabilito in modo da evitare il

raggiungimento dell'equilibrio all'interno della camera. In questo caso infatti il gradiente di concentrazione è nullo ed è soppressa qualsiasi tipo di forza motrice responsabile della volatilizzazione. Con queste premesse si evince che questa tipologia di dispositivi sono in grado di raccogliere volumi di campione piuttosto ridotti, generalmente non sufficienti per poter successivamente effettuare un'analisi olfattometrica. Non sono dunque adatte per una corretta stima dell' OER (Hudson et al., 2008b).

### 2.3.2.3 Camere dinamiche

Le cappe dinamiche possono avere forma simile alle cappe statiche, tuttavia esse hanno un principio di funzionamento differente. Le cappe dinamiche si basano infatti non sul raggiungimento di una condizione di equilibrio nel tempo, bensì sulla forzatura di un flusso d'aria all'interno della cappa che ha lo scopo di simulare l'azione del vento sulla superficie da monitorare.

Solitamente questo flusso di aria ha una portata compresa nel range tra 1-40 L min<sup>-1</sup> (Gostelow et al., 2003). Tale flusso è generato o sfruttando direttamente il vento incanalandolo nella camera, oppure artificialmente tramite ventole o usando una bombola di aria neutra.

Il campionamento viene effettuato prelevando l'aria in uscita dalla cappa che, passando nella camera, trascina con sé le sostanze che sono state emesse dalla sorgente.

In questo caso l'OER è pari al prodotto tra il flusso di aria inviato nella camera e la concentrazione dell'odore misurato all'uscita della camera stessa.

Solitamente si evita di usare il vento in quanto il risultato ottenuto dipende, oltre che dalla sua velocità nel momento in cui si effettua il campionamento, anche dalla sua direzionalità. Lo stesso vale per l'aria ambiente, che potrebbe contenere impurità a monte che potrebbero contaminare il campione raccolto. Per limitare questi tipi di problemi si ricorre all'uso di aria neutra proveniente da una bombola, oppure anche di aria ambiente previa filtrazione su carboni attivi (Gillis et al., 2000). In questo modo si evitano contaminazioni da parte di sostanze estranee che non provengono dalla sorgente emissiva.

Le cappe dinamiche possono avere diverse forme e dimensioni, le più comuni sono a base circolare e rettangolare. In generale si preferisce utilizzare camere rettangolari in quanto

queste ultime permettono di simulare in modo più efficiente l'effetto del vento sulla sorgente usando un flusso d'aria direzionale. Questo permette di limitare l'accumulo di odore all'interno della camera che causerebbe una sottostima dell'emissione (Hudson et al., 2008b).

Anche nelle camere dinamiche si possono verificare problemi significativi legati alle condizioni di lavoro che possono portare a stime non corrette dell'emissione. Se i flussi di aria sono troppo bassi si ricade negli stessi problemi riscontrati per le camere di tipo statico, nel caso invece di flusso di aria troppo elevato si riscontra la presenza di un effetto di risucchio che porta a sovrastimare l'emissione (Gao et al., 1998).

Un altro aspetto importante da considerare è la variazione di pressione all'interno della camera che può incrementare o sfavorire la volatilizzazione delle sostanze odorose (Conen et al., 1998). Per questo motivo si deve prestare attenzione al tempo che intercorre tra il posizionamento della cappa sulla superficie da campionare e il momento del prelievo; questo tempo solitamente dipende dalle caratteristiche della cappa come le sue dimensioni e la sua geometria.

I problemi maggiori sono però di natura fluidodinamica e nel tempo si è cercato di migliorarli andando a modificare la progettazione delle camere dinamiche per il campionamento sia da superfici liquide che solide. Negli ultimi anni si è giunti alla progettazione e realizzazione di cappe dinamiche denominate wind tunnel, in grado di simulare l'effetto del vento su sorgenti areali passive, consentendo così di stimarne l'emissione.

## 2.4 Wind Tunnel

La wind tunnel è costituita da una camera di sezione generalmente rettangolare all'interno della quale viene fatta fluire una corrente di aria neutra avente direzione parallela alla superficie che si desidera campionare, in modo da favorire la volatilizzazione dei composti odorigeni. La corrente d'aria, che può essere modulata, deve simulare il più possibile l'effetto del vento poiché lo scopo di utilizzare questi dispositivi è proprio quello di ricreare delle condizioni simili alle condizioni atmosferiche. Al fine di valutare le condizioni fluidodinamiche ideali è necessario studiare sia la forma sia la dimensione della cappa, oltre che alle zone di imbocco e sbocco dell'aria.

Il valore dell'OER è funzione della velocità dell'aria sulla superficie da campionare. L'utilizzo di elevate portate di aria neutra, a cui corrispondono velocità interne alla camera comprese tra 0.3 e 1 m/s, ha il vantaggio di simulare tipiche condizioni ambientali che possono effettivamente verificarsi sulla superficie che si desidera campionare (Bliss et al., 1995; Jiang et al., 1996). Una portata di aria troppo elevata ha lo svantaggio però di diluire eccessivamente l'emissione da campionare rendendo così più difficoltosa la sua misurazione tramite olfattometria dinamica. Per questo motivo sono preferite wind tunnel la cui velocità, sulla superficie di campionamento, è compresa tra 1 e 10 cm/s (Frechen et al., 2004; Capelli et al., 2009).

Generalmente se l'aria flussata ha portate troppo basse si tende a sottostimare l'emissione. La sottostima è legata all'accumulo di volatili nello spazio di testa e questo porta alla riduzione del gradiente di concentrazione all'interfaccia tra aria e solido.

Quando le portate di aria flussate sono troppo elevate, invece, si può avere una sovrastima delle portate emesse dovuto ad un deficit di pressione nella camera.

Si ritiene dunque necessario trovare una portata di flusso intermedia in modo da non avere né accumulo di volatili nello spazio di testa, né deficit di pressione (Gao et al., 1998).

Oltre alla regolazione della portata di aria flussata è necessario prestare attenzione alle condizioni aereodinamiche. I profili di velocità nella wind tunnel devono essere uniformi e il flusso di aria deve essere completamente miscelato con l'emissione. Nonostante si lavori con bassi numeri di Reynolds non è detto che queste condizioni siano rispettate ed è dunque sempre necessaria una verifica delle stesse.



Smith et al. (1994) hanno infatti dimostrato che ad una wind tunnel più larga compete una portata emissiva del 20% più bassa rispetto ad una wind tunnel più piccola. Questa discrepanza è legata ai diversi profili di velocità che si vengono a creare nelle due camere.

Anche Loubet et al. (1999), esaminando attentamente la wind tunnel usata da Lockyer nel 1984 per stimare la volatilizzazione di  $\text{NH}_3$  da terreni, dimostrarono che, sulla sezione della wind tunnel, i profili verticali di velocità del vento e di concentrazione del gas non erano uniformi e questo comportava il non soddisfacimento dell'ipotesi di flusso completamente miscelato.

A seconda del tipo di camera utilizzata si possono trovare OER che differiscono tra loro anche di un fattore 100. Questo può essere spiegato considerando il processo di trasferimento materiale e le proprietà chimico-fisiche degli odoranti (Hudson et al., 2008b).

Alcuni dei fattori che condizionano i fenomeni di trasferimento materiale fra la superficie (solida o liquida) da campionare e il flusso di aria sovrastante sono brevemente descritte in seguito:

Costante di Henry: definisce la ripartizione delle sostanze volatili tra la fase gas e la fase liquida in condizioni di equilibrio. A seconda del valore della costante di Henry si hanno maggiori resistenze al trasferimento materiale in fase gas o in fase liquida.

Nel caso in cui la costante di Henry abbia un valore inferiore a  $2,5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  la fase controllante è quella gassosa. In questo caso l'emissione dalla sorgente liquida è influenzata dalla turbolenza in fase gas per cui un aumento della velocità del vento nella wind tunnel comporta l'aumento delle portate emesse dalla sorgente.

È controllante invece la fase liquida nel caso in cui il valore della costante di Henry sia maggiore di  $250 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ . In questo caso l'emissione è influenzata dalla turbolenza in fase liquida (Hudson et al., 2008b).

Se la costante di Henry assume dei valori compresi tra  $2,5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  e  $250 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$  il processo di volatilizzazione è controllato sia dalla fase gas che da quella liquida.

Temperatura della soluzione acquosa e dell'aria: la temperatura dell'acqua influenza la sua viscosità e la diffusività molecolare di ogni composto in essa presente. La velocità di trasferimento delle molecole aumenta all'aumentare della temperatura a cui corrisponde una riduzione della viscosità cinematica e un aumento della diffusività molecolare.

L'effetto che la temperatura ha sulla costante di Henry ha un impatto sulle emissioni che può essere maggiore dell'effetto di altri fattori come ad esempio la velocità del vento o la turbolenza. Sostanze con un elevato valore di H (poco solubili) sono più sensibili al cambio di T dell'acqua (Hudson et al., 2008b).

Velocità del vento: la velocità di volatilizzazione è facilmente correlabile alla velocità del vento. Diversi modelli infatti descrivono in che modo la velocità del vento e i fenomeni di turbolenza all'interfaccia aria-acqua favoriscano la volatilizzazione.

Si osserva un aumento dei coefficienti di trasporto all'aumentare della portata di aria flussata. L'impatto della velocità del vento su questi coefficienti è più significativa nel range 0-0,2 m/s, ovvero il range in cui il sistema passa da stagnante a dinamico. Tuttavia, come detto precedentemente, l'entità della variazione dei coefficienti di trasporto dipende fortemente dal valore che assume la costante di Henry.

È importante esaminare i diversi utilizzi delle wind tunnel: le camere per il campionamento da sorgenti areali passive, liquide o solide, sono diverse tra loro a causa della diversa fenomenologia nell'emissione.

Per quanto riguarda le sorgenti liquide il trasferimento di materia liquido-gas è dominato dal coefficiente di scambio materiale nello strato limite gassoso. In questo caso assume un ruolo centrale la turbolenza in fase liquida la quale permette la migrazione delle sostanze dalla fase di bulk alla superficie grazie a moti di tipo convettivo e con velocità tali per cui la concentrazione all'interfaccia possa essere considerata pressoché costante.

Per l'emissione da sorgente passiva solida invece, devono essere considerate anche le resistenze diffusive nei pori del solido così come la sua morfologia.

La rugosità superficiale del solido può infatti influire in modo significativo sulla dipendenza tra velocità del gas e flusso di materia interfase (Smith et al., 1994; Bliss et al., 1995).

Per quanto riguarda il campionamento su sorgenti areali liquide esistono diversi esempi di sperimentazioni condotte allo scopo di spiegare i fenomeni di volatilizzazione che stanno alla base del funzionamento dei sistemi di campionamento, che hanno ottenuto risultati interessanti. Nel 2004 Hudson e Gavin si sono occupati di stimare l'OER da vasche di digestione anaerobica di rifiuti da allevamenti suinicoli impiegando un modello di dispersione gaussiano. In seguito hanno misurato in modo diretto le emissioni sullo stagno

mediante l'uso di una wind tunnel e hanno ottenuto una corrispondenza accettabile tra i dati sperimentali e quelli derivanti dal loro modello.

Anche la wind tunnel per il campionamento da superfici passive liquide progettata e studiata presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano è stata validata riportando ottimi risultati (Capelli et al., 2009).

I metodi di convalida si basano innanzi tutto sul controllo delle condizioni fluidodinamiche all'interno della cappa che devono essere regolate per rispondere ai requisiti necessari (Jiang et al., 1995; Sohn et al., 2005). In secondo luogo è necessario verificare le leggi di trasporto che governano la volatilizzazione all'interno del sistema di campionamento, al fine di poter correlare i risultati di un campionamento con le specifiche condizioni adottate (velocità dell'aria, temperatura ecc...). Lo scopo ultimo, infatti, è quello di poter estrapolare i dati correlandoli alle effettive condizioni atmosferiche che agiscono sulla superficie monitorata. Per quanto riguarda gli studi condotti presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano, per la convalida della cappa di campionamento dinamica sviluppata (wind tunnel), come primo passaggio sono state effettuate delle prove sperimentali prelevando diversi campioni da una soluzione acquosa di n-butanolo variando sia la velocità dell'aria che il titolo della soluzione. In seguito la concentrazione di odore dei campioni è stata stimata mediante olfattometria dinamica. Infine, per valutare la concentrazione di odore attesa, è stato applicato un metodo di volatilizzazione teorico (Bliss et al., 1995; Leyris et al., 2005) basato sulla teoria dello strato limite fluidodinamico di Prandtl. Si è riscontrata una buona corrispondenza tra i dati ottenuti sperimentalmente e quelli attesi sulla base della teoria.

Ciò ha permesso la convalida di questo modello di wind tunnel per il campionamento da sorgenti areali passive liquide. Non si sono ottenuti però risultati altrettanto soddisfacenti per quanto riguarda il campionamento da sorgenti areali passive solide.

Molti studi e proposte sono state avanzate allo scopo di descrivere i fenomeni di volatilizzazione da solidi, ma fino ad oggi non sembra che sia stata trovata nessuna soluzione condivisa per quanto riguarda il campionamento da superficie solida, nonostante i numerosi studi condotti a riguardo. Ad esempio Gao et al. (1997) hanno usato una particolare wind tunnel per misurare l'emissione di gas da terreni caratterizzata da un'altezza piuttosto modesta: 9.5 cm. Questo tipo di cappa è particolare e presenta dei restringimenti in ingresso e in uscita oltre a dei raddrizzatori di flusso lungo la sezione trasversale il cui scopo è quello di ridurre al minimo le zone in cui il liquido potrebbe

stagnare, e quindi per equalizzare il più possibile il flusso lungo la sezione trasversale. Utilizzando questo tipo di cappa si è riusciti a modellare in modo discreto quanto è previsto dai modelli micrometeorologici anche se parte del merito è dovuto alla possibilità di modulare sotto cappa il flusso di aria in modo da simulare le condizioni ambientali circostanti. Esiti positivi e promettenti sono stati riportati anche da Ryden et al. (1985) i quali si sono occupati di comparare l'OER ottenuto sperimentalmente tramite wind tunnel e quello ricavato dai metodi micrometeorologici per l'emissione di ammoniaca da terreni erbosi. Nel 1994 Smith e Watts hanno valutato le emissioni da stalle utilizzando come strumenti, per misurare la portata di odore, due wind tunnel che differivano tra loro solamente per l'altezza mentre i restanti parametri erano mantenuti costanti. I risultati trovati si sono però rivelati tra loro molto diversi. La scoperta di questo aspetto è stato di importanza cruciale in quanto ha riconfermato le ipotesi secondo le quali il profilo di velocità nella cappa, a sua volta fortemente dipendente dalla geometria di quest'ultima, assume un ruolo di centrale importanza nel processo di volatilizzazione.

Nonostante siano presenti alcuni problemi nel suo utilizzo, la wind tunnel rimane il sistema di campionamento più adatto per campionare sorgenti areali senza flusso indotto grazie alla sua particolare capacità di simulare le condizioni climatiche.

È utile soprattutto quando i risultati delle analisi ottenute in specifiche condizioni di campionamento devono essere riprodotte considerando altre condizioni, quali tipicamente le reali condizioni ambientali, in particolare qualora si voglia applicare un modello di dispersione dell'odore e sia dunque richiesta la valutazione dell'OER della sorgente per ciascuna ora del dominio di simulazione in funzione dell'effettiva velocità del vento in quell'ora (Sironi et al., 2010).

## 2.4.1 Modello di volatilizzazione per i solidi

Al fine di valutare il modello di volatilizzazione per i solidi è necessario valutare alcune grandezze caratteristiche che saranno di seguito approfondite.

A questo scopo è necessario studiare i fenomeni diffusivi attraverso il mezzo poroso (solido).

Nel trattare i bilanci macroscopici, le espressioni che fanno uso dei gradienti non sono molto convenienti poiché richiedono la conoscenza dell'intero profilo di concentrazione nella fase esaminata. Il più delle volte, si preferisce valutare le componenti dei flussi attraverso la superficie di scambio come prodotto tra il coefficienti di scambio materiale e la differenza di potenziale. La forza motrice locale che genera il flusso diffusivo rappresenta il gradiente del potenziale  $\Delta c_i$ .

Il flusso locale che entra nel dominio è espresso nel seguente modo:

$$J_i = -D_{i,m} \frac{dc}{dz} = K_c * \Delta C_i$$

Dove  $J_i$  è il flusso diffusivo passante attraverso il fluff ( $\text{kmol}/\text{m}^2/\text{s}$ ),  $D_{i,m}$  è il coefficiente di diffusione molecolare della specie  $i$ -esima ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $dz$  è la coordinata spaziale lungo la quale ha luogo il fenomeno di diffusione.

$K_c$  rappresenta il coefficiente locale di scambio di materia, misurato in  $\text{m}/\text{s}$ .

$\Delta c_i < 0$  indica un flusso entrante, mentre  $\Delta c_i > 0$  un flusso uscente ed è definito come la differenza tra la concentrazione all'interfaccia e quella di bulk:  $\Delta c_i = |c_i - c_B|$ .

Lo spessore in cui si concentra la variazione di composizione è funzione della fluidodinamica che si ha nella fase in cui avviene la diffusione. Spesso la superficie di trasferimento di materia non è facilmente valutabile o non è comodo introdurla esplicitamente nei bilanci. In tale caso si introduce un coefficiente di scambio di materia riferito all'unità di volume definito come il prodotto di  $K_c$  e  $\alpha_v$  dove  $\alpha_v$  è definito come  $\frac{S}{V}$ .

Uno degli aspetti critici di questo modello è la stima del valore teorico del  $K_c$ .

Per poterlo stimare è necessario introdurre alcuni raggruppamenti adimensionali tipicamente utilizzati per descrivere i fenomeni di scambio.

Tali raggruppamenti adimensionali sono di seguito brevemente descritti:

## Numero di Sherwood

Il numero di Sherwood (Sh) è un raggruppamento utile a rendere adimensionale il coefficiente di scambio di materia:

$$Sh = \frac{K_c * L}{D_{i,m}}$$

Dove L è la lunghezza caratteristica (m) e  $D_{i,m}$  la diffusività molecolare del componente *i*-esimo nel mezzo m.

## Numero di Reynolds

Il numero di Reynolds (Re) è dato dal rapporto tra le forze di inerzia e quelle viscosi:

$$Re = \frac{u L}{\nu}$$

Dove u è la velocità (m/s), L la lunghezza caratteristica (m), e  $\nu$  il coefficiente di viscosità cinematica ( $m^2/s$ ).

Se Re è un numero molto piccolo allora gli sforzi viscosi sono dominanti rispetto alle forze inerziali. Viceversa un valore molto grande di Re implica che gli sforzi viscosi siano quasi trascurabili rispetto alle forze di inerzia.

## Numero di Schmidt

Il numero di Schmidt (Sc) è un raggruppamento adimensionale che lega la diffusività molecolare  $D_{i,m}$  alla viscosità cinematica  $\nu$ . Questo numero rappresenta la capacità di trasportare e trasferire quantità di moto molecolare.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{i,m}}$$

## Diffusione stazionaria senza movimenti convettivi e senza reazione attraverso lastre piane.

Nel caso di processi di diffusione stazionaria pura ovvero senza moti convettivi e in assenza di reazioni chimiche, la seconda legge di Fick può essere semplificata come segue:

$$\frac{DC_i}{Dt} = 0 = D_{i,m} * \nabla^2 C \rightarrow \nabla^2 C = 0$$

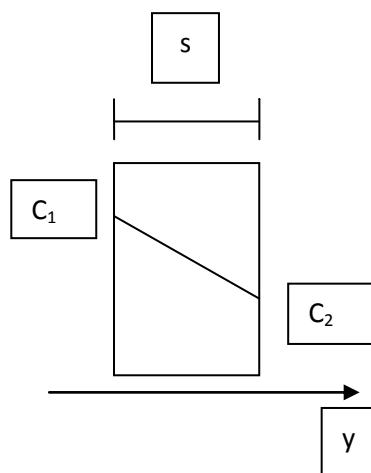


Figura 3 Schema della diffusione stazionaria attraverso una lastra piana

Dove  $D_{i,m}$  è il coefficiente di diffusione molecolare della specie  $i$ -esima (m/s),  $C_1$  e  $C_2$  sono i valori di concentrazione superficiale all'interfaccia della specie che diffonde. Questi due valori di concentrazione, affinché ci possa essere diffusione, devono essere diversi e la lastra di separazione deve permettere che tale fenomeno avvenga. Deve avere ad esempio un'opportuna porosità.

In condizioni stazionarie all'interno della lastra non vi è presenza di moto convettivo.

$$D_{i,m} * \nabla^2 C = 0 \rightarrow \frac{d^2 C}{dy^2} = 0$$

Il gradiente viene così espresso in funzione di  $y$  perché l'unico asse significativo è la direzione lungo  $y$ , inoltre la concentrazione ha un andamento lineare, per cui per  $y = 0 \rightarrow C = C_1$ . Quello che ci interessa è il flusso di materia ( $J_y$ ) che attraversa il setto:

$$J_y = -D_{i,m} \frac{dc}{dy}$$

In questo caso il flusso è uniforme:

$$J_y = -D_{i,m} \frac{\Delta C}{s}$$

Dove  $\Delta C$  è il gradiente di concentrazione a cavallo del mezzo poroso ( $\text{kmol/m}^3$ ) e  $s$  è il suo spessore (m). È opportuno, a questo punto, introdurre il coefficiente di scambio di materia  $Kc$  che ha le dimensioni di una  $L/t$  (velocità), dalla sua definizione si ottiene:

$$Kc * \Delta C = -J_y = \frac{D_{i,m} \Delta C}{s}$$

Utilizzando il numero di Sherwood si può riscrivere l'espressione precedente in forma adimensionale:

$$Sh = \frac{Kc s}{D_{i,m}}$$

## **Calcolo del coefficiente di scambio di materia attraverso lo strato limite.**

Il numero di Sherwood nel caso di corpi investiti da un fluido può essere espresso come somma di diversi comportamenti asintotici:

$$Sh = \text{Contributo Diffusione Stazionaria} + \text{Contributo Strato Limite} + \text{Contributo Turbolento}$$



Applicando il principio di similitudine estesa, si può generalizzare per ogni geometria, variando opportunamente il coefficiente moltiplicativo:

$$Sh = CDS + costRe^{0,5}Sc^{\frac{1}{3}} + costRe^{0,8}Sc^{\frac{1}{3}}$$

## Calcolo del coefficiente di scambio materiale

Il valore del coefficiente di scambio di materia sia nel caso di diffusione stazionaria senza movimenti convettivi che nel caso in cui siano invece presenti moti di tipo convettivo è calcolato come:

$$Kc = \frac{D_{i,m} Sh}{L}$$

Dove L è la lunghezza caratteristica mentre  $D_{i,m}$  è il coefficiente di diffusione.

# Capitolo 3:Materiali e metodi

## 3.1 Obiettivi del lavoro

Il presente lavoro di sperimentazione e ricerca è incentrato sul campionamento da sorgenti areali passive solide. Come infatti è stato esposto nel capitolo precedente questo tipo di campionamento è particolarmente complesso per la difficoltà di descrivere i fenomeni di volatilizzazione e riprodurli in maniera controllata in opportune apparecchiature di campionamento. Riguarda a questa tematica la comunità scientifica non è ancora giunta ad una soluzione univoca e universalmente accettata.

Il lavoro di tesi è stato svolto su un'apposita apparecchiatura di tipo wind tunnel progettata e realizzata presso il Laboratorio Olfattometrico.

Dopo aver verificato il funzionamento fluidodinamico della camera grazie all'ausilio di un software per disegnarne la geometria (GAMBIT) e di un simulatore fluidodinamico (AYSIS FLUENT) si è passati alle misure sperimentali. I risultati ottenuti sono stati confrontati sia con un modello teorico di volatilizzazione opportunamente modificato e adattato alla situazione in esame, sia con i risultati ottenuti dalle simulazioni fluidodinamiche in AYSIS FLUENT.

## 3.2 Materiali usati

### 3.2.1 Wind tunnel

La cappa utilizzata per effettuare le misure sperimentali è stata progettata e realizzata presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano utilizzando acciaio inossidabile che è uno dei materiali per la realizzazione della strumentazione per il campionamento consentito dalla EN 13725:2003.

Nella realizzazione di questo particolare tipo di wind tunnel si è fatto uso di alcune ipotesi semplificative. In primo luogo la sorgente su cui si effettua il campionamento non è un vero e proprio solido odorigeno, come ad esempio potrebbe essere un terreno reale. In un terreno infatti, il grado di complessità è molto elevato sia per la varietà di specie chimiche presenti che per la disomogeneità strutturale che lo rende difficilmente riproducibile. Per simulare il comportamento di un solido si è deciso di inserire, all'interno della cappa, un materiale poroso inodore e chimicamente inerte rispetto all'odorante utilizzato mentre, nella parte sottostante, è caricato di volta in volta un liquido odorigeno, ossia una soluzione acquosa resa odorigena mediante l'aggiunta di un opportuno odorante.

In questo caso l'odorante scelto per la sperimentazione è stata l'ammoniaca (come verrà motivato in seguito).

La dinamica di funzionamento del sistema si basa sulla diffusione dell'ammoniaca prima dal liquido verso la fase gassosa sovrastante, e poi attraverso il solido interposto. I vapori dell'ammoniaca in fase gas permeano i pori del materiale solido poroso diffondendo verso la parte superiore della camera dove viene fatta fluire una corrente di aria neutra.

Nonostante l'approccio semplicistico la dinamica utilizzata risulta essere efficace per studiare e validare il metodo di campionamento e il modello di volatilizzazione.

Al fine di ridurre le molestie olfattive e aumentare le condizioni di sicurezza in laboratorio gli esperimenti sono stati svolti interamente al di sotto di una cappa ad aspirazione.

La camera usata per la sperimentazione è costituita da un parallelepipedo lungo 60 cm, largo 15 cm e alto 20 cm suddiviso in tre sezioni: una parte inferiore dove viene caricata la soluzione odorigena, una parte centrale di altezza variabile, dove viene appoggiato, su un'apposita griglia, lo strato solido e infine la parte superiore della camera all'interno della quale viene fatta fluire l'aria.

Una schematizzazione della camera impiegata per le sperimentazioni è riportata in Figura 4

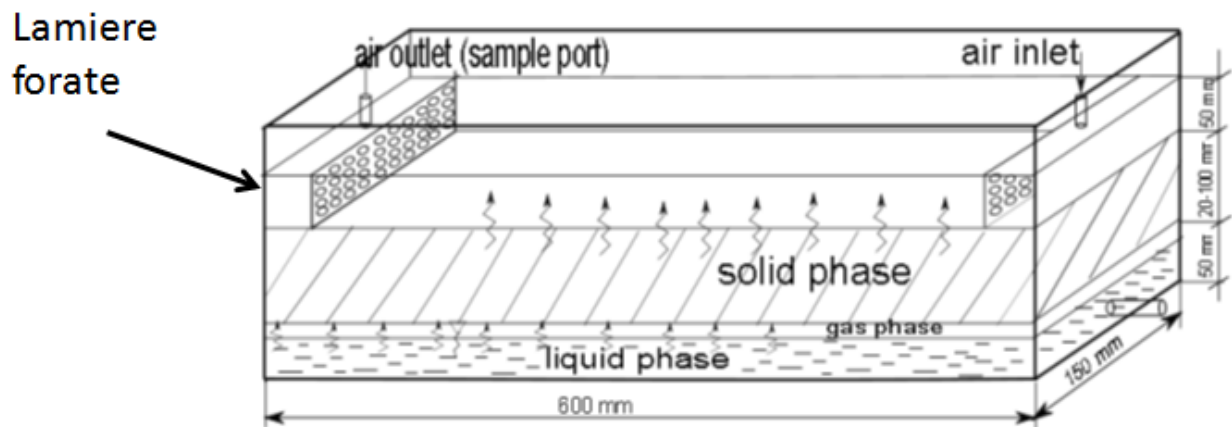


Figura 4 Schematizzazione della wind tunnel

La Figura 5 invece, mostra alcune delle parti che costituiscono la camera:

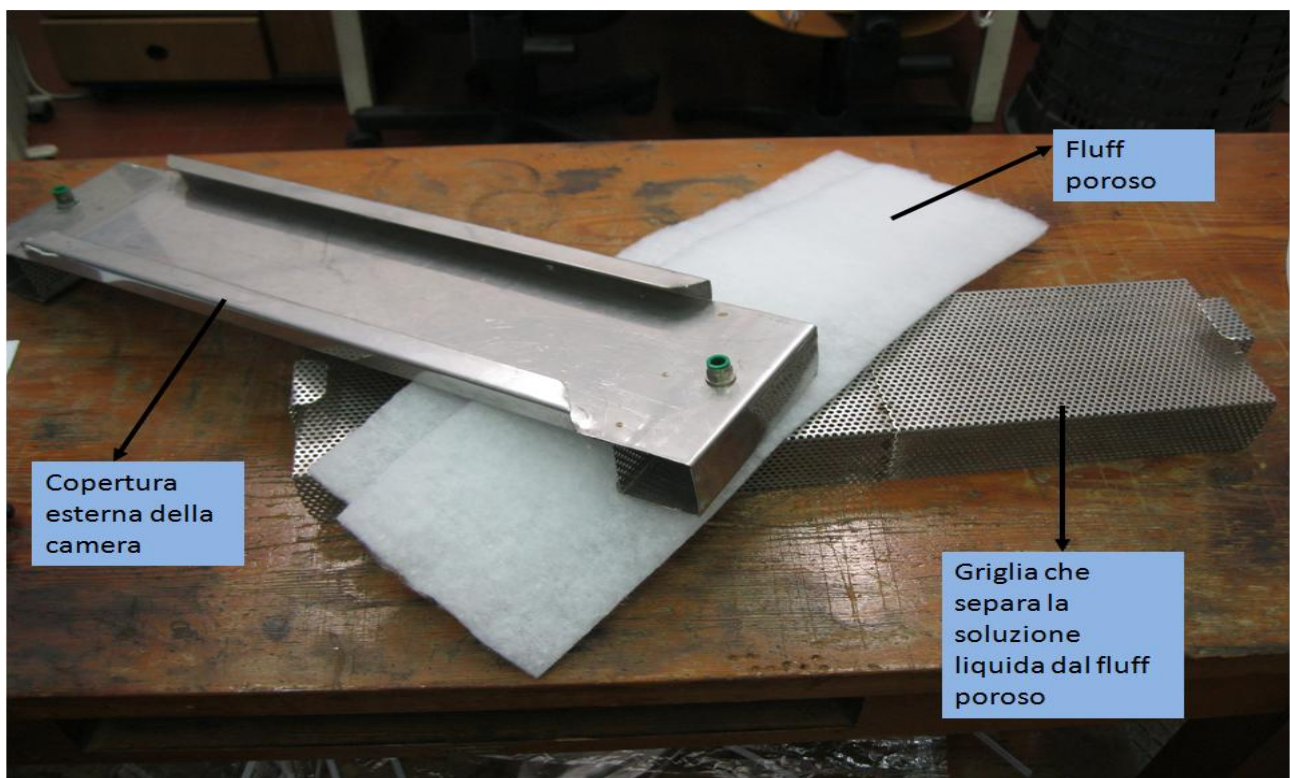


Figura 5 Foto delle diverse parti che costituiscono la camera

Al fine di rendere il più possibile uniforme la velocità dell'aria a contatto con la sorgente solida è necessario limitare i gradienti verticali e dunque lo sviluppo in altezza della camera, in particolar modo nella zona dove viene fatta fluire l'aria (Loubet et al., 1999 ; Shon et

al., 2005). Per questo motivo l'altezza della parte superiore della camera di volatilizzazione è fissata a 5 cm.

La larghezza della sezione di passaggio dell'aria è di 15 cm, per una sezione complessiva di 75 cm<sup>2</sup>. Un altro aspetto importante riguarda la portata di aria neutra flussata nella camera. Con i regolatori di flusso utilizzati per la sperimentazione si raggiungono portate di circa 830 cm<sup>3</sup>/s corrispondenti a circa 50 l/min. Ciò equivale ad una velocità dell'aria all'interno della cappa variabile da 0,022 m/s a 0,11 m/s.

Queste velocità sono in linea con quanto previsto dalla letteratura e dalle precedenti sperimentazioni condotte presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano.

Al fine di ottenere una corretta simulazione delle condizioni reali è necessario che, all'interno della camera, il profilo di velocità sia completamente sviluppato. Lo sviluppo completo del moto in un condotto si ha dopo circa tre diametri equivalenti a partire dalla zona di imbocco (Dente et al., 2003). Si è stabilito di realizzare una camera di ventilazione lunga 60 cm, in cui, dopo la quindicina di centimetri necessari allo sviluppo del regime di moto, fosse presente una lunghezza almeno doppia a moto completamente sviluppato (Loubet et al., 1999).

La wind tunnel usata per le sperimentazioni è stata realizzata con lo scopo di renderla flessibile permettendo la variazione di diverse grandezze coinvolte, quali ad esempio il volume di soluzione odorigena caricata, l'altezza libera sul pelo liquido e l'altezza dello strato poroso. In particolare, la copertura superiore della cappa, oltre ad essere scorrevole verticalmente in modo da consentire la variazione dello spessore del solido poroso adagiato sull'apposito sostegno, permette anche di modificare la sezione di passaggio dell'aria da 15x5 cm<sup>2</sup> a 5x5 cm<sup>2</sup> grazie alla presenza di due sbarre di acciaio inox lunghe 50 cm e larghe 5 cm che possono essere rimosse o inserite a seconda delle condizioni sperimentali desiderate.

La tenuta tra il coperchio e la parete è assicurata con carta e nastro adesivo che sono periodicamente sostituiti.

Dalla schematizzazione riportata in Figura 4 si evince la semplicità costruttiva di questa wind tunnel che, oltre ad essere simmetrica lungo il piano di mezzeria longitudinale, lo è anche lungo il piano trasversale, in modo che le sezioni di entrata e uscita risultino essere intercambiabili.

Nella wind tunnel così realizzata, anziché convergenti, divergenti o raddrizzatori di flusso all'ingresso e all'uscita della camera, sono presenti due lamiere forate (Figura 6) che hanno la funzione di creare una perdita di carico e distribuire l'aria in ingresso.



**Figura 6 Lamiere forate**

La soluzione acquosa è immessa nella parte inferiore della camera attraverso due appositi fori situati sui lati corti della base di diametro di 6 mm. Sia i fori per l'immissione e lo scarico del liquido che quelli per l'ingresso e l'uscita del flusso d'aria sono dotati di innesto a presa rapida del diametro di 6 e 8 mm rispettivamente, adatti alla connessione con tubicini in PTFE.

La parte inferiore della camera, dove è posto il liquido, è separata dalla parte superiore su cui è posato il solido da una griglia forata posta a 5 cm dal fondo della camera stessa il cui scopo è quello di supportare lo strato solido in modo che quest'ultimo non venga a contatto con il liquido (Figura 7).

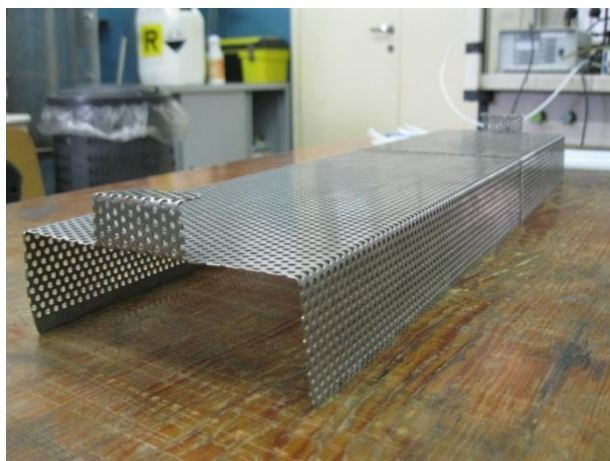


Figura 7 Griglia di supporto allo strato di materiale solido

Tra lo strato solido e quello liquido è presente una fase gassosa in equilibrio con la sottostante fase liquida. Sono infatti i composti in fase gas a diffondere attraverso la fase solida fino alla parte di camera dove viene fatta fluire l'aria.

### 3.2.2 Scelta dell'odorante da utilizzare

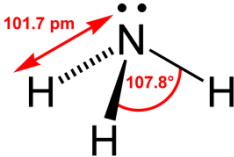
Per semplificare le operazioni analitiche si è scelto di lavorare con una sola sostanza odorigena.

Questa sostanza, per poter essere impiegata nelle prove, deve soddisfare alcune caratteristiche:

- È indispensabile che sia avvertibile all'olfatto poiché, nonostante per la validazione della wind tunnel e del modello emissivo si effettuino delle analisi chimiche (gascromatografo), potrebbe essere utile o necessario sottoporre i campioni anche a test olfattometrici;
- Per la sicurezza di chi effettua la sperimentazione la sostanza utilizzata non deve essere tossica, per lo meno nei limiti delle quantità impiegate;
- La sostanza odorigena deve essere diluita e deve dunque essere solubile in un solvente inodore (acqua);

- La concentrazione di sostanza odorigena disciolta deve essere tale da garantire che all'equilibrio i ppm dei vapori in uscita dalla wind tunnel siano leggibili dal gascromatografo e dunque valutabili;
- La sostanza odorigena non deve avere una volatilità troppo elevata per evitare che le condizioni di prova varino a causa di un eccessivo calo della concentrazione della sostanza nel liquido, nella durata della prova stessa;
- L'odorante deve essere facilmente reperibile e a basso costo;

Sulla base di queste considerazioni l'odorante che si è scelto di utilizzare è l'ammoniaca.

<b>AMMONIACA</b>	
Nome IUPAC	Triidruro di azoto
Numero CAS	7664-41-7
Formula bruta	NH <sub>3</sub>
Massa molecolare	17 uma
Formula di struttura	
Aspetto	gas incolore
<b>PROPRIETA' FISICHE</b>	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	-33 °C
Temp di fusione (@ 1 atm)	-78 °C
Densità (@ 21°C )	0,71351 Kg/m <sup>3</sup>
Tensione di vapore (@ 15 °C)	7,3E+05 Pa
Solubilità in acqua (@ 20 °C)	517 g/l



Indicazioni di sicurezza	
Flash point	11 °C
Temp di auto ignizione	651 °C
Limiti di infiammabilità in aria	15-28 % vol
Limiti di esposizione	
TLV – TWA	25 ppm
TLV – STEL	35 ppm

Tabella 1 Proprietà ammoniacca

## 3.2.3 Apparato sperimentale

### 3.2.3.1 Descrizione

L'aria con cui opera la cappa proviene dal circuito di rete del Dipartimento, mantenuto a 8 bar. La portata che si flussa nella camera è regolata da un flussimetro (Brooks 5851S) (Figura 8) che lavora tra 0 e 50 l/min. Accoppiata al flussimetro è presente l'interfaccia di controllo (Figura 8). Il flussimetro è collegato alla rete e alla cappa attraverso due tubicini in Teflon da 8 mm, in Figura 9 sulla destra si può vedere il collegamento con l'aria strumentale al flussimetro, mentre sulla sinistra è ben visibile come il tubicino in Teflon in uscita dal flussimetro sia inserito nel foro di ingresso alla camera (Figura 10).



Figura 8 Interfaccia di controllo e flussimetro per la regolazione della portata di aria



Figura 9 Collegamento del flussimetro all'aria strumentale e alla camera



Figura 10 Immissione del flusso di aria nella camera

La misura della concentrazione di  $\text{NH}_3$  in uscita dalla camera è eseguita tramite aspirazione di 0,3 ml di aria e ammoniaca in una siringa (Figura 11) e successiva iniezione nel gascromatografo.



Figura 11 Siringa per l'iniezione nel gascromatografo

In seguito all'iniezione si presentano due picchi uno relativo all'aria e uno all'ammoniaca, integrando e calcolando le aree dei due picchi si ricava l'area nominale pari alla normalizzazione del rapporto tra l'area dell'ammoniaca e dell'aria. Dall'area nominale, conoscendo un'opportuna retta di calibrazione, è possibile ricavare la concentrazione di ammoniaca in ppm.

Come strumento di misura della concentrazione si utilizza un gascromatografo, in quanto la presenza di un'unica sostanza odorigena rende l'analisi del campione prelevato particolarmente agevole.

Il gascromatografo utilizzato è un Hewlett Packard 6890 (Figura 12) con colonna di tipo plot Fused silica di altezza 27,5 m inclusi 2,5 m di particle trap, diametro interno di 0,32 mm e diametro esterno di 0,45 mm.



Figura 12 Gascromatografo

La colonna è flussata con elio a 3 ml/min; la massima temperatura che può essere raggiunta è di 220 °C mentre la temperatura dell' iniettore è di 100 °C.

Il materiale utilizzato per simulare la sorgente odorigena areale solida deve essere chimicamente inerte e sprovvisto di odore proprio.

A tal proposito possono essere utilizzate sferette di plastica, vetro o acciaio la cui caratteristica è quella di non reagire con i composti utilizzati.

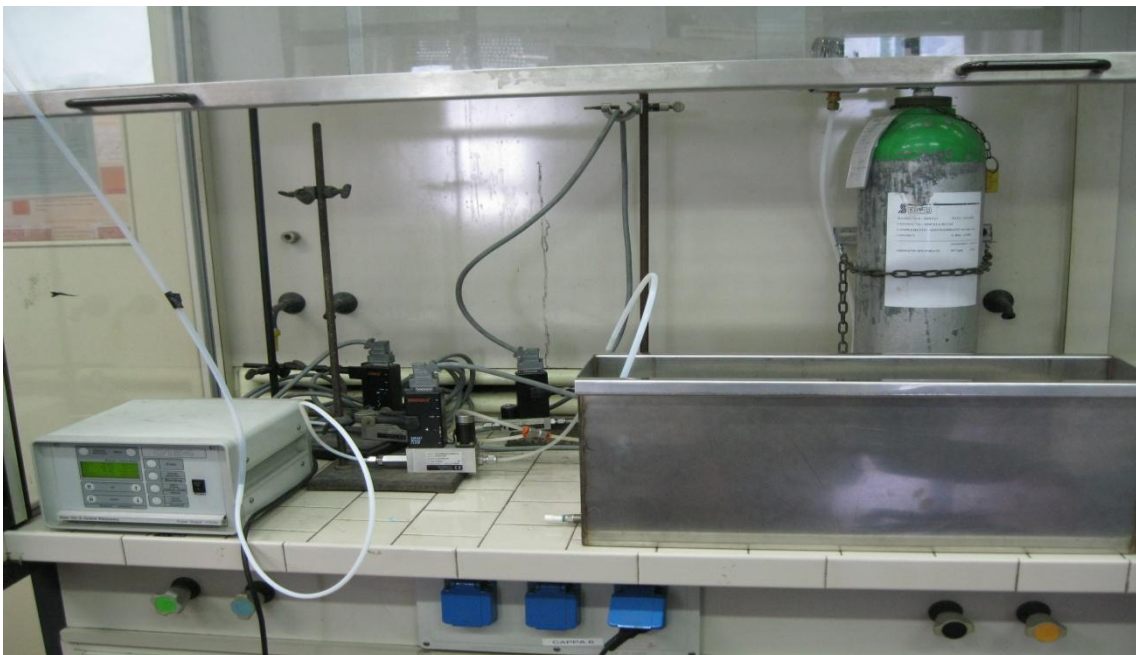
Il materiale utilizzato durante queste simulazioni è un fluff spugnoso in PET (Figura 13) (filtro per cappe da cucina) che risulta essere inerte nei confronti dell'ammoniaca.

Il grado di vuoto del materiale è pari a 0,81, ed è stato valutato confrontando il volume di acqua che un recipiente di geometria nota è in grado di contenere con la quantità di acqua che il fluff è in grado di assorbire una volta immerso nello stesso contenitore.



**Figura 13 Solido poroso**

In Figura 14 è mostrato l'intero apparato montato e funzionante. Sulla sinistra si nota il tubicino di collegamento con l'aria di rete collegato al flussimetro di cui è visibile anche l'interfaccia di controllo. In uscita dal flussimetro il tubicino si inserisce nella camera.



**Figura 14 Apparato sperimentale**

### 3.2.3.2 Retta di calibrazione del gascromatografo

Una volta iniettata una miscela gassosa nel gascromatografo si ottengono, durante l'analisi del campione, diversi picchi, uno per ogni composto presente in miscela. Ad ogni picco è possibile associare una ben definita concentrazione. Tanto maggiore è l'area sottesa al picco tanto maggiore sarà la concentrazione del composto a cui il picco fa riferimento.

Dopo aver valutato l'area di ogni picco, per poter passare dall'area alla concentrazione in ppm del composto analizzato, è necessario servirsi di una retta di calibrazione che permette di correlare queste due grandezze (area picco – concentrazione).

La retta di calibrazione utilizzata durante le prove è riportata in Figura 15 ed è stata ottenuta prelevando i vapori di ammoniaca all'equilibrio ad una temperatura di 21,1°C da una soluzione al 5 M in cui sono disciolti 10,5 ml di ammoniaca al 30% e 50 ml di acqua pura. Prima di effettuare il primo prelievo la beuta contenente la soluzione è stata riposta in camera climatica per circa quindici minuti in modo da essere certi che la concentrazione all'equilibrio misurata fosse quella alla temperatura desiderata. Sono stati eseguiti poi quattro diversi prelievi effettuando una diluizione di tipo manuale in modo che i ppm si dimezzassero ogni volta.

Tra un prelievo e l'altro la beuta è stata riposta in camera climatica in modo da mantenere la temperatura costante.

La quantità di ppm attesi all'equilibrio sono stati calcolati sulla base della tabella delle pressioni parziali di  $\text{NH}_3$  in soluzione acquosa presente nel Perry's Chemical Engineers Handbook (Tabella 2).

Incrociando la colonna corrispondente ad una concentrazione 5 M con la riga corrispondente alla temperatura di 70 F si trova un valore di concentrazione all'equilibrio pari a 0,83 psi.

**TABLE 2-23 Partial Pressures of NH<sub>3</sub> over Aqueous Solutions of NH<sub>3</sub>\***

Pressures are in pounds per square inch absolute

t. °F	Molal concentration of ammonia in the solutions in percentages (Weight concentration of ammonia in the solutions in percentages)																		
	5 (4.74)	10 (9.50)	15 (14.29)	20 (19.10)	25 (23.94)	30 (28.81)	35 (33.71)	40 (38.64)	45 (43.59)	50 (48.57)	55 (53.58)	60 (58.62)	65 (63.69)	70 (68.79)	75 (73.91)	80 (79.07)	85 (84.26)	90 (89.47)	95 (94.72)
32	0.26	0.52	0.90	1.51	2.67	4.27	6.54	8.93	14.13	19.36	25.12	31.13	36.74	42.69	45.92	49.26	52.13	54.89	58.01
40	.33	.66	1.14	1.92	3.16	5.13	7.98	11.98	17.14	23.33	30.15	37.15	43.69	49.56	54.40	58.31	61.62	64.77	68.31
50	.47	.89	1.50	2.53	4.16	6.63	10.24	15.24	21.56	29.17	37.46	45.86	53.79	60.82	66.63	71.26	75.22	79.05	83.40
60	.62	1.19	2.00	3.21	5.36	8.48	13.06	19.15	26.92	36.14	46.12	56.22	65.81	73.99	80.90	86.44	91.04	95.67	100.65
70	.83	1.52	2.60	4.28	6.87	10.76	16.33	23.84	33.20	44.25	56.29	68.32	79.42	89.26	97.42	104.01	109.55	114.83	120.61
80	1.04	1.98	3.34	5.45	8.69	13.52	20.29	29.40	40.69	53.84	67.97	82.36	95.52	107.06	116.42	124.20	130.57	136.35	143.70
90	1.36	2.52	4.25	6.88	10.89	16.76	25.04	35.94	49.45	64.99	81.61	98.35	113.79	127.22	138.18	147.02	154.46	161.74	169.73
100	1.72	3.20	5.34	8.60	13.53	20.68	30.57	43.57	59.49	77.85	97.27	116.81	134.70	150.23	162.94	173.22	181.97	190.13	199.17
110	2.14	4.00	6.65	10.64	16.65	25.21	37.01	52.43	71.20	92.59	115.16	137.62	158.42	176.18	190.85	203.02	212.71	222.22	232.79
120	2.67	4.95	8.21	13.09	20.30	30.54	44.56	62.62	84.44	109.40	135.48	161.44	185.14	205.81	222.28	236.05	247.14	258.24	270.02
130	3.28	6.09	10.05	15.93	24.58	36.74	53.16	74.27	99.69	128.45	158.45	188.16	215.14	238.70	257.87	272.88	286.08	298.46	311.80
140	3.97	7.41	12.21	19.23	29.43	43.77	62.97	87.53	116.72	149.93	184.17	218.18	248.70	275.33	297.12	314.45	328.99	342.93	358.46
150	4.78	8.92	14.70	23.09	35.09	51.91	74.28	102.51	136.15	173.64	212.91	251.24	286.00	316.24	340.82	360.39	376.57	392.45	409.62
160	5.68	10.70	17.57	27.45	41.56	61.03	86.91	119.37	157.71	200.45	244.98	288.38	327.82	361.75	389.08	411.30	429.73	447.35	466.38
170	6.75	12.67	20.85	32.41	48.89	71.48	101.09	138.30	181.95	230.36	280.54	329.42	373.61	411.59	442.28	466.67	487.85	507.63	528.50
180	7.90	14.96	24.56	38.13	57.19	83.07	116.97	159.37	208.66	263.43	319.89	374.25	424.10	466.26	500.63	528.08	551.24		
190	9.23	17.55	28.78	44.49	66.49	96.22	134.89	182.72	238.39	299.86	363.11	424.15	479.40	526.15					
200	10.70	20.45	33.49	51.58	76.90	110.85	154.58	208.56	270.94	340.02	410.17	478.62	539.79						
210	12.26	23.68	38.76	59.65	88.48	126.83	176.24	236.97	307.08	383.99	462.36	537.56							
220	14.02	27.15	44.61	68.43	101.24	144.74	200.46	268.30	346.07	431.43	518.19								
230	15.95	31.09	51.06	78.14	115.45	164.17	226.67	302.53	389.29	483.53									
240	17.92	35.40	58.00	89.02	130.94	185.79	255.26	339.72	435.78	540.44									
250	20.12	40.09	65.74	100.69	147.66	209.37	286.89	380.42	486.73										

\*Wilson, Univ. Ill., Eng. Expt. Sta. Bull. 146.

**Tabella 2 Pressione parziale dell'ammoniaca al di sopra di soluzioni acquose di NH<sub>3</sub>**

PRESSIONE	
1 PSI	0,069 bar

**Tabella 3 Tabella di conversione delle unità di misura di pressione**

Utilizzando la Tabella 3 di conversione è possibile passare da psi a bar trovando un valore iniziale teorico di 57226,63 ppm di NH<sub>3</sub> che verrà poi dimezzato, come precedentemente detto, ad ogni prelievo tramite diluizione manuale.

Ppm teorici	Area NH <sub>3</sub>	Area aria	Area nominale
57226,63	2177,8	139337,6	2371,79228
28613,31	973,8	144161,5	1025,05568
14306,65	398,8	147068,5	411,493017
7153	167,9	150724,3	169,041915

**Tabella 4 Dati necessari per effettuare la calibrazione**

L'area nominale è definita come prodotto tra il rapporto tra l'area del picco dell'ammoniaca e l'area del picco dell'aria e l'area del picco che si otterrebbe iniettando nel gascromatografo 0,3 ml di solo aria pura.

In Figura 15 è possibile vedere come, inserendo in un grafico sulle ascisse i valori dell'area nominale elencati in Tabella 4 e sulle ordinate i ppm, e interpolando linearmente questi punti, si ricava la retta di calibrazione, la cui equazione permette, data l'area nominale, di valutare i ppm di NH<sub>3</sub> in fase gas.

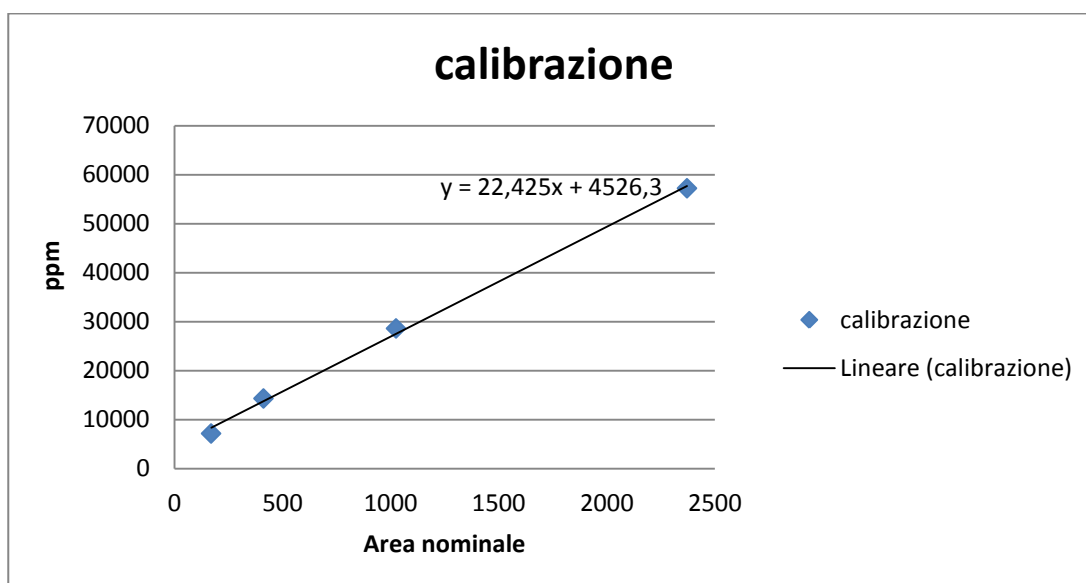


Figura 15 Retta di calibrazione



## 3.3 Modellazione fluidodinamica

### 3.3.1 Generalità

Il presente lavoro di tesi comprende anche la modellazione fluidodinamica della wind tunnel che è stata precedentemente utilizzata per effettuare le misure sperimentali.

In questo capitolo verranno introdotte le equazioni fondamentali per la descrizione dei fenomeni di trasporto che avvengono all'interno della camera.

Il codice fluidodinamico utilizzato è ANSYS FLUENT, uno dei software leader di mercato in ambito fluidodinamico, che viene utilizzato in svariati settori dell'industria e del mondo accademico permettendo di risolvere oltre alle equazioni di Navier-Stokes anche le equazioni di energia e di diffusione.

Durante lo sviluppo di questo software sono stati implementati al suo interno molti modelli che permettessero la descrizione dei fenomeni coinvolti. Ad esempio di ciò, esistono diversi modelli di turbolenza che vengono scelti a seconda del fenomeno fisico che si sta analizzando. Nella sperimentazione in esame si utilizzerà uno tra i tanti diversi modelli di turbolenza esistenti che è il metodo k-ε.

Grazie alla sua versatilità e flessibilità legata al fatto di essere un codice fluidodinamico generico questo tipo di software è molto utilizzato.

### 3.3.2 Equazioni di trasporto

La formula generale per il bilancio di una grandezza qualsiasi  $\varphi$  è caratterizzata dalla presenza di un termine di accumulo, di un termine convettivo, di uno diffusivo e di un termine di produzione e può essere espressa, in termini integrali, nel seguente modo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int (\rho\varphi) dV + \int (\rho\varphi\vec{v} \cdot \hat{n}) \cdot dA = \int Q_A(\varphi) \cdot \hat{n} \cdot dA + \int Q_V(\varphi) dV$$

Dove  $\rho$  è la densità del fluido,  $v$  è la velocità convettiva del fluido,  $\hat{n}$  è il versore perpendicolare alla superficie  $A$  con direzione uscente dal piano,  $Q_A$  rappresenta il termine diffusivo e  $Q_V$  il termine di reazione.

La prima espressione fa riferimento alla variazione della grandezza  $\varphi$  nel volume e può dunque essere identificata come termine di accumulo. La seconda, invece, si riferisce ai flussi convettivi che attraversano la superficie  $A$  e che sono legati alla velocità convettiva del fluido  $v$ . La terza espressione rappresenta il flusso diffusivo all'interno del volume, mentre la quarta rappresenta la produzione di  $\varphi$  all'interno del volume.

Per rendere questa espressione indipendente dal tipo di sistema di riferimento è necessario passare alla sua formulazione differenziale. Per fare ciò bisogna innanzi tutto applicare il teorema della divergenza di Gauss che permette di trasformare gli integrali di superficie in integrali di volume e bisogna poi considerare un volume di controllo infinitesimo.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) + \nabla(\varphi\rho v) = \nabla Q_A(\varphi) + Q_V(\varphi)$$

### 3.3.2.1 Equazione di conservazione della massa o equazione di continuità

La conservazione totale della massa si ottiene, in forma integrale, a partire dall'equazione precedente assumendo però l'assenza di termini di sorgente e di termini diffusivi. In questo caso non si considera più una grandezza generica  $\varphi$ , ma si considera la densità  $\rho$ :

$$\int \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int \rho v \cdot \hat{n} \cdot dA = 0$$

Applicando anche in questo caso il teorema della divergenza di Gauss e considerando un volumetto di controllo infinitesimo si ottiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho v) = 0$$

### 3.3.2.2 Equazione di conservazione della quantità di moto

Il bilancio sulla quantità di moto può essere visto come un equilibrio di forze. Per un generico sistema di volume  $V$ , racchiuso da una superficie di controllo  $S$ , la quantità di moto accumulata nell'unità di tempo all'interno del volume è pari al flusso globale di quantità di moto netto che passa attraverso  $S$ , più la risultante delle forze agenti sia sulla superficie che nel volume e responsabili del moto del fluido.

Le forze che agiscono sulla superficie  $S$  del dominio sono dovute al tensore degli sforzi, mentre quelle che agiscono sul volume  $V$  del dominio sono invece legate al tipo di campo in cui il dominio si trova (gravitazionale, elettrico, magnetico e così via).

Il bilancio in termini analitici è il seguente:

$$\frac{dP_x}{dt} = F_{\tau,x} + F_{P,x} + \dot{P}_x + F_{V,x}$$

Dove  $P_x$  è la quantità di moto contenuta nel sistema,  $F_{\tau,x}$  è la risultante degli sforzi viscosi lungo  $x$ ,  $F_{P,x}$  è la risultante delle forze di tutte le forze di superficie legate alle pressioni,  $\dot{P}_x$  è il flusso globale di quantità di moto entrante nel dominio nell'unità di tempo e  $F_{V,x}$  è la risultante delle forze gravitazionali agenti su tutte le specie contenute nel volume  $V$ .

Anche in questo caso le quantità globali riferite al volume sono espresse mediante integrali estesi al volume, mentre le quantità globali di superficie sono espresse con integrali estesi alla superficie. Applicando il teorema della divergenza e considerando un volumetto di controllo infinitesimo, si ottiene:

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla \bar{v} = -\nabla p + \nabla \bar{\tau} + \rho \bar{g}$$

Riarrangiando questa equazione la si può riscrivere come:

$$\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = -\nabla \bar{\tau} - \nabla p + \rho \bar{g}$$

Dove  $\bar{\tau}$  rappresenta il tensore degli sforzi (una matrice quadrata di ordine tre). Per fluidi Newtoniani si dimostra che:

$$\bar{\tau} = -\mu\bar{\Delta} = -\mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) = -\mu\nabla\bar{v}$$

Dove  $\mu$  è la viscosità dinamica del fluido. Se la viscosità può essere considerata uniforme, andando a sostituire il valore di  $\bar{\tau}$  trovato nella precedente equazione si ottiene l'equazione di moto di Navier-Stokes:

$$\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = \mu(\nabla^2\bar{v}) - \nabla p + \rho\bar{g}$$

### 3.3.2.3 Equazione di conservazione dell'energia

Il bilancio di energia totale è l'unico bilancio non improprio poiché tiene conto di tutti i contributi di energia e non solo di alcune particolari forme. Esso può anche essere visto come espressione implicita del I principio della termodinamica secondo cui le varie forme di energia sono tra loro interscambiabili.

Le forme energetiche di cui si tiene conto nel bilancio sono:

- Energia interna. L'energia interna è legata all'energia propria che ogni molecola possiede e alle sue interazioni;
- Energia cinetica. L'energia cinetica è legata ai flussi entranti nel sistema.
- Energia potenziale. L'energia potenziale è generata da tutte le forze che agiscono sul sistema sia che siano forze di volume che di superficie così come forze di lavoro meccanico, elettrico o elettro-magnetico ( $\dot{L}$ ).
- Flusso termico  $\dot{Q}$  entrante nell'unità di tempo nel sistema e funzione dei gradienti di temperatura e di energia.

Fondendo in un solo addendo l'energia cinetica e quella interna si ottiene l'energia totale E, il bilancio può dunque essere espresso come segue:

$$\frac{DE}{Dt} = \dot{Q} + \dot{L} + \dot{E}$$

Con :

- $E = U + K$  (U: energia interna totale e K: energia cinetica totale)
- $\dot{E} = \dot{U} + \dot{K}$  (somma del flusso globale di energia interna e di energia cinetica associati al flusso materiale trasportato attraverso la superficie S del dominio.
- $\dot{Q}$ : flusso termico globale
- $\dot{L}$ : somma di tutte le potenze trasmesse al sistema dalle forze di volume, di superficie e dalle macchine.

Volendo scrivere il bilancio di energia totale sul volumetto in forma generale si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) = -\nabla \cdot \left( \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) \bar{v} \right) - \nabla \bar{q} - \nabla \rho \bar{v} - \nabla (\bar{\tau} \cdot \bar{v}) + \rho f_V + \rho \bar{g} \bar{v}$$

I diversi termini hanno tutti un significato ben preciso, il primo rappresenta la velocità di accumulo dell'energia nell'unità di volume, il secondo la velocità di incremento dell'energia dovuta al trasporto convettivo. Sono poi presenti diversi termini che rappresentano la velocità di incremento dell'energia cinetica dovuto alle forze di pressione, alle forze viscosse e alle forze esterne comprese quelle gravitazionali.

### 3.3.3 Turbolenza

La turbolenza può essere descritta come uno stato di instabilità del flusso. I moti turbolenti sono caratterizzati dalle seguenti proprietà:

- Sono moti intrinsecamente non stazionari. Se si riportasse una qualsiasi grandezza caratteristica del fluido in funzione del tempo si otterrebbe un comportamento caotico e irripetibile;
- Sono moti tridimensionali. Mentre la velocità mediata sul tempo può essere funzione di due sole coordinate, la velocità istantanea è sempre funzione delle tre coordinate dello spazio;
- Il grado di vorticosità è molto elevato: l'allungamento dei vortici è il principale meccanismo che consente l'incremento dell'intensità della turbolenza;
- La turbolenza incrementa in misura significativa il mescolamento delle specie chimiche e più in generale di tutti i processi diffusivi;
- Possono essere individuate le strutture coerenti;
- I moti turbolenti possono essere caratterizzati da fluttuazioni in un range di tempi e di lunghezze caratteristiche estremamente ampi e questa è una delle cause di maggiore difficoltà nella loro simulazione numerica.

Il concetto di stabilità è analogo a quello della termodinamica ed in particolare un sistema si dice in equilibrio stabile se, in seguito all'applicazione di perturbazioni sufficientemente piccole, si riporta nella configurazione originaria al cessare di queste; mentre il sistema è instabile se, sottoposto ad una perturbazione, anche di piccola entità, si allontana definitivamente dalla configurazione iniziale.

Per lo studio della turbolenza è di importanza fondamentale l'analisi del numero di Reynolds che vale:

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu}$$

Dove  $\rho$  è la densità,  $v$  la velocità media,  $\mu$  la viscosità dinamica e  $L$  rappresenta la lunghezza caratteristica. Poiché il numero di Reynolds misura il peso dei termini inerziali rispetto a quelli viscosi, è intuitivo che il comportamento turbolento si abbia per valori di Reynolds elevati.

Esistono due numeri di Reynolds critici: uno superiore e uno inferiore. Il numero di Re critico inferiore indica il limite al di sotto del quale il moto stazionario è stabile per

qualunque ampiezza di disturbo introdotta, mentre il numero di Re critico superiore indica il limite, al di sopra del quale, anche una perturbazione infinitesima può distruggere lo stato di regime. I valori di Re tra questi due valori critici si trovano in una zona di transizione dove il moto può essere considerato stazionario a meno che non vi siano grandi perturbazioni.

Il moto turbolento è infatti caratterizzato dall'interazione tra vortici di dimensione variabile attraverso cui fluisce l'energia che viene dissipata sotto forma di calore. Il processo di trasferimento dell'energia dai vortici più grandi a quelli più piccoli, che ne causano la dissipazione, è l'oggetto della teoria di Kolmogorov. L'obiettivo principale di questa teoria è la determinazione della dimensione caratteristica dei vortici in corrispondenza dei quali si verifica la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta.

Oltre alla teoria di Kolmogorov una delle principali teorie proposte è quella di Richardson nota come teoria della cascata. Questa teoria prevede l'immissione dell'energia cinetica tramite una forzante esterna; l'energia produce vortici ad ampia scala e permette che si sostenga il loro moto. Il movimento del fluido invece, fa in modo che queste strutture siano deformate e spezzate in vortici sempre più piccoli fino al raggiungimento della scala minima in corrispondenza della quale l'energia cinetica viene dissipata a causa della viscosità del fluido stesso.

Il moto turbolento, pur presentando valori di pressione e velocità locali caotici e non definibili, possiede delle proprietà medie temporali estremamente significative, tali da assicurare una riproducibilità media temporale.

Esaminando l'andamento delle grandezze fluttuanti si può identificare un tempo caratteristico della turbolenza. Mediando su questo tempo si ottengono valori delle diverse grandezze (velocità, pressioni, ecc..) riproducibili e che rimangono mediamente stazionarie nel caso in cui il moto considerato sia macroscopicamente stazionario.

Per trovare il valore puntuale delle variabili in gioco si considerano i valori mediati delle grandezze stesse e a questi si aggiungono i contributi fluttuanti che variano nel tempo.

Una generica grandezza  $\varphi(x,t)$  di un fluido che si trovi in regime turbolento può dunque essere scomposta in una parte media  $\bar{\varphi}(x,t)$  e in una parte fluttuante il cui contributo è caotico e irriproducibile  $\varphi'(x,t)$ .

$$\varphi(x,t) = \bar{\varphi}(x,t) + \varphi'(x,t)$$

Dove la componente media è così definita:

$$\bar{\varphi}(x, t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \varphi(x, t) dt$$

### 3.3.3.1 Modelli di turbolenza

In passato lo studio della turbolenza era affrontato quasi esclusivamente attraverso un approccio di tipo sperimentale. Lo sviluppo degli strumenti di calcolo permette, oggi, di utilizzare diversi approcci, caratterizzati da diversi livelli di dettaglio, complessità e costo computazionale. I metodi più importanti sono tre, in ordine crescente di dettaglio:

- L'approccio RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) è il primo metodo ad essere stato impiegato, grazie al suo costo computazionale relativamente ridotto. Con questo approccio si ottiene, a seguito della mediazione secondo Reynolds, un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali.
- L'approccio LES (Large Eddy Simulation) è caratterizzato da un maggiore livello di accuratezza. In questo caso i vortici di dimensione minore sono modellati, mentre quelli di maggiore dimensioni vengono esplicitamente calcolati. La modellazione dei vortici più piccoli è ottenuta tramite un'operazione di filtraggio spaziale che, pur mantenendo invariati i vortici più grandi, elimina i vortici più piccoli. L'effetto di questi vortici più piccoli viene comunque preso in considerazione grazie all'utilizzo dei cosiddetti modelli di sottogriglia.
- Il metodo che garantisce il maggior grado di accuratezza è però il metodo DNS (Direct Numerical Simulation). Questo approccio risolve direttamente le equazioni originali di Navier-Stokes e il bilancio di energia senza che via sia su di esse alcuna manipolazione. Tutte le scale turbolente vengono risolte in modo esplicito e i loro effetti vengono simulati numericamente.



Nella scelta dell'approccio da utilizzare bisogna considerare diversi aspetti. Minori sono le approssimazioni che si assumono, minori saranno le differenze tra il risultato della simulazione e il valore sperimentale. Di contro i costi computazionali aumenteranno in modo proporzionale al grado di dettaglio raggiunto.

Nei paragrafi successivi si analizzerà nel dettaglio l'approccio RANS che è alla base del funzionamento dei codici utilizzati nel presente lavoro di tesi e che presenta il migliore compromesso tra accuratezza e sforzo di calcolo.

### 3.3.3.2 Equazioni di trasporto nell'approccio RANS

L'operazione di media è applicata alle equazioni di conservazione precedentemente descritte, questo porta all'introduzione di un contributo aggiuntivo detto tensore degli sforzi di Reynolds derivato dalla mediazione del termine convettivo che tiene conto del trasporto supplementare generato dalle fluttuazioni turbolente.

Sfruttando l'ipotesi di Boussinesq è possibile valutare gli sforzi di Reynolds. Il flusso di quantità di moto turbolento, in analogia al trasporto molecolare della quantità di moto, viene espresso in funzione del gradiente di velocità mediante l'introduzione della viscosità turbolenta  $\mu^{(t)}$ .

Gli sforzi di Reynolds assumono la stessa forma del tensore degli sforzi:

$$\overline{\rho v_i'' v_j''} = \bar{\rho} v_i v_j = -\mu^{(t)} \left( \frac{\partial \tilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{v}_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \mu^{(t)} \nabla \tilde{v} \delta_{ij} + \frac{2}{3} \bar{\rho} k \delta_{ij}$$

Dove  $\delta_{ij}$  è il delta di Kronecker, mentre l'ultimo termine è necessario per assicurare la coerenza con la definizione dell'energia cinetica turbolenta:

$$k = \frac{1}{2} \sum_j v_i v_j$$

Grazie all'ipotesi di Boussinesq, gli sforzi di Reynolds verranno valutati dopo aver determinato il termine scalare  $\mu^{(t)}$  con un opportuno modello.

### 3.3.3.3 Modello k-ε

Il modello più ampiamente utilizzato per determinare gli sforzi di Reynolds nell'approccio RANS è quello di tipo k-ε.

Questo tipo di modello di tipo semi-empirico prevede l'aggiunta di due equazioni che tengono conto della turbolenza e che permettono la risoluzione del sistema. In queste due equazioni, infatti, si tiene conto sia dell'energia cinetica turbolenta k che della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε. Mentre la prima equazione è derivata dal modello esatto, la seconda è ricavata in analogia dalla prima. Nella derivazione del modello k-ε si assume come ipotesi che il flusso sia pienamente turbolento e che la viscosità molecolare sia trascurabile.

Equazione di trasporto per k:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu^{(t)}}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon + S_k$$

Equazione del trasporto per ε:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu^{(t)}}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon$$

- $G_k$  rappresenta il termine di generazione dell'energia cinetica turbolenta, definito come:

$$G_k = -\rho \overline{u_i' u_j'} \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$$

E calcolato coerentemente con l'ipotesi di Boussinesq come:

$$G_k = 2\mu^{(t)} S_{ij} S_{ij}$$

Dove  $S_{ij}$  è definito come:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)$$

- $G_b$  rappresenta il termine di generazione dell'energia cinetica turbolenta dovuto al galleggiamento, definito come:

$$G_b = \beta g_i \frac{\mu^{(t)}}{Pr^{(t)}} \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

Dove  $Pr^{(t)}$  rappresenta il numero di Prandtl turbolento;  $g_i$  rappresenta la componente dell'accelerazione gravitazionale secondo la direzione  $i$ -esima e  $\beta$  il coefficiente di espansione termica così definito:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

- $\mu^{(t)}$  rappresenta la viscosità turbolenta, definita dall'equazione di Prandtl-Kolmogorov come:

$$\mu^{(t)} = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$$

- $S_k$  e  $S_\varepsilon$  rappresentano i termini di sorgente definiti dall'utente.

- $C_{\mu}$ ,  $C_{1\varepsilon}$ ,  $C_{2\varepsilon}$ ,  $\sigma_k$ ,  $\sigma_\varepsilon$  rappresentano delle costanti del modello, i cui valori sono riportati in Tabella 5 (Launder 1972):

$C_{\mu}$	$C_{1\varepsilon}$	$C_{2\varepsilon}$	$\sigma_k$	$\sigma_\varepsilon$
0,09	1,44	1,92	1	1,3

Tabella 5 Valori delle costanti del modello k-ε standard

### 3.3.4 Fluidodinamica Computazionale (CFD)

La fluidodinamica computazionale è la tecnica che permette lo studio dei problemi di fluidodinamica tramite l'utilizzo del computer. Il principale utilizzo della CFD è quello di risolvere le equazioni di Navier-Stokes e le equazioni ad esse collegate. La risoluzione analitica di queste equazioni nel caso di sistemi tridimensionali non è fattibile anche perché frequentemente, nei casi reali, compaiono flussi turbolenti. In questi casi è dunque richiesta un'integrazione di tipo numerico.

I modelli tridimensionali possono essere applicati a qualsiasi tipo di fluido e geometria anche molto complessa. Le equazioni risolutive non si limitano alle equazioni alle derivate parziali di conservazione della materia, dell'energia e della quantità di moto, ma vengono introdotte anche le equazioni che descrivono la turbolenza per ognuno degli elementi della griglia di calcolo, sulla quale vengono impostate opportune condizioni al contorno. I modelli CFD sono modelli a parametri distribuiti per cui le variabili dipendono dalle tre coordinate spaziali a differenza di modelli invece a parametri continui in cui esiste una dipendenza solo da coordinata curvilinea. Le tecniche del calcolo computazionale utilizzano metodi numerici il cui scopo è la discretizzazione del dominio e delle equazioni in modo da rendere tutto il sistema da differenziale ad algebrico e dunque più facilmente risolvibile.

Da un punto di vista prettamente operativo si possono evidenziare diverse fasi. La prima fase è quella del pre-processamento (Pre-Processing) poi si ha la fase di calcolo (Solving) e infine quella di post-processamento (Post-Processing).

La fase di pre-processamento prevede la rappresentazione geometrica dell'oggetto che si desidera modellare tramite la costruzione di una griglia. Nella fase di calcolo vengono innanzi tutto scelte le specie impiegate e i metodi per calcolare le variazioni di alcune proprietà specifiche, vengono poi impostate le condizioni operative, al contorno e iniziali. Sono poi scelte le equazioni di trasporto e i metodi per la caratterizzazione della turbolenza e infine viene fatta partire la simulazione. La fase di post-processamento prevede l'analisi e la rappresentazione dei risultati ad esempio dei profili di velocità, pressione ecc.

Grazie ai diversi programmi CFD è possibile monitorare e analizzare i diversi parametri che caratterizzano il sistema tramite immagini, diagrammi e tabelle.

Le pecche di questi modelli sono legati all'oneroso sforzo computazionale richiesto che porta ad avere elevati tempi di calcolo e la richiesta di una certa competenza dell'utente nell'utilizzo degli strumenti informatici necessari.

Un altro possibile problema si può riscontrare nel caso in cui la griglia di calcolo non sia sufficientemente fitta, questo può portare a problemi di convergenza e instabilità della soluzione. La CFD infatti, si basa sulla risoluzione di modelli, ossia rappresentazioni semplificate della realtà fisica; questo non garantisce che il risultato abbia una validità assoluta poichè le equazioni differenziali contengono approssimazioni e semplificazioni che vengono ulteriormente amplificate nel processo di discretizzazione, che rende le equazioni da differenziali ad algebriche, e nel processo di risoluzione di quest'ultime con metodi di tipo iterativo.

### **3.3.4.1 Metodi di discretizzazione**

Esistono diversi modelli di discretizzazione:

- Differenze finite;
- Elementi finiti;
- Volumi finiti;

Il metodo utilizzato è quello a volumi finiti, l'idea di base è quella di suddividere il dominio in sottodomini e celle sul cui dominio sono imposte le condizioni al contorno e di esprimere le equazioni differenziali di bilancio in forma algebrica per ogni cella.

Consideriamo ad esempio l'equazione indefinita di bilancio per il trasporto di una quantità  $\varphi$  per un volume di controllo infinitesimo:

$$\int \frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} dV + \oint \rho \varphi \vec{v} dA = \oint D_\varphi \nabla \varphi d\vec{A} + \int S_\varphi dV$$

Dove  $D_\varphi$  è il coefficiente di diffusione della specie  $\varphi$  e  $S_\varphi$  è la superficie di  $\varphi$  per unità di volume.

Operando a questo punto la discretizzazione si ottiene:

$$\frac{\rho \varphi^{t+\Delta t} - \rho \varphi^t}{\Delta t} dV + \sum_{facce} \rho \varphi \vec{v} S = \sum_{facce} D_\varphi \nabla \varphi S + S_\varphi dV$$

La soluzione numerica ottenuta viene memorizzata nel centro della cella; le variabili devono dunque essere interpolata dal centro della cella alle facce in modo da poter comunicare con le celle adiacenti.

Il metodo ai volumi finiti è molto utilizzato nella meccanica dei fluidi perchè è flessibile in termini di geometria e di fenomeni fluidi ed è direttamente riferibile alle quantità fisiche.

### 3.3.5 Griglia di calcolo

Per discretizzare il sistema è necessario, una volta creata la geometria, costruire una griglia. L'obiettivo principale è ottenere una soluzione che sia indipendente dalla griglia analitica utilizzata. Per costruire la griglia si possono seguire due strategie: si costruisce direttamente la griglia sul volume oppure si costruisce la griglia per geometrie più piccole (lati, superfici) per poi estenderla al volume.

La dimensione di una cella può essere molto variabile da una regione all'altra del dominio a seconda del grado di accuratezza che si ritiene necessario assumere e questa differenziazione di grandezza tra un cella e l'altra del dominio può essere gestita attraverso opportune funzioni (Size Function) presenti nel software di costruzione delle griglie.

### 3.3.5.1. Tipologie di griglia

A seconda della diversa modalità di connessione si possono distinguere tre diversi tipi di griglia:

- Griglie strutturate;
- Griglie non strutturate;
- Griglie ibride.

**Le mesh strutturate** o regolari sono definite da famiglie di linee le cui proprietà sono quelle di non intersecare le linee della propria famiglia e di intersecare al massimo solo una volta le linee delle altre famiglie. Le linee di ogni famiglia possono dunque essere numerate in modo ordinato e la posizione di ciascun punto definito dalle intersezioni delle linee è identificato, nel dominio, da un set di indici. Questo tipo di griglia è la più semplice e coincide con il concetto di griglia cartesiana.

Se si analizza una griglia in 2D ciascun punto si trova ad avere altri 4 punti vicini, se invece si lavora in 3D i punti saranno sei.

Il vantaggio di questo tipo di griglia è legato ad una maggiore facilità di calcolo e risoluzione delle matrici associate alle equazioni che dovranno essere risolte. Sono infatti utilizzati dei sistemi ad hoc e molto efficienti per la risoluzione dei diversi sistemi lineari.

Gli svantaggi nell'utilizzo di mesh strutturate sono diversi. Il primo è rappresentato dal fatto che queste possono essere utilizzate solo nel caso in cui si stia esaminando una geometria molto semplice; dopodiché le connessioni all'interno della griglia sono irregolari e per riempire gli spazi si utilizzano sistemi arbitrari di elementi (solitamente di forma tetraedrica).

Si è poi costretti ad utilizzare, anche dove non necessario, un gran numero di punti nonostante non sia richiesto un elevato grado di accuratezza.

**Le mesh non strutturate** sono utilizzate quando la geometria diventa più complessa. Questo tipo di griglia è molto versatile e può essere usata con qualsiasi tipo di discretizzazione anche se è preferibile applicarla al metodo dei volumi finiti.

I diversi volumi possono avere forma qualsiasi ed è possibile non solo controllare le loro dimensioni, ma anche migliorare le parti della griglia che richiedono un'operazione di raffinatura.

Lo svantaggio è rappresentato dalla struttura irregolare che si traduce in una struttura non ordinata delle matrici associate alle equazioni da risolvere. I metodi numerici di risoluzione sono dunque più lenti che nel caso di griglie strutturate. Un'altra pecca è dovuta al fatto che il metodo delle differenze finite è troppo complesso e dunque non può essere applicato a questo tipo di griglia.

Come vantaggio si ha però la possibilità di poter applicare questo tipo di griglia a qualsiasi tipo di dominio e geometria.

**Le mesh ibride** sono costituite da griglie strutturate in alcune zone del dominio e da griglie non strutturate nelle rimanenti parti. In questo tipo di griglie è possibile trovare diversi poliedri, come tetraedri, piramidi, prismi a base triangolare ed esaedri.

Il vantaggio di questo tipo di griglia è rappresentato da un'elevata flessibilità geometrica: si possono realizzare griglie per domini complessi e si può addensare la meshatura nella zona di interesse.

Gli svantaggi sono legati invece, alla maggiore difficoltà nell'implementazione e ai maggiori oneri computazionali per la ricerca di griglie adatte.

### 3.3.5.2 Qualità della griglia

Per valutare la qualità della griglia si possono scegliere due parametri: l'equiangle skew e l'equisize skew. L'equiangle skew è definito come:



$$Q_{EAS} = \max\left(\frac{\theta^{max} - \theta^{eq}}{180 - \theta^{eq}}, \frac{\theta^{eq} - \theta^{min}}{\theta^{eq}}\right)$$

$\theta^{max}$  e  $\theta^{min}$  sono il massimo e il minimo angolo della cella,  $\theta^{eq}$  è l'angolo caratteristico corrispondente ad una cella equilatera di forma simile. Per elementi triangolari e tetraedrici  $\theta^{eq} = 60$ , per elementi quadrilateri ed esaedrici  $\theta^{eq} = 90$ . Per definizione  $Q_{EAS}$  è un valore compreso tra zero e uno, con ottimo pari a 0.

L'equisize skew è definito come:

$$Q_{EVS} = \frac{S^{eq} - S}{S^{eq}}$$

Dove  $S$  rappresenta l'area in due dimensioni o il volume in tre dimensioni dell'elemento della griglia,  $S^{eq}$  rappresenta l'area massima in due dimensioni o il volume massimo in tre dimensioni della cella avente tutti i lati uguali con identico raggio circoscritto.

Anche  $Q_{EVS}$  assume un valore compreso tra zero e uno.

Nella tabella seguente è riportata una classificazione che permette di valutare la qualità della griglia:

$Q_{EAS}$	QUALITA'
$Q_{EAS} = 0$	Perfetta
$0 < Q_{EAS} \leq 0,25$	Eccellente
$0,25 < Q_{EAS} \leq 0,5$	Buona
$0,5 < Q_{EAS} \leq 0,75$	Sufficiente
$0,75 < Q_{EAS} \leq 0,9$	Scarsa
$0,9 < Q_{EAS} \leq 1$	Molto scarsa
$Q_{EAS} = 1$	Degenera

Tabella 6 Criteri di valutazione dell'equisize skew

### 3.3.6 Gambit

La grigliatura della geometria considerata è stata realizzata utilizzando il software GAMBIT 2.4.6. Questo tipo di software è utilizzato nella fase di pre-processamento con lo scopo di:

- Costruire o importare una geometria;
- Generare una griglia di calcolo;
- Esaminare la qualità delle griglie;
- Assegnare il nome e le proprietà alle diverse zone per poter poi definire le condizioni al contorno.

La costruzione della griglia è una fase molto delicata perché dal suo grado di qualità dipende non solo il grado di approssimazione introdotto nel risolvere le equazioni risolutive, ma anche la qualità della simulazione fluidodinamica.

Maggiore è il numero di punti all'interno della griglia migliore sarà l'accuratezza del risultato. Naturalmente questo comporta un aumento non solo dei tempi computazionali ma anche delle richieste di memoria. È dunque importante trovare un giusto compromesso tra risorse computazionali e accuratezza del risultato numerico.

Nel file con la griglia vengono impostate le specifiche qualitative delle zone, mentre i valori numerici sono impostati nel codice fluidodinamico.

### 3.3.7 Requisiti della soluzione numerica

Nel settore della fluidodinamica computazionale l'accuratezza della soluzione è dimostrata attraverso l'uniformità dei risultati ottenuti utilizzando griglie di calcolo diverse per la stessa geometria.

La convergenza richiede invece che siano soddisfatte tre diverse condizioni:

- La soluzione non deve più modificarsi nonostante si continui ad iterare. Non esiste un algoritmo matematico che definisce quando ciò avviene, ma l'utente deve essere in grado di valutare criticamente i risultati. Bisogna prestare attenzione che la soluzione si stabilizzi su valori fisicamente sensati e vicini alla realtà in modo da non considerare un falso stazionario come valore di convergenza.
- I bilanci materiali globali e specifici devono chiudersi, non deve essere creata né distrutta materia all'interno del dominio. Nel caso di simulazioni in stazionario è semplice accertare il rispetto dei bilanci in quanto  $in = out$ . Per quanto riguarda le simulazioni in transitorio è più complesso, ma comunque possibile, verificare il rispetto del bilancio materiale.
- Tutte le equazioni di trasporto in forma discretizzata devono sottostare a specifiche tolleranze che sono definite nei residui. Solitamente una decrescita dei residui di tre ordini di grandezza indica una possibilità di convergenza qualitativa. Mentre il residuo scalato della specie per ottenere un valore corretto è necessario che scenda almeno fino a  $1E-05$ .

### 3.3.7.1 Risolutore

Per quanto riguarda il risolutore è necessario scegliere tra accoppiato e segregato. Il primo è utilizzato qualora esistesse una forte dipendenza tra la densità, l'energia, la quantità di moto oppure tra le specie.

I risolutori di tipo segregato sono invece utilizzati in tutti gli altri casi; richiedono meno memoria e permettono di avere una maggiore flessibilità nella procedura risolutiva. In questo tipo di modello le equazioni sono risolte in sequenza in modo iterativo e questo comporta, prima del raggiungimento della convergenza, un gran numero di iterazioni.

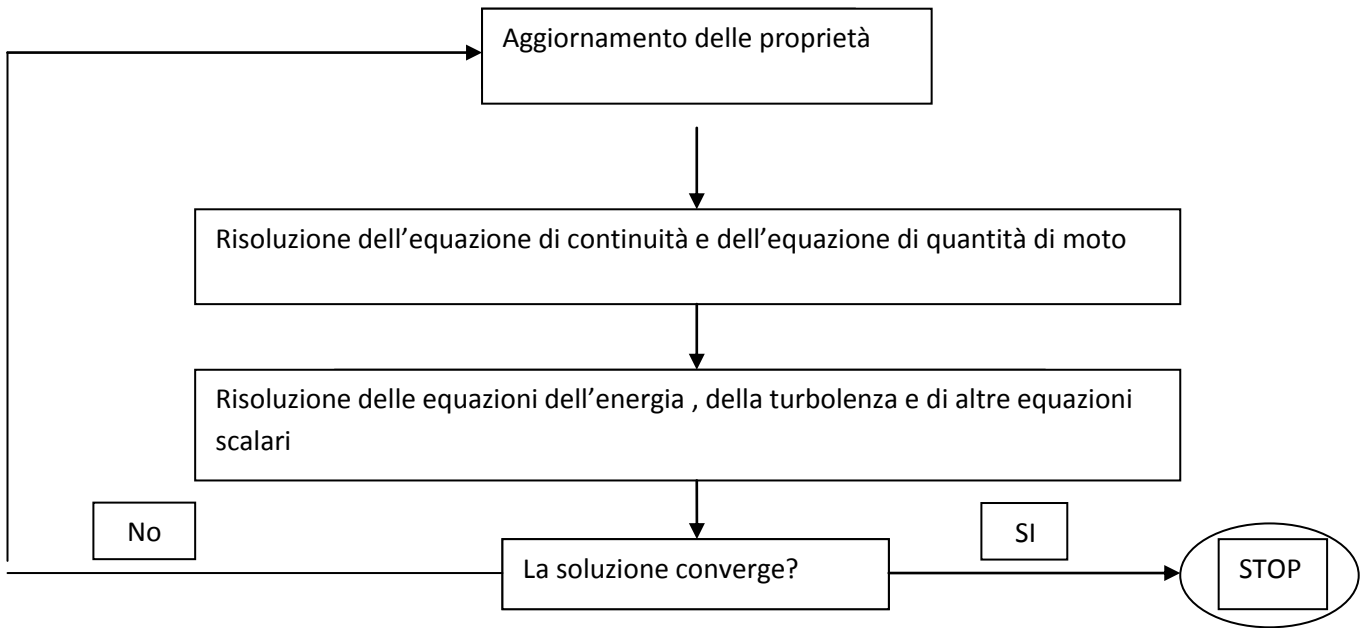


Figura 16 Strategia di risoluzione iterativa

### 3.3.7.2 Residui

Dopo ogni iterazione del ciclo indicato in Figura 16 si calcola, per ogni variabile d'interesse, la somma dei residui. Questo valore viene registrato e archiviato in modo da poter visualizzare il loro andamento lungo i passi iterativi. A livello teorico la somma dei residui dovrebbe andare a zero nel momento in cui si sia raggiunta la convergenza. In realtà si possono riscontrare due fasi: una di sgrossatura (round-off), dove i residui diminuiscono molto rapidamente e una di stabilizzazione (level-out), dove il valore dei residui raggiunge un andamento asintotico.

Durante la fase di round-off i residui, nel caso di calcolo a singola precisione, possono diminuire fino a sei ordini di grandezza, mentre, per un calcolo in doppia precisione, possono ridursi fino a dodici ordini di grandezza.

# Capitolo 4:Fase sperimentale

## 4.1 Prove di laboratorio su sorgente areale solida

### 4.1.1 Prove con camera statica

Le prime prove sono state condotte mantenendo la camera in condizioni statiche: ossia senza fluire aria all'interno della camera, al fine di valutare la velocità di diffusione dell'ammoniaca attraverso il solido poroso.

In prima battuta è stato necessario valutare la concentrazione di ammoniaca da realizzare in fase liquida, in modo tale che la concentrazione di equilibrio in fase gas desse luogo ad un picco integrabile dal gascromatografo.

A tal fine sono state eseguite diverse prove preliminari miscelando tra loro diversi volumi di ammoniaca al 30% e al 2% in peso.

La prima prova è stata eseguita caricando nella camera 4 L di ammoniaca al 2% in peso. La percentuale in peso di ammoniaca, in questo caso, risultava essere troppo bassa non solo per poter essere integrata dal gascromatografo, ma anche per poter eseguire a livello teorico dei conti per valutare la concentrazione teorica attesa all'equilibrio. La Tabella 2, relativa alle pressioni parziali di  $\text{NH}_3$  in soluzione acquosa di ammoniaca, precedentemente riportata, permette infatti di calcolare i ppm attesi all'equilibrio solo per soluzioni contenenti una quantità di ammoniaca superiore al 4,74% in peso.

La seconda prova è stata eseguita, invece, caricando 2 L di ammoniaca al 2% e 300 ml al 30% in peso ottenendo così una soluzione liquida avente una concentrazione di ammoniaca al 5,3% in peso alla quale compete una concentrazione di equilibrio in fase gas a 21°C di circa 63000 ppm. In questo caso il gascromatografo era in grado di integrare i picchi

dell'ammoniaca. Tuttavia si è deciso di cercare un'alternativa che permettesse di ottenere all'equilibrio in fase gas una quantità maggiore di ppm.

Alla fine le prove sono state eseguite utilizzando 1 L di ammoniaca al 2% e 300 ml al 30% in peso, ottenendo così una soluzione liquida avente una concentrazione al 7,96% in peso di ammoniaca alla quale compete una concentrazione di equilibrio in fase gas a 21°C di circa 90000 ppm. Questa miscela non solo permette di ottenere picchi facilmente integrabili, ma consente anche di confrontare i ppm ottenuti sperimentalmente con quelli ricavati dalla Tabella 2.

Utilizzando la Tabella 2, dati i volumi e la concentrazione della soluzione acquosa di ammoniaca è stata valutata, ad una data temperatura, la pressione parziale di ammoniaca attesa in fase gas all'equilibrio.

Dal Perry's Chemical Engineers' handbook è stato possibile ricavare le densità delle miscele acquose delle due soluzioni alla temperatura di lavoro (T=21°C) (Tabella 7) :

% peso di ammoniaca	Densità (kg/m <sup>3</sup> )
2%	0,9895
30%	0,8929

**Tabella 7 Densità dell'ammoniaca alle diverse percentuali in peso**

La massa totale di ammoniaca è data dalla somma dei Kg di ammoniaca presenti in ognuna delle due soluzioni:

$$m_{\text{NH}_3} = 0,02 \cdot m_1 + 0,3 \cdot m_2 = 0,02 \cdot V_1 \cdot \rho_1 + 0,3 \cdot V_2 \cdot \rho_2 = 0,02 \cdot 1\text{L} \cdot 0,9895\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} + 0,3 \cdot 0,3\text{L} \cdot 0,8929\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} = 0,10007 \text{ Kg}$$

La massa totale della soluzione è invece pari a:

$$m_{\text{tot}} = V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2 = 1\text{L} \cdot 0,9895\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} + 0,3\text{L} \cdot 0,8929\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} = 1,257 \text{ Kg}$$

Il rapporto tra la massa di ammoniaca e la massa totale permette di trovare la concentrazione in peso di ammoniaca:

$$\% \omega_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{tot}}} = 0,079604 \rightarrow 7,96\%$$

Dal momento che questo valore non è direttamente tabulato è necessario interpolare i valori di concentrazione in peso presenti nella Tabella 8:

% $\omega_{\text{NH}_3}$	4,74	9,50
Psi	0,83	1,52

**Tabella 8 Valori di concentrazione in peso e pressione estrapolati dal Perry**

L'interpolazione effettuata è stata di tipo lineare. Al fine di effettuare l'interpolazione lineare per trovare il valore di pressione corrispondente alla concentrazione in peso impiegata è necessario trovare il coefficiente angolare  $m$  e l'intercetta  $q$  della retta a partire dai valori di pressione parziale e dalla concentrazione percentuale di ammoniaca in peso già tabulati (Tabella 7).

Risolvendo il sistema si ottiene un valore di  $m$  pari a 0,145 e un valore di  $q$  di 0,1429.

A questo punto, nota la retta interpolante:

$$y = 0,145 x + 0,1429$$

dove  $y$  rappresenta i psi e  $x$  la percentuale in peso di ammoniaca, è possibile ricavare il valore di pressione parziale di ammoniaca sopra la soluzione acquosa avente concentrazione in peso pari al 7,96% che risulta essere pari a: 1,39675 psi.

È possibile passare dai psi ai bar ricavando che  $P_{\text{NH}_3}$  : 0,089387 bar. Dato che si lavora a condizioni di pressione atmosferica (Tabella 3), si ha che la concentrazione attesa all'equilibrio a questa temperatura, sarà pari a circa 90000 ppm.

Una volta stabilita la concentrazione di  $\text{NH}_3$  attesa all'equilibrio si è passati alle misure sperimentali.

Dopo aver completamente isolato la camera si è caricata la soluzione acquosa di ammoniaca ( $\omega_{\text{NH}_3} = 7,96\%$ ) e sono stati eseguiti dei prelievi a diversi tempi in modo da valutare le variazioni di concentrazione nel tempo di ammoniaca nella fase gas al di sopra del fluff in condizioni statiche ottenendo i seguenti risultati:

Tempo (s)	Concentrazione normalizzata
0	0,34010107
139	0,60913423
240	0,664657964
600	0,895393091
2520	0,993860888
3620	1

**Tabella 9** Concentrazione di ammoniaca nel tempo, usando un fluff di spessore 2,5 cm e una soluzione acquosa con concentrazione di ammoniaca pari al 7,96% in peso

Nella seconda colonna della Tabella 9 sono riportati i valori di concentrazione di ammoniaca normalizzati durante il transitorio.

È stato necessario normalizzare questi valori per problemi di tipo tecnico: dopo la prima iniezione del campione di gas da analizzare, il gascromatografo impiega circa 30 minuti per poter essere nuovamente pronto ad una nuova iniezione. Per questo motivo non è stato possibile effettuare le misure in modo consecutivo ma ogni misura, per i diversi tempi del transitorio, è stata effettuata in giorni diversi in modo che si potesse avere il tempo di scaricare la soluzione acquosa ormai povera di ammoniaca e ricaricare la soluzione fresca per il nuovo prelievo. A seconda del giorno e dell'ora del prelievo la temperatura dell'ambiente di posa tendeva a variare comportando quindi delle oscillazioni intorno al valore di concentrazione di ammoniaca attesa all'equilibrio ( $\text{ppm} = 90000$ ,  $T = 21\text{ }^\circ\text{C}$ ). Per



rendere i valori di concentrazione ai diversi tempi del transitorio confrontabili tra loro si è diviso il valore ottenuto ad ogni prelievo per la concentrazione all'equilibrio raggiunta per ogni singola prova (che a causa delle oscillazioni termiche non era esattamente quella corrispondente all'equilibrio per una temperatura di 21°C).

Dalle prove sperimentali si è visto che dopo un tempo di circa 1000 secondi si è raggiunta la concentrazione di equilibrio al di sopra del fluff.

Grazie alla normalizzazione i valori delle diverse prove risultano confrontabili tra loro.

In Figura 17 è riportata la curva con andamento esponenziale che si ottiene graficando i diversi valori ottenuti nel transitorio:

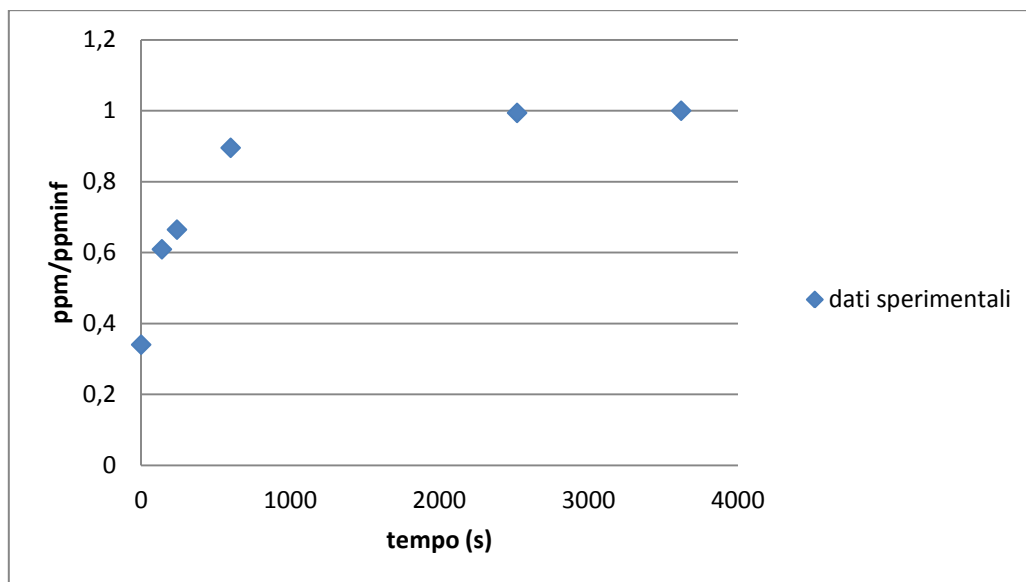


Figura 17 Valori di concentrazione di  $\text{NH}_3$  nel tempo ( $\% \omega = 7,96\%$ ,  $S_{\text{fluff}} = 2,5 \text{ cm}$ )

Queste prove sono state ripetute diverse volte in modo da verificare la loro ripetibilità, e aumentare così la robustezza della curva trovata.

Per essere sicuri che questo profilo non fosse semplicemente la curva di volatilizzazione dell'ammoniaca, bensì che fosse legato alle resistenze diffusive all'interno del fluff, è stata eseguita una prova caricando la camera con lo stesso volume e concentrazione di ammoniaca ma rimuovendo lo strato di materiale solido.

I valori di concentrazione di ammoniaca in aria così ottenuti sono i seguenti:

Tempo (s)	Concentrazione normalizzata
240	0,95
2400	1

**Tabella 10 Concentrazione di ammoniaca in aria in assenza di fluff**

Quello che si nota è che, senza fluff, l'ammoniaca nella fase gas raggiunge la concentrazione di equilibrio quasi istantaneamente. I due valori trovati possono infatti essere considerati sostanzialmente uguali, anche considerando l'incertezza del gascromatografo che è dell'ordine del 10-15%.

A partire dai punti sperimentali riportati in Figura 17 è possibile estrapolare il valore del coefficiente di scambio materiale attraverso il fluff poroso.

Considerando la camera statica (in assenza di aria flussata al di sopra del fluff), è possibile applicare un bilancio di materia in modo da valutare la concentrazione teorica al di sopra del fluff in funzione del tempo:

$$\frac{dC}{dt} = Kc * Av^S * (C_{eq} - C)$$

Dove  $Kc$  è il coefficiente di scambio materiale attraverso il fluff di spessore 2,5 cm;  $Av^S$  è l'area specifica cioè il rapporto tra la sezione e il volume interessato dallo scambio materiale;  $C_{eq}$  è la concentrazione di equilibrio al di sopra della soluzione acquosa e al di sotto del fluff che considereremo in prima approssimazione come costante;  $C$  è la concentrazione di ammoniaca al di sopra del fluff.

Integrando l'equazione differenziale si ottiene l'andamento della concentrazione nel tempo:

$$C = C_{eq} * (1 - \exp(-Kc * t * Av^S))$$

Allo scopo di valutare un coefficiente di scambio materiale sulla base dei risultati sperimentali, questi sono stati interpolati minimizzando la somma dei quadrati degli scarti:

$$E = (C_{sp} - C_{int})^2$$

Dove  $C_{sp}$  sono i valori sperimentali precedentemente riportati (Tabella 9) mentre  $C_{int}$  sono i valori che si ottengono interpolando la curva ottenuta sperimentalmente con una curva avente la seguente espressione alla quali si attribuisce un valor di  $Kc$  di primo tentativo:

$$C_{int} = C_{eq} * (1 - \exp(-Kc * t * Av^S))$$

Per trovare il valore di  $Kc$  è necessario minimizzare  $E$  al variare del coefficiente di scambio; il valore che si ottiene è  $Kc = 2E-04$  m/s.

Diagrammando i punti sperimentali e la curva interpolante ricavata inserendo nel bilancio materiale il valore di  $Kc$  trovato, si osservano gli andamenti riportati in Figura 18:

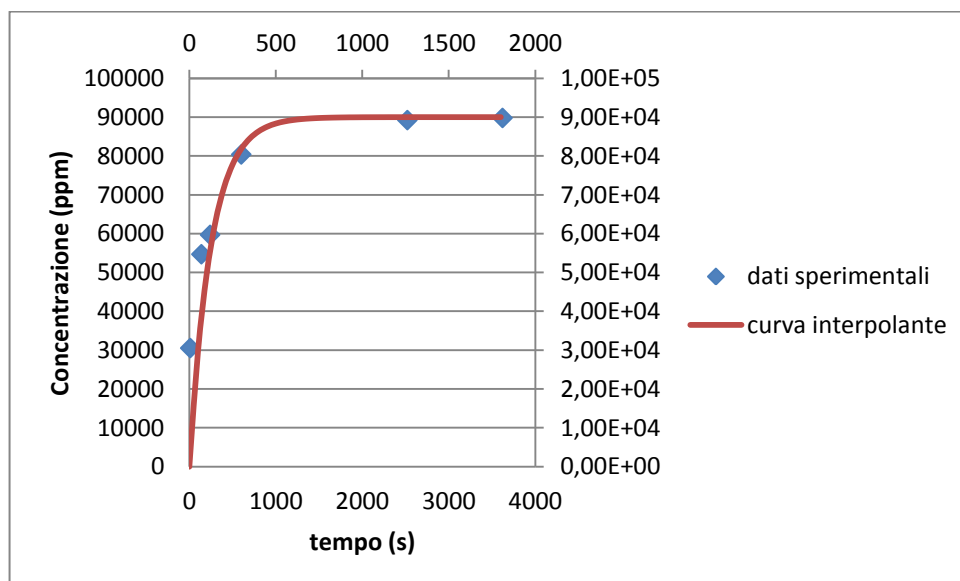


Figura 18 Curva interpolante e dei punti sperimentali

Per verificare il valore del coefficiente di scambio trovato si è eseguito un altro set di prove mantenendo costante lo spessore del fluff (2,5 cm) ma variando, a parità di volume, la concentrazione della soluzione acquosa di ammoniaca caricata.

In particolare, queste ulteriori prove sono state eseguite caricando 1,150 L di  $NH_3$  al 2% e 150 mL di  $NH_3$  al 30%.

Anche in questo caso è stato necessario calcolare la concentrazione di ammoniaca attesa in fase gas all'equilibrio alla temperatura di lavoro, sempre servendosi della Tabella 2 del Perry's Chemical Engineers' handbook.

Le densità delle due miscele in soluzione acquosa e alla temperatura di lavoro ( $T=21^{\circ}\text{C}$ ) si trovano in Tabella 7.

La massa totale di ammoniaca è data dalla somma dei Kg di ammoniaca presenti in ognuna delle due soluzioni:

$$m_{\text{NH}_3} = 0,02 \cdot m_1 + 0,3 \cdot m_2 = 0,02 \cdot V_1 \cdot \rho_1 + 0,3 \cdot V_2 \cdot \rho_2 = 0,02 \cdot 1,150\text{L} \cdot 0,9895\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} + 0,3 \cdot 0,150\text{L} \cdot 0,8929\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0628985 \text{ Kg}$$

La massa totale è invece pari a:

$$m_{\text{tot}} = V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2 = 1,15\text{L} \cdot 0,9895\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} + 0,150\text{L} \cdot 0,8929\text{Kg} \cdot \text{L}^{-1} = 1,271725 \text{ Kg}$$

Il rapporto tra la massa di ammoniaca e la massa totale permette di trovare la concentrazione in peso di ammoniaca:

$$\% \omega_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{tot}}} = 0,0494 \rightarrow 4,94\%$$

Come nel caso precedente, poichè questo valore non è direttamente tabulato è necessario ricorrere ad un'interpolazione, alla temperatura di lavoro, tra le concentrazioni in peso presenti nella Tabella 8.

Il valore di pressione parziale di ammoniaca sopra la soluzione acquosa avente concentrazione in peso pari a 4,94% risulta essere pari a: 0,860058387 psi.

È possibile passare dai psi ai bar ricavando che  $P_{\text{NH}_3}$ : 0,059294122 bar. Dato che si lavora a condizioni di pressione atmosferica, si ha che i ppm attesi all'equilibrio, per queste concentrazioni e a questa temperatura, saranno pari a circa 60000 ppm.

Per quanto riguarda le misure sperimentali, dopo aver completamente isolato la camera si è caricata la soluzione acquosa di ammoniaca, e sono stati eseguiti dei prelievi a diversi tempi

in modo da valutare nuovamente gli andamenti dei valori di concentrazione di ammoniaca nel tempo al di sopra del fluff ottenendo i risultati riportati in Tabella 11:

Tempo (s)	Concentrazione normalizzata
139	0,578753
240	0,793404269
600	0,969584844
3000	1

**Tabella 11** Concentrazione di ammoniaca nel tempo, usando un fluff di spessore 2,5 cm e una soluzione acquosa con concentrazione di ammoniaca del 4,94% in peso.

Anche in questo caso nella seconda colonna della Tabella 11 i ppm, ottenuti sperimentalmente al tempo indicato, sono stati normalizzati per ogni singola prova in modo da renderli confrontabili nonostante questi siano stati effettuati in giorni diversi e la camera di campionamento sia stata soggetta a leggere variazioni di temperatura nell'ambiente di posa che hanno comportato delle oscillazioni intorno al valore di concentrazione atteso all'equilibrio (ppm = 60000, T = 21 °C).

In Figura 19 è riportata la curva con andamento esponenziale che si ottiene graficando i valori di concentrazione misurati a diversi tempi:

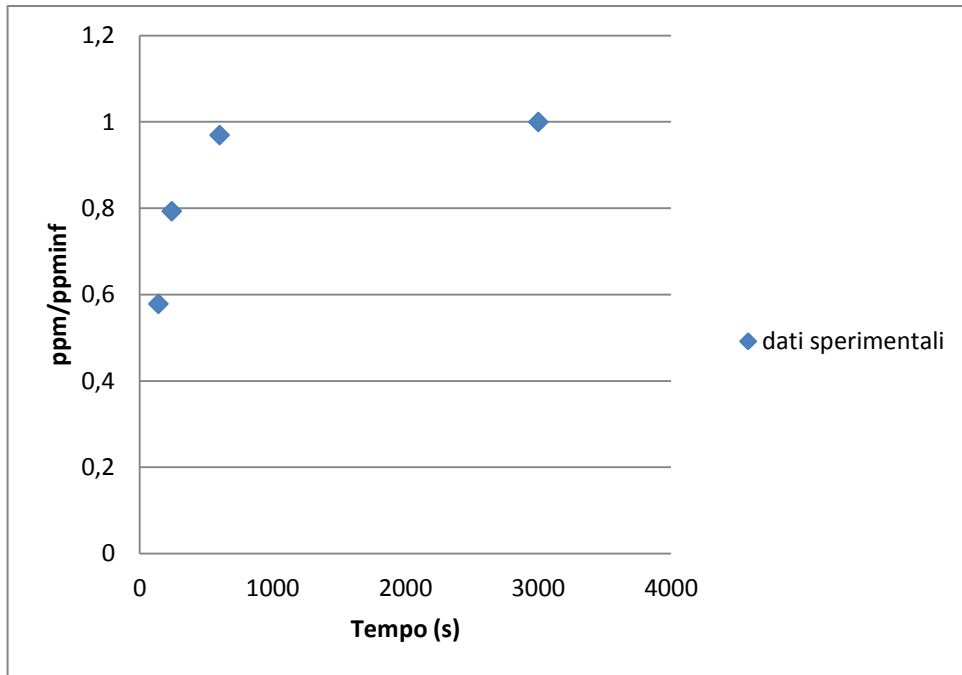


Figura 19 Valori di concentrazione di  $\text{NH}_3$  nel tempo ( $\% \omega = 4,94\%$ ,  $S_{\text{fluff}} = 2,5 \text{ cm}$ )

Anche in questo caso, dai dati sperimentali è possibile estrapolare il valore del coefficiente di scambio materiale attraverso il fluff poroso per interpolazione, ottenendo così un valore di  $K_c$  pari a  $2\text{E}-04 \text{ m/s}$ .

Diagrammando i punti sperimentali e la curva interpolante ricavata con il valore di  $K_c$  trovato, si osservano gli andamenti riportati in Figura 20:

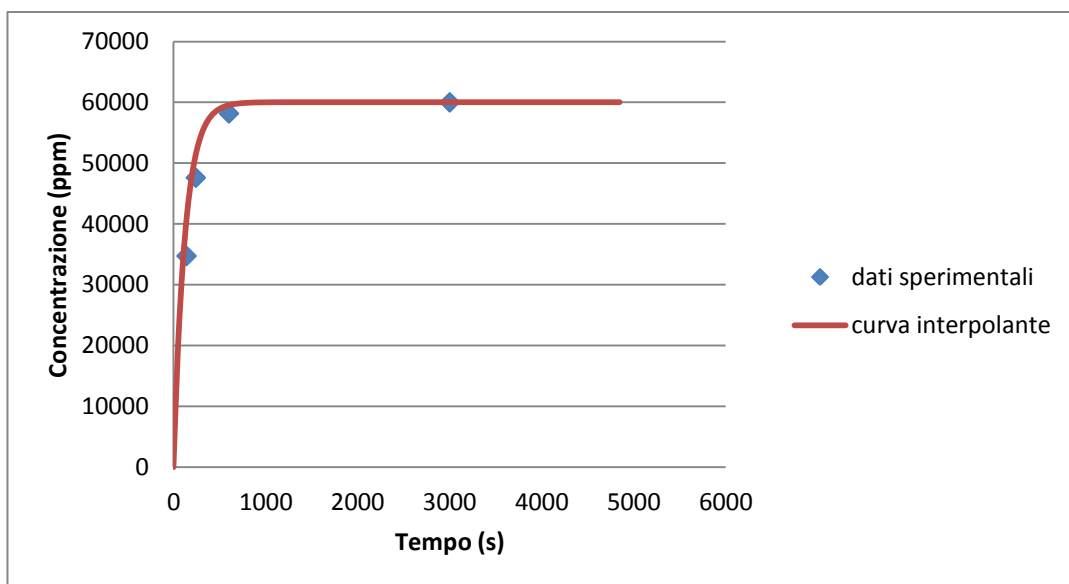


Figura 20 Curva interpolante e dei dati sperimentali

Le sperimentazioni condotte dimostrano che il  $K_c$  ottenuto sperimentalmente, anche variando la concentrazione di ammoniaca in fase liquida, è costante e pari a  $2E-04$  m/s.

Poiché, per definizione, il valore del  $K_c$  deve variare al variare dello spessore del solido, ulteriori prove sono state eseguite variando lo spessore del fluff da 2,5 cm a 5 cm e caricando nella camera la stessa concentrazione della prova precedente: 1,15 L di  $NH_3$  al 2% e 0,150 L di  $NH_3$  al 30% in peso, alla quale compete una concentrazione di equilibrio in fase gas di circa 60000 ppm.

Anche queste prove sono state eseguite mantenendo la camera in condizioni statiche ( in assenza di un flusso di aria al di sopra del fluff) e prelevando i campioni da analizzare al gascromatografo a diversi tempi.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 12:

Tempo	Concentrazione normalizzata
139	0,172559
240	0,391519
600	0,73
3600	1

**Tabella 12** Concentrazione di ammoniaca nel tempo, usando un fluff di spessore 5 cm e una soluzione acquosa con concentrazione di ammoniaca del 4,94% in peso.

Graficando i valori di Tabella 12 si è ottenuta una curva con andamento esponenziale come riportato in Figura 21. L'andamento di questa curva potrà essere confrontato con quello ottenuto con uno spessore di fluff inferiore (Figura 19):

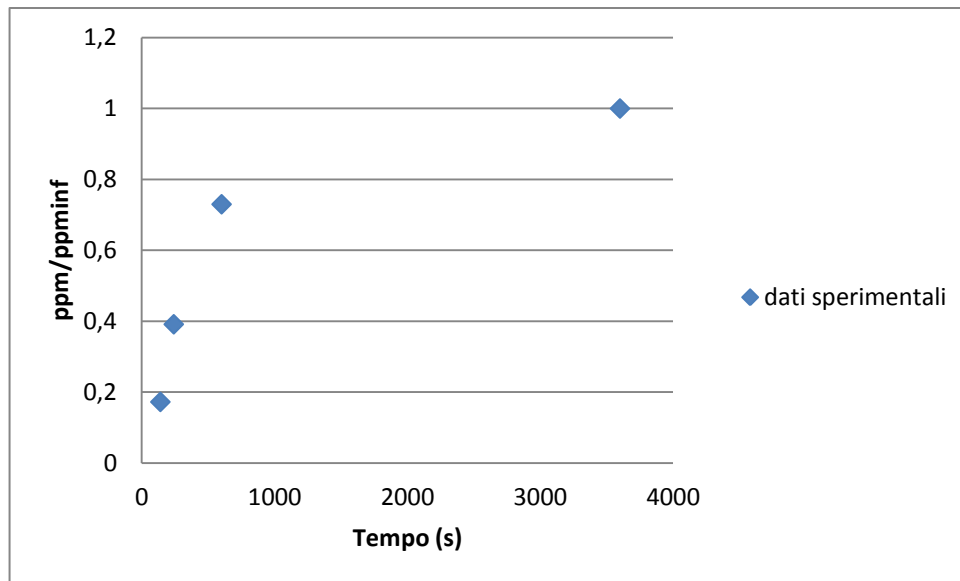


Figura 21 Valori di concentrazione di  $\text{NH}_3$  nel tempo ( $\% \omega = 4,94\%$ ,  $S_{\text{fluff}} = 5 \text{ cm}$ )

Come prevedibile, a parità di tempo, i valori di concentrazione di  $\text{NH}_3$  misurati al di sopra del fluff sono inferiori a quelli ottenuti nelle prove precedenti (confronto Tabella 11 e Tabella 12), in quanto, aumentando lo spessore del fluff, la dinamica di diffusione attraverso il mezzo poroso è rallentata.

Anche in questo caso, dai dati sperimentali è possibile estrapolare il valore del coefficiente di scambio materiale attraverso il fluff poroso tramite interpolazione, ottenendo così un valore di  $K_c$  pari a  $1\text{E-}04 \text{ m/s}$ .

Diagrammando i punti sperimentali e la curva interpolante ricavata inserendo nel bilancio materiale il valore di  $K_c$  appena trovato, si osservano gli andamenti riportati in Figura 21:



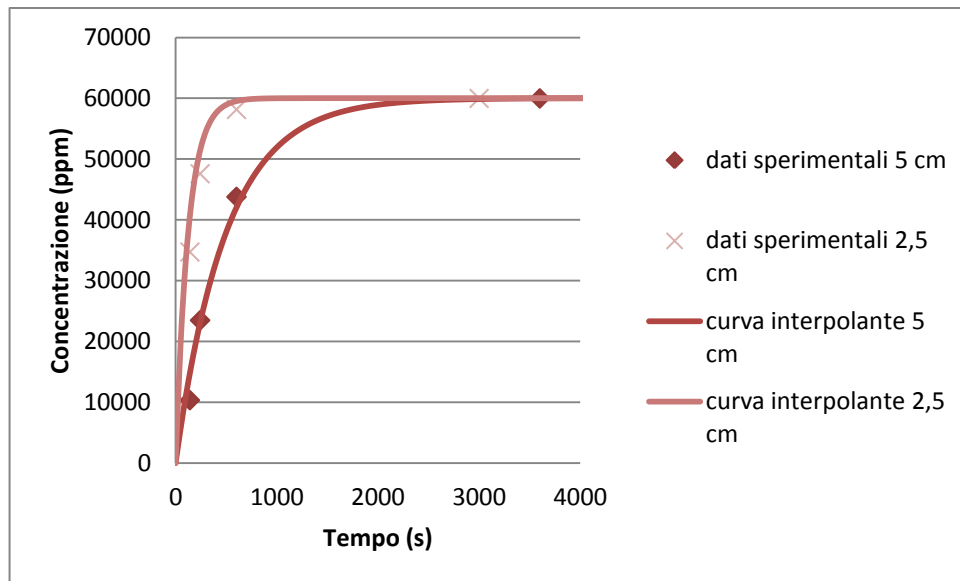


Figura 22 Confronto tra le curve di volatilizzazione che si ottengono utilizzando fluff di diverso spessore

A titolo comparativo, in Figura 22 è stata riportata anche la curva sperimentale ottenuta dalle prove precedenti, ossia considerando uno spessore del fluff di 2,5 cm a cui corrisponde un valore di  $K_c$  di  $2E-4$  m/s.

Dal confronto tra le due curve appare evidente che, nonostante la concentrazione di ammoniaca nella fase liquida sia la stessa ( $\%w_{NH_3} : 4,94$ ), e di conseguenza sia lo stesso anche il valore asintotico della concentrazione di equilibrio in fase gas, l'aumento dello spessore del fluff provochi un rallentamento della diffusione e quindi del raggiungimento della concentrazione di equilibrio al di sopra del fluff.

## 4.2 Valutazione dei coefficienti di scambio materiale.

L'esigenza di legare la concentrazione misurata in uscita dalla camera con le variabili che possono influenzarne l'entità porta a ricercare un modello di volatilizzazione teorico che sia in grado di descrivere il fenomeno.

Una volta noto il modello di volatilizzazione è possibile trovare il valore atteso della concentrazione in uscita a diverse condizioni.

La difficoltà che si incontra nella modellazione teorica della camera in esame è legata al calcolo del coefficiente di scambio materiale che deve tener conto della diffusione sia attraverso uno strato di materiale solido poroso sia nello strato limite fluidodinamico.

Per valutare entrambi i contributi è stato necessario dividere il problema in due sottoproblemi. Nel primo caso viene calcolato il coefficiente di scambio materiale per camera statica e si tiene conto solamente del termine diffusivo attraverso il mezzo poroso, nel secondo caso invece, si considera la cappa dinamica e si valuta il  $Kc$  tenendo conto solo del contributo legato alle resistenze nello strato limite fluidodinamico.

### 4.2.1 Camera statica

Al fine di convalidare i risultati sperimentali, si è cercato di ricavare il coefficiente di scambio materiale sulla base della teoria, considerando i dati fluidodinamici della camera.

Per lastre piane, interessate da flusso diffusivo al loro interno, il numero di Sherwood è così definito:

$$Sh = \frac{Kc * L}{D_{i,m}} = 1$$

Dove  $Kc$  è il coefficiente di scambio materiale (m/s),  $L$  la lunghezza caratteristica (m) e  $D_{i,m}$  il coefficiente di diffusione molecolare dell'ammoniaca in aria ( $m^2/s$ ).

Nel caso di camera in condizioni statiche si ha la sola diffusione dell'ammoniaca all'interno del fluff, e lo Sherwood in queste condizioni e per questa geometria può essere assunto unitario. Sfruttando l'espressione precedente è dunque possibile valutare il Kc teorico definito come:

$$Kc = \frac{D_{i,m}}{L}$$

La lunghezza caratteristica L è stata calcolata tenendo conto sia della diffusione dell'ammoniaca in aria sopra il pelo libero sia della diffusione attraverso il fluff. È dunque calcolata come somma dell'altezza sopra il pelo libero dell' $NH_3$  più lo spessore del fluff moltiplicato per un fattore correttivo che tenga conto della tortuosità del mezzo. Come fattore correttivo si è deciso di utilizzare quello caratteristico delle colonne a corpi di riempimento, pari a 25/12.

Di conseguenza:

$$L = H + \frac{25}{12} * s$$

Dove H è l'altezza sopra il pelo libero del liquido, pari a 0,03555 cm, mentre s è lo spessore del fluff, pari a 2,5 cm.

Svolgendo i conti si ricava una lunghezza caratteristica L pari a 0,087638 m.

Una volta valutata la lunghezza caratteristica di diffusione è stato necessario trovare una relazione che permettesse il calcolo del coefficiente di diffusione dell'ammoniaca in aria.

L'espressione impiegata è stata la seguente (Reid et al., 1987):

$$D_{ab} = \frac{0,00266 * T^{\frac{3}{2}}}{P * \sqrt{PM_{ab}} * \sigma_{ab}^2 * \Omega_d}$$

Dove:

- T è la temperatura del sistema espressa in K

- P è la pressione del sistema espressa in bar
- $\sigma_{ab}$  è la lunghezza caratteristica espressa in A e così calcolata:

$$\frac{\sigma_a + \sigma_b}{2}$$

- $\Omega_d$  tiene conto delle collisioni durante la diffusione, è adimensionale ed è così definito:

$$\Omega_d = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$$

Dove:

- $T^* = \frac{KT}{\varepsilon_{ab}}$
- Con  $\frac{\varepsilon_{ab}}{K} = \frac{\sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b}}{K}$
- A = 1,06036.
- B = 0,15610.
- C = 0,19300.
- D = 0,47635.
- E = 1,03587.
- F = 1,52996.
- G = 1,76474.
- H = 3,89411.

Inserendo i valori nelle espressioni sopra riportate si ricava un valore di  $D_{ab}$  pari a 2,1523E-05 (m<sup>2</sup>/s).

A partire da questi dati si ricava il valore del Kc teorico nel caso di cappa statica, ossia in assenza di flussaggio di aria, che risulta essere pari a 2,45E-04 (m/s).

Tale valore risulta del tutto comparabile con il valore del Kc ricavato a partire dalle prove sperimentali con la camera statica risultato pari a 2E-04 m/s.

Gli stessi conti sono stati poi ripetuti considerando uno spessore del fluff di 5 cm. In questo caso la lunghezza caratteristica risulta pari a:

$$L = H + s_2 \frac{25}{12}$$

Dove  $s_2$  è il nuovo spessore del fluff (5 cm), mentre il valore dell'altezza sopra il pelo libero (H) rimane costante.

In questo caso L risulta essere pari a: 0,139722 (m). Dividendo il coefficiente di diffusione per la lunghezza caratteristica si ottiene il valore di Kc per il nuovo sistema considerato. Svolgendo i conti si ottiene un valore di Kc di 1,54E-04 (m/s).

Come è ovvio e come dimostrato dalle prove sperimentali, il nuovo valore del coefficiente di scambio materiale è inferiore rispetto a quello valutato considerando uno spessore di fluff di 2,5 (cm) poiché, con uno spessore maggiore del fluff, si ha un aumento della lunghezza caratteristica a parità, invece, di coefficiente di diffusione.

Anche in questo caso, il valore calcolato è in linea con quello ottenuto sperimentalmente, che era risultato pari a 1E-04 m/s.

## 4.2.2 Camera dinamica

Successivamente alle valutazioni relative alla camera in condizioni statiche, si è studiato come valutare il coefficiente di scambio materiale nel caso di camera dinamica, ossia con flussaggio di aria al di sopra del fluff.

In genere per la valutazione della diffusione in condizioni di convezione forzata, si passa attraverso il calcolo del numero di Sherwood, ottenuto nel modo seguente:

$Sh = \text{Contributo di diffusione stazionaria} + \text{Contributo strato limite} + \text{Contributo Turbolento}$

Inserendo gli opportuni valori:

$$Sh = 1 + 0,664Re^{0,5}Sc^{1/3} + 0,036Re^{0,8}Sc^{1/3}$$

Dove  $Re$  e  $Sc$  sono rispettivamente i numeri di Reynolds e Schmidt che sono definiti come:

$$Re = \frac{u * L}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{i,m}}$$

Dove  $u$  (m/s) è la velocità dell'aria sotto cappa,  $\nu$  (m<sup>2</sup>/s) è la viscosità cinematica dell'aria,  $L$  (m) è la lunghezza caratteristica e nel caso specifico la lunghezza utile della cappa e  $D_{i,m}$  (m/s) è il coefficiente di diffusione.

Il valore della viscosità cinematica è tabulato, alle temperature di lavoro, sulle tabelle del NIST (National Institute of Standards and Technology).

Il valore del  $Kc$  può dunque essere valutato come segue:

$$Kc = \frac{Sh D_{i,m}}{L}$$

Dove  $Sh$  tiene conto del contributo diffusivo, di quello relativo allo strato limite e della turbolenza dell'aria sopra il fluff mentre la lunghezza caratteristica  $L$  è pari alla lunghezza della camera: 0,6 (m).

In questo primo calcolo consideriamo trascurabile il contributo diffusivo dell'ammoniaca attraverso il fluff.

A seconda della diversa portata di aria flussata nella camera si hanno diversi valori di  $Kc$ :

Portata di aria (L/min)	Kc (m/s)
10	0,000926716
20	0,001381186
30	0,001755655
40	0,002087244
50	0,002390729

Tabella 13 Valori di Kc al variare della portata di aria flussata

## 4.3 Modello di volatilizzazione per superfici areali solide

L'esigenza di legare la concentrazione misurata in uscita dalla camera con le variabili che possono influenzare i fenomeni di trasporto all'interno della camera stessa porta a ricercare un modello di volatilizzazione teorica che sia in grado di descrivere tale fenomeni.

Il modello di volatilizzazione permette infatti di trovare il valore atteso della concentrazione in uscita in funzione delle condizioni operative adottate.

La difficoltà che si incontra nella modellizzazione teorica della camera in esame è legata all'inserimento nel modello del coefficiente di scambio materiale, che deve tener conto della diffusione sia attraverso uno strato di materiale solido poroso, sia nello strato limite fluidodinamico.

Per tener conto di entrambi i contributi si è inizialmente diviso il problema in due sottoproblemi che rappresentassero i due casi limite. Nel primo caso viene calcolata la concentrazione attesa in uscita dalla camera considerando il coefficiente di scambio materiale per camera statica che tiene conto solo del termine diffusivo attraverso il mezzo poroso. In questo caso si considera come limitante, nel calcolo della concentrazione di

odorante in uscita, l'attraversamento del mezzo poroso da parte dell'ammoniaca. Nel secondo caso limite invece, per calcolare la concentrazione di odorante in uscita, si considera la cappa come dinamica e si tiene conto solo del coefficiente di scambio materiale nello strato limite fluidodinamico. In questo caso dunque, si considera trascurabile la resistenza alla diffusione attraverso il mezzo poroso.

Per valutare la concentrazione attesa in uscita dalla camera è necessario considerare il bilancio di massa generico sulla wind tunnel (Figura 23):

$$F_{i,IN} + F_{i,V} = F_{i,OUT}$$

In cui  $F_{i,IN}$  (Kg/s) è la portata massiva dell'odorante nell'aria in ingresso alla camera,  $F_{i,V}$  la portata massiva dell'ammoniaca che passa attraverso il fluff e  $F_{i,OUT}$  la portata massiva dell'odorante nell'aria in uscita dalla cappa.

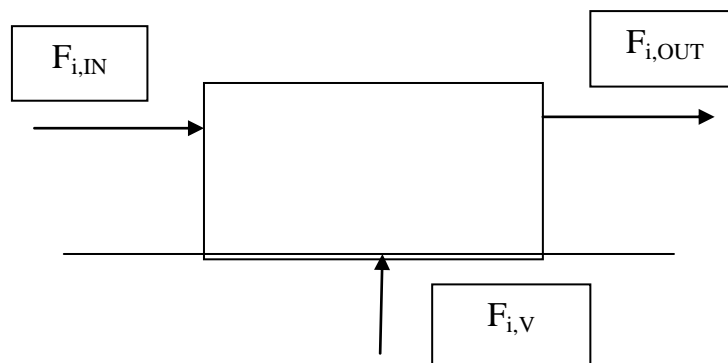


Figura 23 Schematizzazione dei flussi nella camera

Le portate, ipotizzando costante la portata volumetrica dell'aria attraverso la cappa (tanti metri cubi di aria entrano e tanti metri cubi di aria escono), possono essere riscritte come:

$$F_{i,IN} = Q * C_0$$

$$F_{i,OUT} = Q * C_{OUT}$$



Dove  $C_0$  (kg/m<sup>3</sup>) rappresenta la concentrazione di odorante in ingresso,  $C_{OUT}$  (kg/m<sup>3</sup>) quella in uscita e  $Q$  (m<sup>3</sup>/s) la portata volumetrica di aria flussata.

Il valore di  $F_{i,V}$  (kg/s) rappresenta la portata di odorante passante attraverso il fluff e permette di esprimere la portata di ammoniaca che volatilizza:

$$F_{i,V} = Kc * A * (C_{eq} - C_b)$$

Dove  $Kc$  è il coefficiente di scambio materiale (m/s),  $A$  è l'area di passaggio del fluff (m<sup>2</sup>),  $C_{eq}$  è la concentrazione di odorante all'equilibrio che è pari a 0,042 (kg/m<sup>3</sup>) e  $C_b$  è la concentrazione di bulk nella parte superiore della camera al di sopra del fluff il cui valore è nullo.

Effettuando le opportune sostituzioni, il bilancio di materia risulta essere:

$$Q * C_0 + Kc * A * C_{eq} = Q * C_{OUT}$$

Esplicitando la  $C_{OUT}$  e considerando nulla la concentrazione di odorante in ingresso (in quanto si utilizza per flussare aria neutra strumentale) è possibile esprimere la concentrazione in uscita dalla wind tunnel in funzione della velocità dell'aria sotto cappa, implicitamente contenuta nella portata:

$$C_{OUT} = \frac{Kc * A * C_{eq}}{Q}$$

Devono ora essere considerati i due casi limite. Qui di seguito sono riportati i valori di concentrazione in uscita considerando come contributo limitante la diffusione dell'ammoniaca attraverso il fluff a cui corrisponde un valore di  $Kc$  pari a 2,44E-04 m/s (caso di camera statica). Sicuramente, infatti, la velocità di risalita dell'ammoniaca non sarà

istantanea. A seconda delle diverse portate di aria flussata si ottengono i risultati riportati in Tabella 14:

Q (l/min)	$Kc^S$ (m/s)	$C_{OUT}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_{OUT}$ (ppm)
10	2,44E-04	0,0055	7957
20	2,44E-04	0,0027	3978
30	2,44E-04	0,0018	2652
40	2,44E-04	0,0014	1989
50	2,44E-04	0,0011	1591

**Tabella 14** Valori di concentrazione di odorante in uscita ottenuti considerando il caso limite con Kc statico

I valori di concentrazione in uscita che ci aspetteremo di trovare sperimentalmente, in realtà, non sono esattamente questi ma saranno compresi tra i valori appena calcolati e quelli che si otterrebbe considerando come contributo limitante la diffusione dell'ammoniaca nello strato limite fluidodinamico. In questo caso si considera trascurabile la resistenza alla diffusione attraverso il mezzo poroso.

Il valore di Kc che è necessario utilizzare, in questo caso, si modifica al variare della portata assumendo i valori riportati precedentemente in Tabella 13. Applicando la stessa formula per il calcolo della concentrazione in uscita di ammoniaca, ma inserendo i diversi valori di Kc per camera dinamica si ottengono i risultati riportati in Tabella 15.

Q (l/min)	$Kc^D$ (m/s)	$C_{OUT}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_{OUT}$ (ppm)
10	0,000926716	0,021	30153
20	0,001381186	0,015	22476
30	0,001755655	0,013	19050
40	0,002087244	0,012	16988
50	0,002390729	0,0108	15567

Tabella 15 Valori di concentrazione di odorante in uscita ottenuti considerando il caso limite con  $Kc$  dinamico

Il valore di concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera che ci si aspetta di ottenere dalle prove sperimentali, sarà presumibilmente compreso nell'intervallo definito dai valori limite appena calcolati. Il passo successivo consiste dunque nel trovare un modello che provi a tenere in considerazione entrambi i contributi: la resistenza opposta al passaggio dell'odorante da parte del mezzo poroso e la diffusione attraverso lo strato limite fluidodinamico. In questo modo ci si aspetta che i valori di concentrazione di ammoniaca, ricavati dal modello, siano più vicini al valore sperimentale misurato.

I bilanci materiali considerati sono due:

- Bilancio sull'interfaccia tra lo strato solido e la fase gas: in questo caso il bilancio tiene conto dei flussi entranti e uscenti dall'interfaccia.
- Bilancio sulla fase gas: in questo caso il bilancio fa riferimento alla parte superiore della camera dove si ha il flussaggio dell'aria.

### 4.3.1 Bilancio sull'interfaccia

Ipotizzando la stazionarietà del flusso di odorante che diffonde attraverso lo strato solido è sufficiente risolvere un'equazione algebrica per ricavare la concentrazione di odorante

all'interfaccia tra lo strato solido e la parte superiore della camera dove viene fatta fluire l'aria.

Essendo il bilancio in condizioni stazionarie si avrà che:

$$IN = OUT$$

Dove il termine di ingresso tiene conto delle resistenze di attraversamento dello strato solido, mentre il termine di uscita delle resistenze legate allo strato limite fluidodinamico.

$$Kc^S * A * (C_I - C_{eq}) - Kc^D * A * (C_b - C_I) = 0$$

$Kc^S$  è il coefficiente di scambio materiale che tiene conto delle resistenze diffusive all'interno della fase solida (precedentemente calcolato) (m/s),  $A$  è l'area che corrisponde alla superficie del solido ( $m^2$ ),  $C_I$  la concentrazione di odorante all'interfaccia solido-gas ( $kg/m^3$ ),  $C_{eq}$  la concentrazione di equilibrio dell'odorante in fase gas, al di sopra della soluzione liquida e al di sotto del fluff ( $kg/m^3$ ).

Nel termine "OUT" compare invece  $Kc^D$  che è il coefficiente di scambio materiale che tiene conto delle resistenze diffusive nello strato limite (m/s) mentre  $C_b$  è la concentrazione di odorante della fase bulk nella parte superiore della camera. Questo valore di concentrazione può essere considerato nullo.

Dall'espressione precedente è possibile ricavare  $C_I$  che è così definita:

$$C_I = \frac{Kc^S * C_{eq}}{Kc^S + Kc^D}$$

I valori assunti dalla concentrazione di odorante all'interfaccia al variare della portata di aria flussata sono riportati in Tabella 16.

Q (l/min)	$C_I$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_I$ (ppm)
10	0,0302	43511
20	0,0266	38339
30	0,0242	34919
40	0,0225	32362
50	0,021	30329

Tabella 16 Valori di concentrazione di odorante all'interfaccia solido-gas

### 4.3.2 Bilancio sulla fase gas

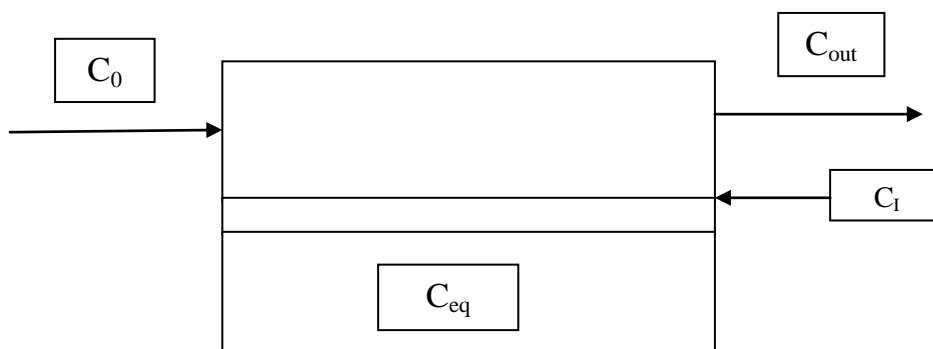


Figura 24 Schematizzazione della concentrazioni sulla sezione della camera.

In Figura 24 sono riportate, in modo molto schematico, le diverse parti in cui è suddivisa la camera con le rispettive concentrazioni di ammoniaca presenti.

$C_0$  è la concentrazione di odorante in ingresso che è considerata nulla in quanto, come precedentemente specificato, si utilizza per flussare aria neutra strumentale (kg/m<sup>3</sup>).

$C_{OUT}$  è la concentrazione di odorante nella corrente di aria uscente dalla camera ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).  $C_I$  è la concentrazione di odorante all'interfaccia tra il mezzo poroso e la parte superiore della camera dove viene flussata l'aria ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $C_{eq}$  è la concentrazione di equilibrio dell'odorante in fase gas, alla temperatura di lavoro, al di sopra della soluzione liquida caricata e al di sotto dello strato solido (60000 ppm) e  $C_b$  è la concentrazione di odorante in fase gas che consideriamo nulla.

Un bilancio di materia, sulla parte superiore della camera, permette, una volta nota la concentrazione di interfaccia, di trovare la concentrazione di odorante in uscita.

Il bilancio di materia è qui di seguito riportato:

$$Q * C_0 + Kc^D * A * C_I = Q * C_{OUT}$$

Dove  $Q$  è la portata volumetrica di aria flussata ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) e  $Kc^D$  è il coefficiente di scambio materiale nello strato limite fluidodinamico i cui valori, al variare della portata di aria flussata, sono riportati in Tabella 13.

Il valore di concentrazione di odorante in ingresso alla camera può essere considerato nullo in quanto l'aria utilizzata proviene dal circuito di rete strumentale.

È ora possibile ricavare il valore di  $C_{OUT}$  che è così definito:

$$C_{OUT} = \frac{Kc^D * A * C_I}{Q}$$

In Tabella 17 sono riportati i valori attesi di  $C_{OUT}$  al variare della portata di aria flussata:

Q (l/min)	$Kc^D$ m/s	$C_I$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_{OUT}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_{OUT}$ (ppm)
10	0,000926716	0,0302	0,0152	21866
20	0,001381186	0,0266	0,00997	14362
30	0,001755655	0,0242	0,0077	11087
40	0,002087244	0,0225	0,00636	9162
50	0,002390729	0,021	0,00546	7869

Tabella 17 Valori di concentrazione di odorante in uscita dalla camera

## 4.4 Risultati sperimentali per camera dinamica

Una volta noti i valori teorici di concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera è stato necessario effettuare una serie di misure sperimentali per verificare che le concentrazioni in uscita dalla camera calcolate sulla base delle considerazioni di tipo teorico derivanti dai bilanci materiali sulla camera e dalla valutazione della diffusione dell'ammoniaca (attraverso il solido e nello strato limite) siano in linea con i dati ottenuti sperimentalmente (Tabella 18).

Dopo aver inserito sull'apposito sostegno in acciaio forato uno spessore di 2,5 cm di fluff poroso e aver sigillato completamente la camera con carta e nastro adesivo, si è caricata una soluzione acquosa di ammoniaca al 4,94 % per un volume totale di 1,3 L di soluzione al di sotto del fluff.

Prima di effettuare la prova si è atteso il tempo necessario affinché l'ammoniaca raggiungesse la concentrazione di equilibrio in fase gas al di sopra dello strato solido. Dopo circa una ventina di minuti si è inserita l'aria strumentale, opportunamente regolata dal flussimetro.

Dopo qualche minuto di attesa, necessario affinché la camera si stabilizzasse, si è eseguito il prelievo che ha permesso di ottenere, tramite aspirazione di 0,3 ml della miscela aria-ammoniaca in uscita dalla camera e successiva iniezione e analisi al gascromatografo, i risultati ottenuti in Tabella 18:



Q (l/min)	C <sub>OUT</sub> sperimentale (ppm)	C <sub>OUT</sub> teorico (ppm)	E
10	20302	21866	1,077
20	14176	14362	1,013
30	11994	11087	0,924
40	9275	9162	0,988
50	8232	7869	0,956

**Tabella 18 Risultati sperimentali della concentrazione in uscita dalla camera**

Dove E è definito come il rapporto tra la concentrazione teorica prevista in uscita dalla camera e quella misurata sperimentalmente. Il rapporto tra questi due valori permette di valutare lo scarto tra valore teorico e sperimentale al fine di meglio evidenziare il risultato ottenuto.

I risultati riportati indicano un'ottima corrispondenza in quanto il valore dello scarto è molto vicino all'unità dunque i risultati ottenuti sperimentalmente sono confrontabili con quelli ricavati dal modello teorico. Questa corrispondenza permette di dimostrare la correttezza delle procedure seguite e delle assunzioni teoriche ipotizzate.

Le leggere differenze numeriche possono essere dovute all'errore sperimentale del gascromatografo o alle assunzioni semplificative introdotte nel modello.

## 4.6 Generalizzazione dell'espressione per il calcolo della concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera

Una volta verificato che il modello teorico utilizzato sia corretto e rappresentativo dei dati sperimentali, nonostante le ipotesi semplificative adottate, si è cercato di generalizzare l'espressione che permette la stima della concentrazione di odorante attesa in uscita in modo da esprimerla come funzione dei parametri che maggiormente ne condizionano il valore. In particolar modo si è focalizzata l'attenzione sulla dipendenza tra la velocità dell'aria flussata all'interno della cappa e la concentrazione di odorante attesa in uscita.

$$C_{OUT} = \frac{Kc^D(v) * A * C_I(v)}{Q}$$

Il coefficiente di scambio materiale dinamico è espresso come:

$$Kc^D = \frac{Sh(v)D_{i,m}}{L}$$

Sostituendo l'espressione della concentrazione di interfaccia (precedentemente riportata) e il coefficiente di scambio materiale dinamico si ricava l'espressione qui riportata:

$$C_{OUT} = \frac{\frac{D_{i,m}Sh(v)}{L} * A * \frac{Kc^S C_{eq}}{(Kc^S + \frac{Sh(v)D_{i,m}}{L})}}{Q}$$

Raccogliendo i termini costanti all'interno di un coefficiente  $K_1$ :

$$K_1 = \frac{D_{i,m} * A * Kc^S * C_{eq}}{L}$$

Si ottiene:

$$C_{OUT} = K_1 \frac{Sh(v)}{Q(Kc_S + \frac{D_{i,m}Sh(v)}{L})}$$

Esprimendo il numero di Sherwood in funzione della velocità dell'aria contenuta nel numero di Reynolds:

$$Sh = 1 + 0,664 * Re^{0,5} * Sc^{1/3} + 0,036 * Re^{0,8} * Sc^{1/3}$$

e riarrangiando l'espressione precedente si ottiene:

$$C_{OUT} = K_1 \frac{1 + K_2 v^{0,5} + K_3 v^{0,8}}{K_4 v + K_5 v^{1,5} + K_6 v^{1,8}}$$

Dove le costanti sono così espresse:

$$K_2 = 0,664 * Sc^{1/3} * \left( \frac{L * \rho}{\mu} \right)^{0,5}$$

$$K_3 = 0,036 * Sc^{1/3} * \left( \frac{L * \rho}{\mu} \right)^{0,8}$$

$$K_4 = A_s * (K_c^S + \frac{D_{i,m}}{L})$$

$$K_6 = A_s * \frac{D_{i,m}}{L} * 0,664 * Sc^{1/3} * (\frac{L * \rho}{\mu})^{0,5}$$

$$K_7 = A_s * \frac{D_{i,m}}{L} * 0,036 * Sc^{1/3} * (\frac{L * \rho}{\mu})^{0,5}$$

Dove  $D_{i,m}$  è il coefficiente di diffusione molecolare dell'ammoniaca in aria ( $m^2/s$ ),  $A$  è l'area della sezione trasversale della camera ( $m^2$ ),  $K_c^S$  è il coefficiente di scambio materiale attraverso il solido poroso ( $m/s$ ),  $C_{eq}$  è la concentrazione di equilibrio in fase gas per una soluzione acquosa di ammoniaca con concentrazione in peso del 4,94%.

$L$  è la lunghezza caratteristica della camera ( $m$ ),  $A_s$  è la sezione longitudinale della camera ( $m^2$ ),  $\rho$  la densità dell'aria ( $kg/m^3$ ),  $\mu$  la viscosità dinamica ( $Pa*s$ ) e  $Sc$  è il numero adimensionale di Schmidt.

In

Tabella 19 sono riportati i valori di concentrazione attesi in uscita al variare della velocità di aria flussata in camera:

v (m/s)	C <sub>OUT</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	C <sub>OUT</sub> (ppm)
0,011111	0,02267	32636
0,022222	0,01519	21867
0,033333	0,0119	17152
0,044444	0,00997	14362
0,055555	0,00866	12472
0,066666	0,0077	11087
0,077777	0,00696	10018
0,088888	0,006366	9163
0,111111	0,005467	7869
0,133333	0,00481	6929
0,155555	0,00431	6209

Tabella 19 Valori di concentrazione di odorante in uscita dalla camera per le diverse velocità di aria flussate in camera

Graficando i valori riportati in

Tabella 19 si ottiene il seguente andamento:

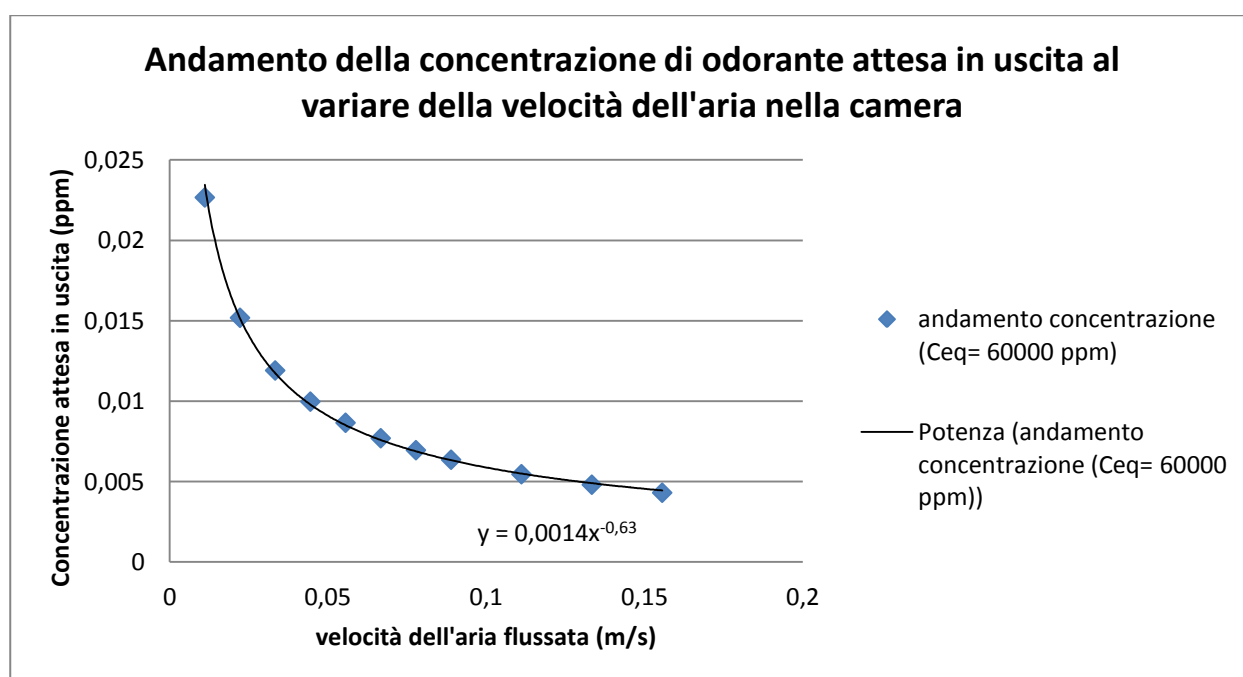


Figura 25 Andamento della concentrazione di odorante attesa in uscita al variare della velocità dell'aria flussata in camera

Interpolando la curva ottenuta con un'interpolazione di potenza si ottiene la seguente espressione:

$$y = 0,0014 * X^{-0,63}$$

Di conseguenza, si può approssimare l'andamento della concentrazione in uscita rispetto alla velocità con la seguente espressione:

$$C_{OUT} \sim v^{-0,63}$$

Visto il suddetto andamento, al fine di meglio visualizzare i dati sperimentali, si è deciso di rappresentarli in un grafico logaritmico:

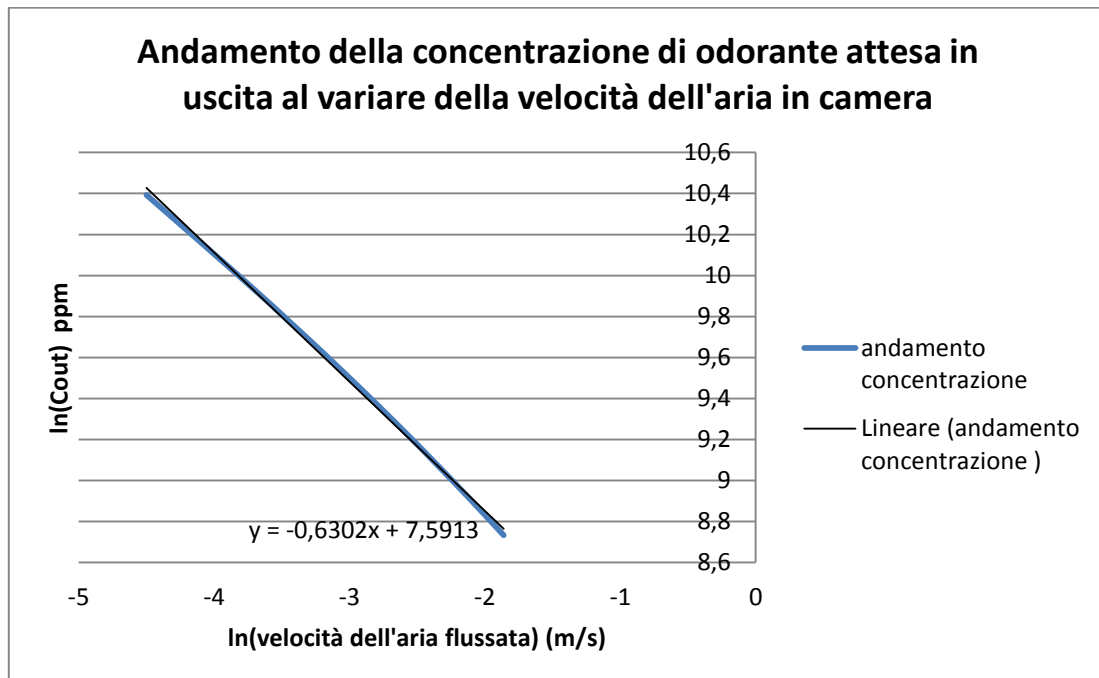


Figura 26 Andamento logaritmico della concentrazione di odorante attesa in uscita al variare della velocità dell'aria flussata in camera

Interpolando la curva con una retta si ottiene un'espressione che permette di approssimare l'andamento della concentrazione attesa in uscita dalla cappa rispetto alla velocità dell'aria flussata nella camera.

La retta interpolante è:

$$y = -0,6302 * X + 7,5913$$

Sostituendo ad  $y$  il  $\ln(C_{OUT})$  e a  $x$  il  $\ln(v)$  si ottiene la seguente espressione:

Di conseguenza, si ottiene:

$$C_{OUT} \sim v^{-0,6302}$$

L'espressione qui ottenuta, come la precedente, è da considerarsi un'approssimazione per valutare l'andamento della concentrazione in uscita con la velocità.

È interessante confrontare quanto appena ottenuto con l'espressione che permette di legare la concentrazione attesa in uscita dalla cappa con la velocità dell'aria flussata nel caso di campionamento da sorgente liquida. I risultati qui di seguito riportati fanno riferimento a studi precedentemente condotti presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano. Nel caso di wind tunnel per il campionamento da sorgenti areali liquide si ottiene una dipendenza della concentrazione attesa in uscita rispetto alla velocità pari a:

$$C_{OUT} \sim v^{-0,5}$$

# Capitolo 5: Modellazione fluidodinamica

## 5.1 Caratteristiche del dominio di simulazione

La parte iniziale del lavoro consiste nella costruzione del dominio attraverso la creazione di una griglia di calcolo utilizzando il software Gambit 2.4.6.

Sono stati analizzati due domini che differiscono tra loro per la diversa larghezza della camera.

CARATTERISTICHE DEL DOMINIO 1 (Figura 27) :

- Lunghezza: 60 cm;
- Larghezza: 5 cm;
- Altezza: 5 cm;
- Sono presenti due piastre forate poste trasversalmente a 5 cm dalle estremità e costituite da 12 righe di 12 fori di 3 mm di diametro. La distanza tra un foro e l'altro è di circa 1 mm.
- Sulla parte superiore della camera sono presenti due superfici che costituiscono l'input e l'output dell'aria. Le superfici sono circolari, hanno un diametro di 8 mm e sono posizionate a 2,5 cm dalle estremità della camera.
- Il sistema di riferimento è posto nel centro della camera.



## CARATTERISTICHE DEL DOMINIO 2 (Figura 28)

- Lunghezza: 60 cm;
- Larghezza: 15 cm;
- Altezza: 5 cm;
- Sono presenti due piastre forate poste trasversalmente a 5 cm dalle estremità e costituite da 9 righe di 27 fori di 3 mm di diametro. La distanza tra un foro e l'altro è di circa 1 mm e le file sono sfalsate uno rispetto all'altra di 1 mm.
- Sulla parte superiore della camera sono presenti due superfici che sostituiscono l'input dell'aria e l'output della miscela aria/ammoniaca. Le superfici sono circolari, hanno un diametro di 8 mm e sono posizionate a 2,5 cm dalle estremità della camera.
- Il sistema di riferimento è posto a 2,5 cm da una delle estremità della camera.

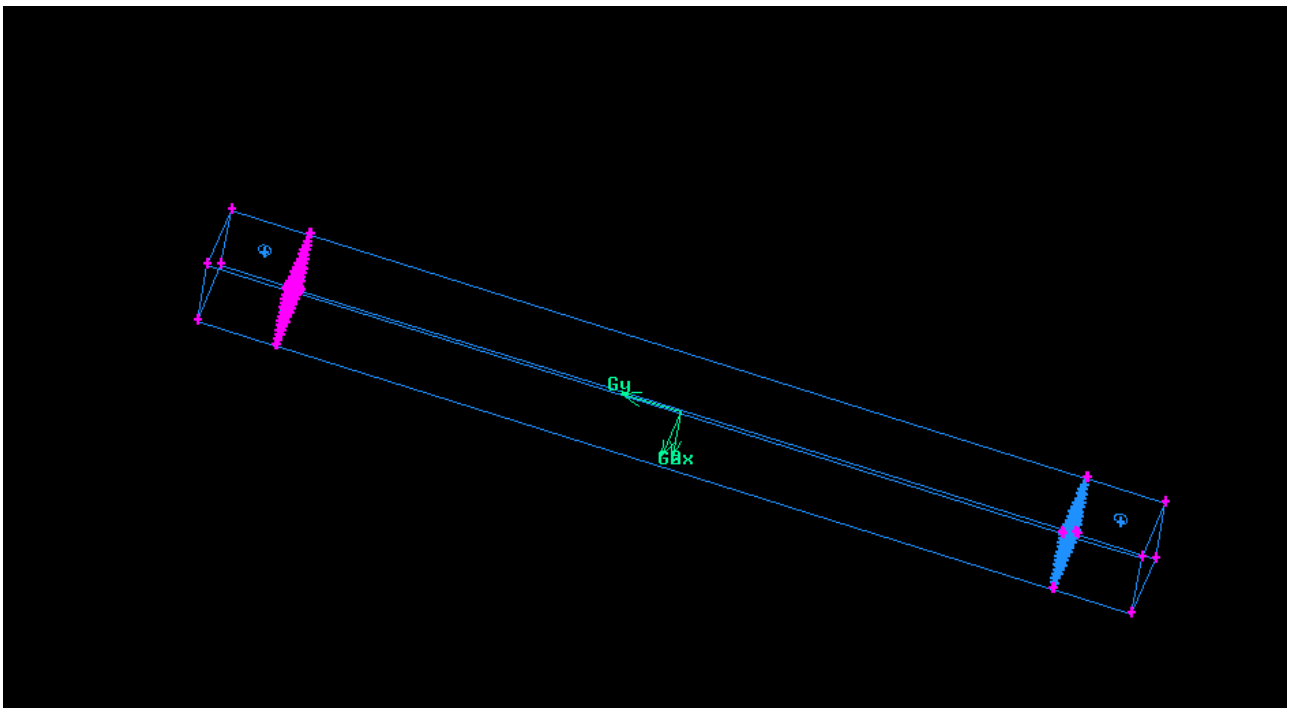


Figura 27 Dominio 1

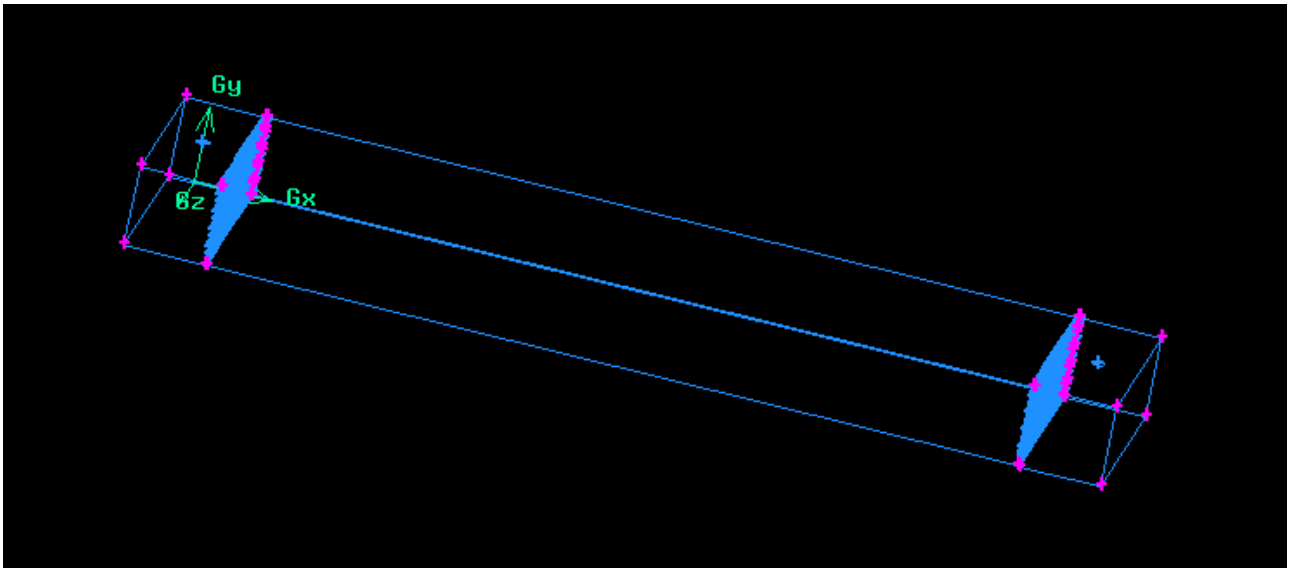


Figura 28 Dominio 2

## 5.2 Griglia di calcolo

Una volta definita la geometria, sono state eseguite delle mesh di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto alle dimensioni della camera.

La mesh iniziale deve sempre essere generata al di fuori del solutore (ANSYS Fluent 12.1.2) utilizzando sistemi che ne permettano poi l'importazione (Gambit 2.4).

In particolar modo si è cercato di avere mesh più fitte in corrispondenza dei punti in cui i gradienti sono maggiori ovvero in corrispondenza del condotto di entrata, di uscita e delle piastre forate mentre nel corpo centrale della camera si è eseguita una mesh più lasca. La griglia è stata creata utilizzando elementi tetraedrici di dimensioni variabili grazie anche all'utilizzo di size function in cui è stato impostato un fattore di crescita di 1,2.

In Figura 29 e in Figura 30, qui sotto riportate, sono rappresentate le mesh per i due diversi domini:

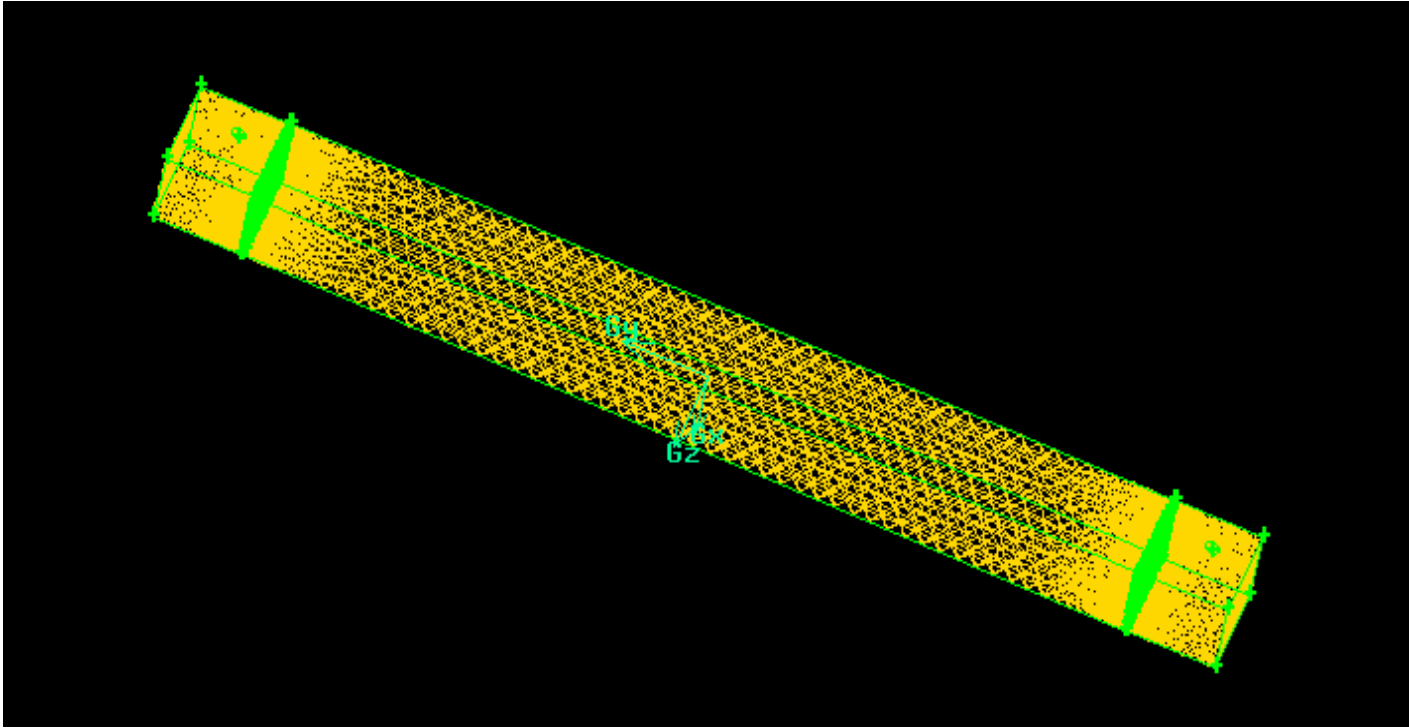


Figura 29 Mesh dominio 1

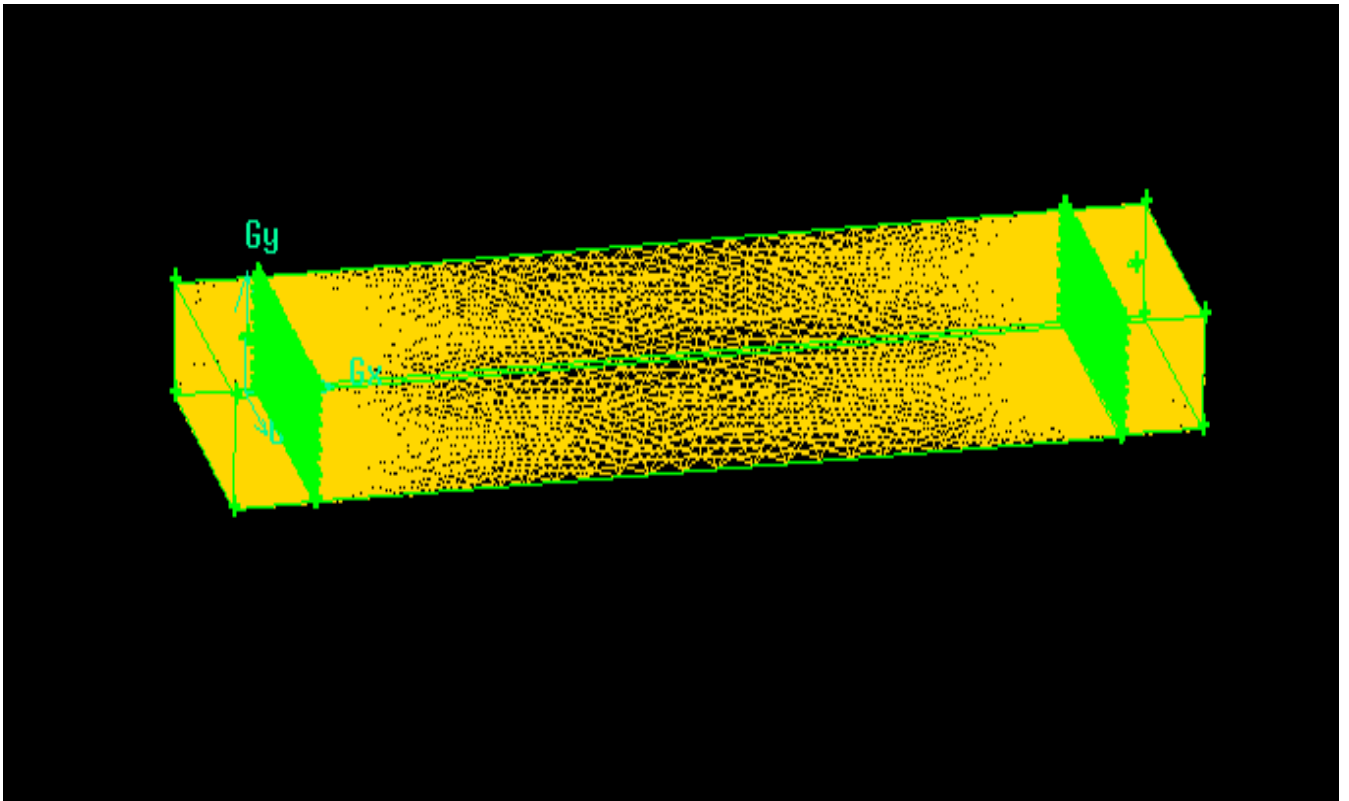


Figura 30 Mesh dominio 2

Prima di procedere con la simulazione sono state definite le caratteristiche delle diverse facce che costituiscono il dominio e sono state impostate le specifiche condizioni al contorno (boundary condition). La faccia attraverso cui entra l'aria è stata impostata come "velocity-inlet", quella da cui esce la portata di aria e ammoniaca come "pressure-outlet". Per la superficie che corrisponde all'interfaccia tra il fluff solido e la camera di flussaggio ("sotto") sono previste due tipi di condizioni al contorno: "wall" nel caso in cui nella camera venga flussata solo aria e "mass-flow-inlet" nel caso in cui si consideri anche l'alimentazione di ammoniaca. Tutte le restanti facce sono state impostate come wall in quanto non sono attraversate da nessun flusso (Tabella 20).

SUPERFICIE	CONDIZIONI AL CONTORNO
In	velocity-inlet
Laterali	Wall
Out	pressure-outlet
pareti_in	Wall
pareti_out	Wall
Sopra	Wall
pareti plenum-in	Wall
pareti plenum-out	Wall
Sotto	wall/mass-flow-inlet

Tabella 20 Condizioni al contorno

## 5.3 Impostazioni simulazioni

La procedura seguita per effettuare le simulazioni prevede tre fasi distinte consecutive.

- Convergenza del campo di moto dell'aria: in questa prima fase in cui il simulatore lavora in stazionario, l'unico componente immesso nella camera è l'aria. La superficie "sotto" è perciò considerata come "wall" (non è inserito il flusso di ammoniaca).

Questa prima fase, come in seguito sarà spiegato in modo più approfondito, permette di verificare che, nella geometria considerata, si abbia un completo sviluppo e regolarizzazione dei profili di velocità.

- Valutazione della frazione molare di ammoniaca in uscita dalla camera: in questa seconda fase il simulatore lavora sempre in condizioni stazionarie ma, oltre ad avere il "velocity-inlet" dell'aria, si assegna anche la condizione di "mass-flow-inlet" dell'ammoniaca nella parte inferiore della camera ("sotto").
- Valutazione dei profili di concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera durante il transitorio. In questo caso si considera il campo di moto dell'aria a convergenza mentre, grazie all'utilizzo di una funzione udf, si inserisce, nella parte inferiore della camera, una funzione che permette di descrivere la curva di volatilizzazione dell'ammoniaca attraverso il fluff.

## 5.4 Risultati e discussione

### 5.4.1 Verifica della regolarità dei profili dell'aria

Una volta importata la mesh in Fluent la prima operazione svolta è stata quella di verificare che i profili di velocità nella camera fossero più uniformi possibili.

Per valutare i diversi profili di velocità si sono considerate le diverse portate di aria flussate. Come dato di input al simulatore si è inserita la velocità dell'aria in ingresso valutata come:

$$u = \frac{Q}{A}$$

Dove Q è la portata (l/min) e A è la sezione del condotto di entrata alla camera (m<sup>2</sup>):

$$A = \frac{\pi * D^2}{4}$$

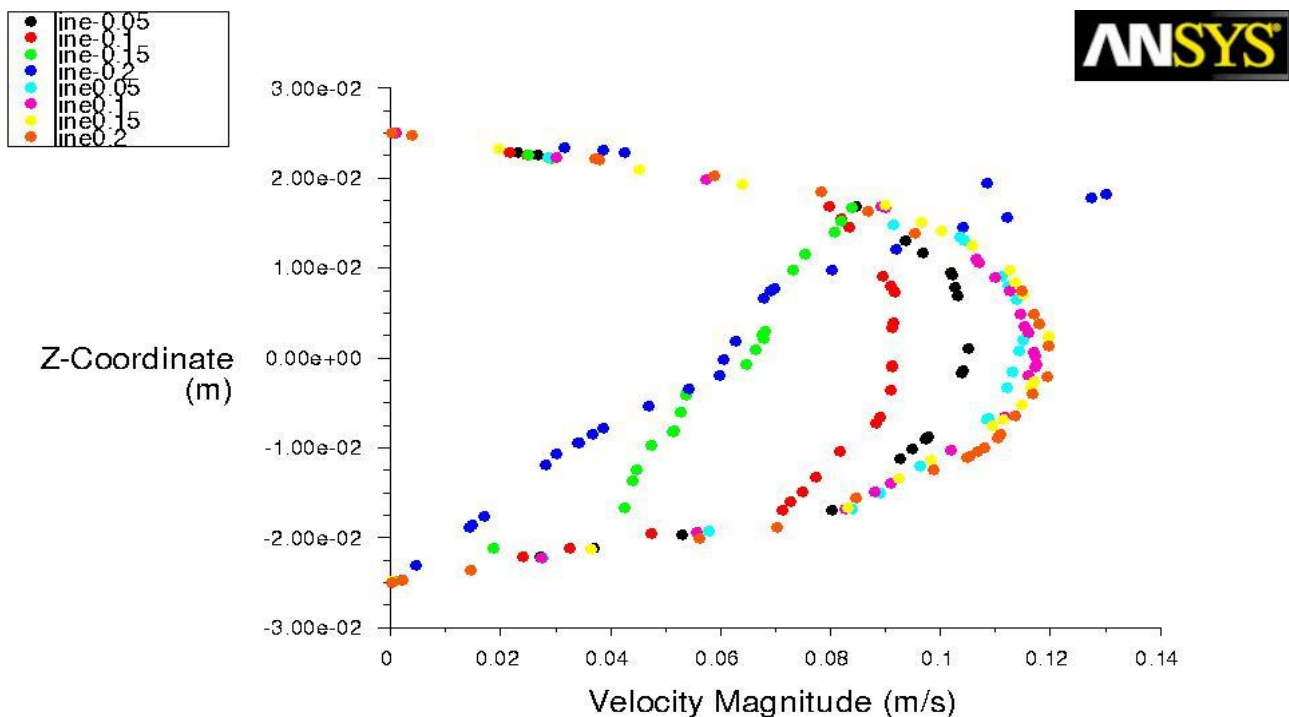
D è il diametro del bocchello di ingresso ed è pari a 0,008 m.

La conoscenza dei profili di velocità è importante poiché permette di verificare che la camera funzioni in modo corretto dal punto di vista fluidodinamico.

Nella camera, infatti, i profili dovrebbero essere laminari e regolari. Per eliminare la turbolenza di imbocco e sbocco sono inserite delle piastre forate sia 5 cm dopo l'imbocco che 5 cm prima dello sbocco. Quello che si desidera verificare è che effettivamente nei 50 cm il profilo sia il più regolare possibile.

### 5.4.1.1 Dominio 1

Le prime simulazioni fluidodinamiche sono state eseguite considerando la camera di dimensioni 5x5x60 cm e flussando una portata di aria di 30 l/min a cui corrisponde una velocità di ingresso di 9,95 m/s. In questo primo dominio il numero di celle ottenute nell'intero volume è di 1211157.



Z-Coordinate vs. Velocity Magnitude

Jan 17, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, ske)

Figura 31 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 1)

In Figura 31 sono riportati i profili di velocità dell'aria sulla sezione trasversale della camera ad intervalli regolari di 5 cm lungo tutta la sua lunghezza. Come già detto in precedenza il sistema cartesiano di riferimento è posto nel centro della camera.

Quello che si nota è che tra -0,1 e 0,2, in direzione y, i profili sono effettivamente quelli desiderati ovvero regolari così come le velocità sono coerenti con quelle che si desidera avere in camera.

Dunque solo nei primi 10 cm della camera i profili di velocità risentono della turbolenza

dovuta all'imbocco.

Questa analisi ci permette di convalidare questo tipo di camera poiché in buona parte della sua lunghezza si può supporre che il flusso sia laminare.

Per dimostrare che i risultati ottenuti siano indipendenti dal numero e dal tipo di mesh utilizzate si è eseguito sulla camera un Adapt che ha automaticamente infittito la griglia.

L'Adapt permette, in modo automatico, di aggiungere celle alla mesh permettendo così una migliore risoluzione del campo di moto.

Aumentando il numero di celle, in cui è suddivisa la camera, i tempi di calcolo risultano maggiormente onerosi; questo è dovuto al fatto che ogni punto della griglia rappresenta un insieme di equazioni che devono essere risolte, quindi tanto più è fitta la grigliatura tanto più i tempi di calcolo sono lunghi.

Una volta eseguito questo tipo di operazione si sono nuovamente valutati i profili di velocità ottenendo dei risultati coerenti con la precedente simulazione e anzi più accurati grazie alla meshatura più fitta e precisa (Figura 32). Tanto più una mesh è fitta tanto meglio si riesce a valutare nel punto considerato la fluidodinamica del sistema.

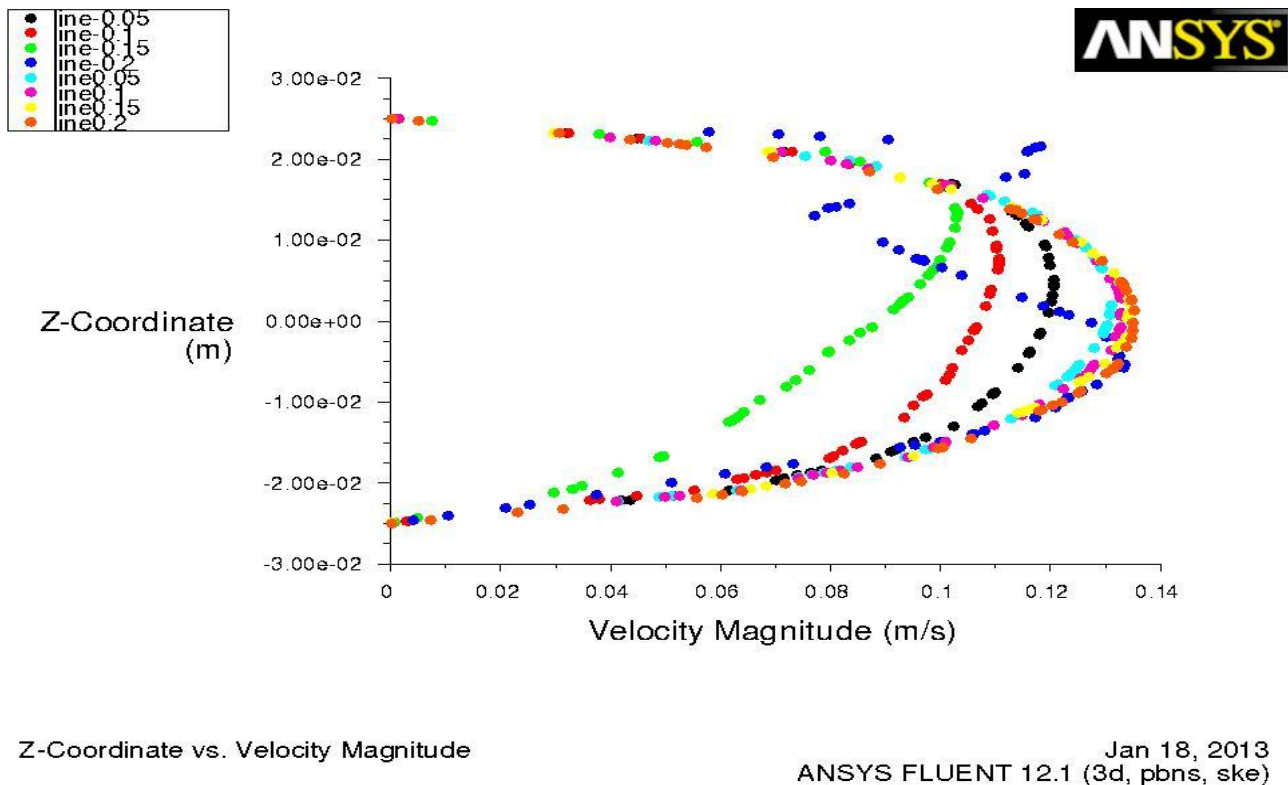


Figura 32 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 1 con adapt)



### 5.4.1.2 Dominio 2

Le simulazioni, in questo caso, sono state condotte su una geometria con una larghezza di passaggio dell'aria di 15 cm invece che 5 cm. Per questo motivo è stato necessario disegnare una nuova camera, in Gambit, con dimensioni di 15 cm di larghezza, 5 cm di altezza e 60 cm di lunghezza.

Anche in questo caso una volta che è stata definita la geometria si sono eseguite delle mesh di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto alle dimensioni della camera (Figura 28 e Figura 30).

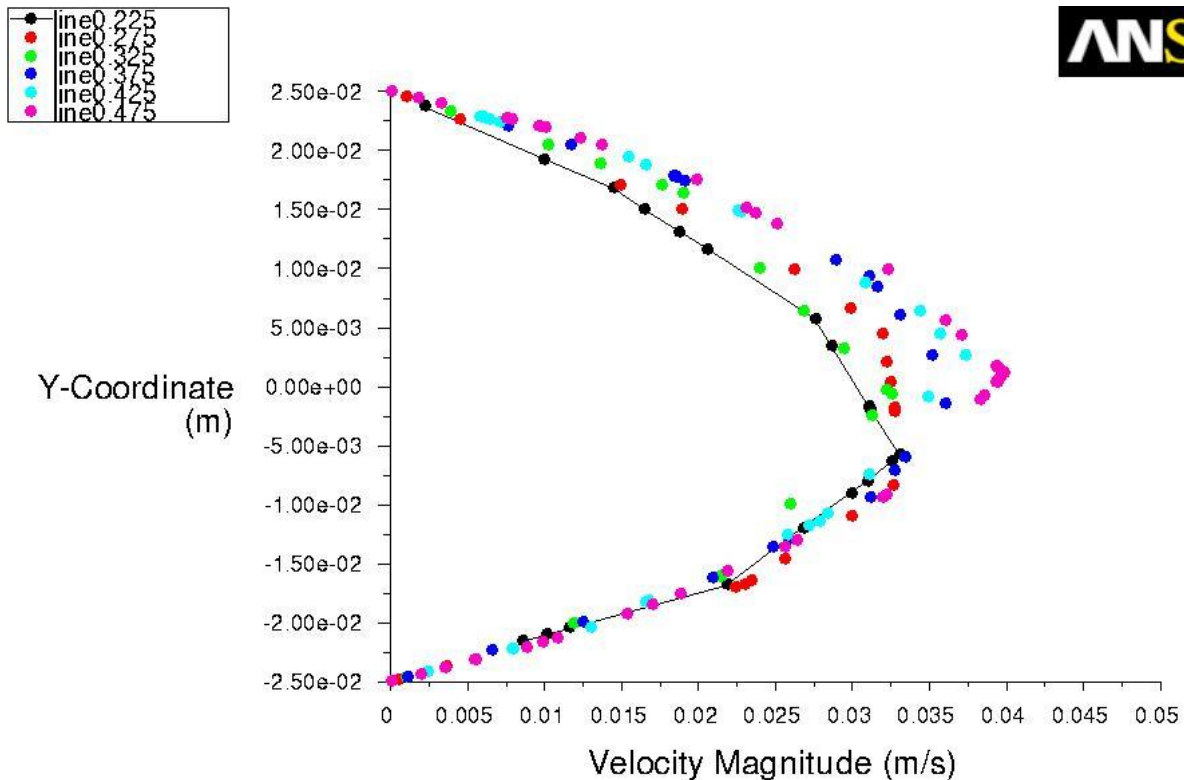
Il numero di celle ottenute nell'intero volume è di 1242896

La mesh ottenuta è stata poi importata in Fluent e anche in questo caso si è voluto inizialmente valutare la regolarità dei profili all'interno della camera.

In questa simulazione si è considerata una portata d'aria di input pari a 10 l/min per una velocità di imbocco pari a 3,31 m/s (il sistema di riferimento è centrato a 2,5 cm dall'estremità della camera nel punto in cui si ha l'ingresso della portata di aria).

I profili ottenuti con questa prima meshatura non si presentano molto regolari né sovrapposti e per questo motivo è stato necessario cercare da subito di migliorare la griglia. Prima di eseguire sulla camera l' "Adapt" si è utilizzata l'opzione di "smoothing" per sistemare la "skewness". Questa operazione consente di migliorare la mesh semplicemente spostando i nodi interni della griglia nei punti più critici in modo da ridurre al minimo le deformazioni della mesh presenti all'interno della camera.

I risultati ottenuti con questo accorgimento sono più regolari e sono riportati in Figura 33:



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude

Apr 04, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke)

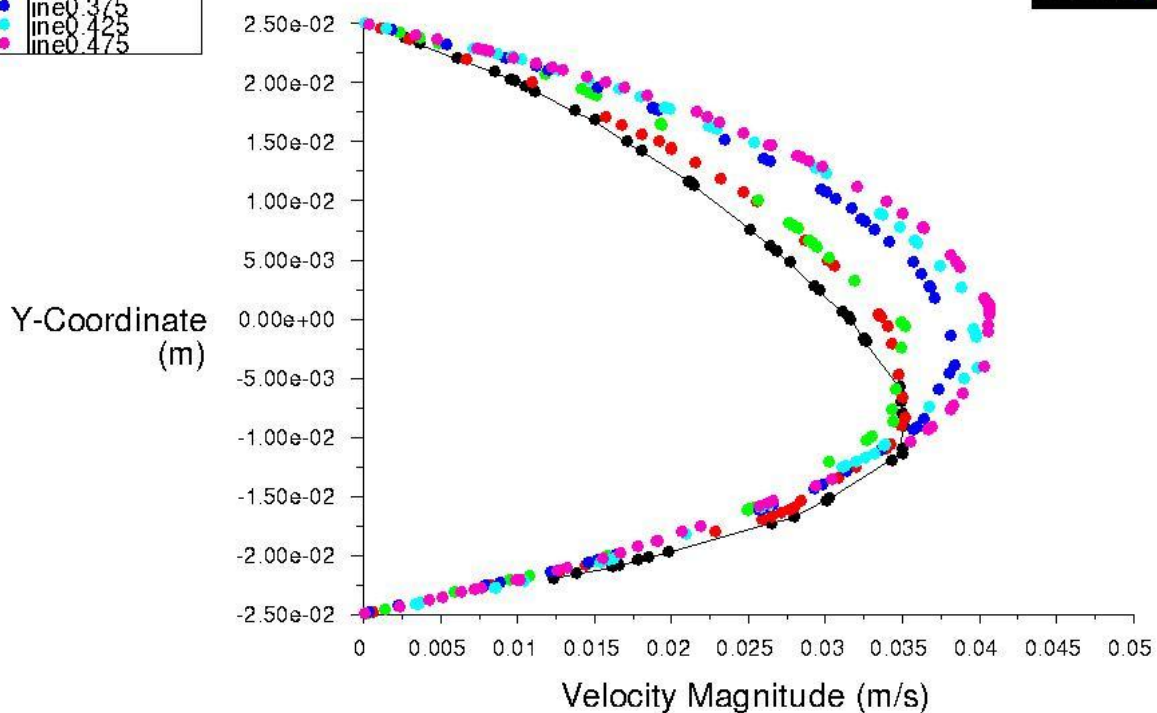
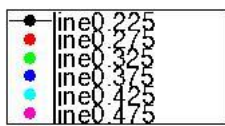
Figura 33 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 2 con "smoothing")

Anche in questo caso vengono riportati i profili dell'aria, sulla sezione trasversale, ad intervalli regolari di 5 cm lungo tutta la lunghezza della camera.

Come evidente in Figura 33, nonostante si sia applicato al sistema lo "smoothing" per ridurre le eventuali asimmetrie, i profili non sono regolari e sono caratterizzati da un andamento spigoloso, probabilmente questo fatto è legato ad una mesh non sufficientemente fitta in particolar modo nel corpo centrale della camera.

È stato dunque necessario ricorrere all' "Adapt" che non è stato realizzato sull'intero volume ma per i soli 50 cm interni della camera. In seguito a questa operazione le celle in cui è suddivisa la camera aumentano da 1242896 a 4137998.

A questo punto viene nuovamente avviata la simulazione ottenendo i profili riportati in Figura 34:



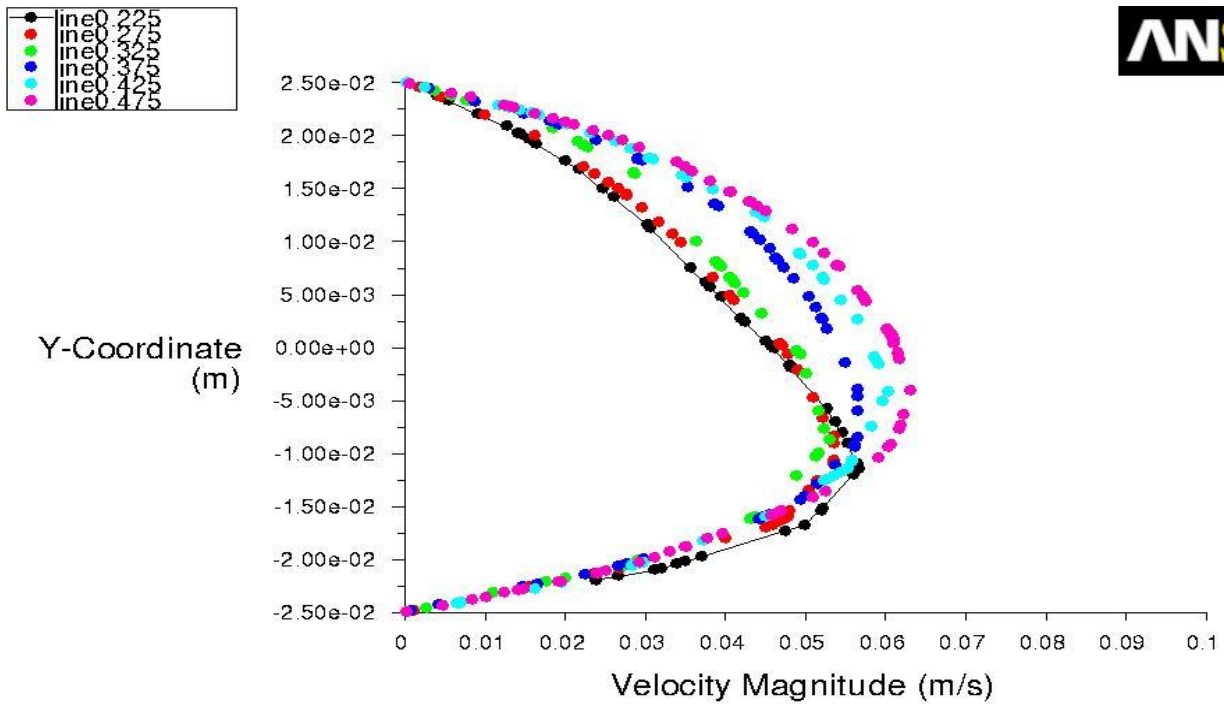
Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude

Apr 03, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke)

Figura 34 Profili di velocità dell'aria all'interno della camera ( dominio 2 con "Adapt")

Questa volta i profili ottenuti sono regolari e abbastanza sovrapposti in buona parte della camera tranne che nei primi 15 cm dopo il "plenum-in" in cui il moto non è ancora completamente regolarizzato e negli ultimi 5 cm prima del "plenum-out" in cui il flusso dell'aria risente della turbolenza della zona di sbocco.

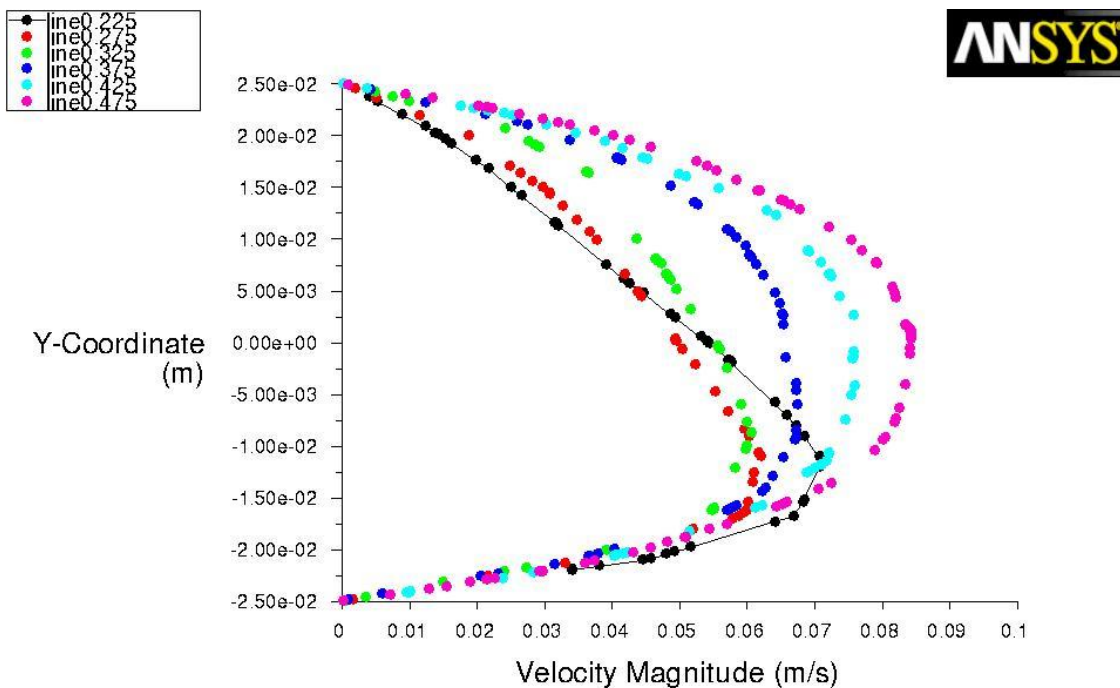
Sono qui di seguito riportati i profili di velocità nella camera a seconda delle diverse portate di aria flussata, rispettivamente per 20, 30, 40 e 50 l/min:



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude

Jun 14, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke)

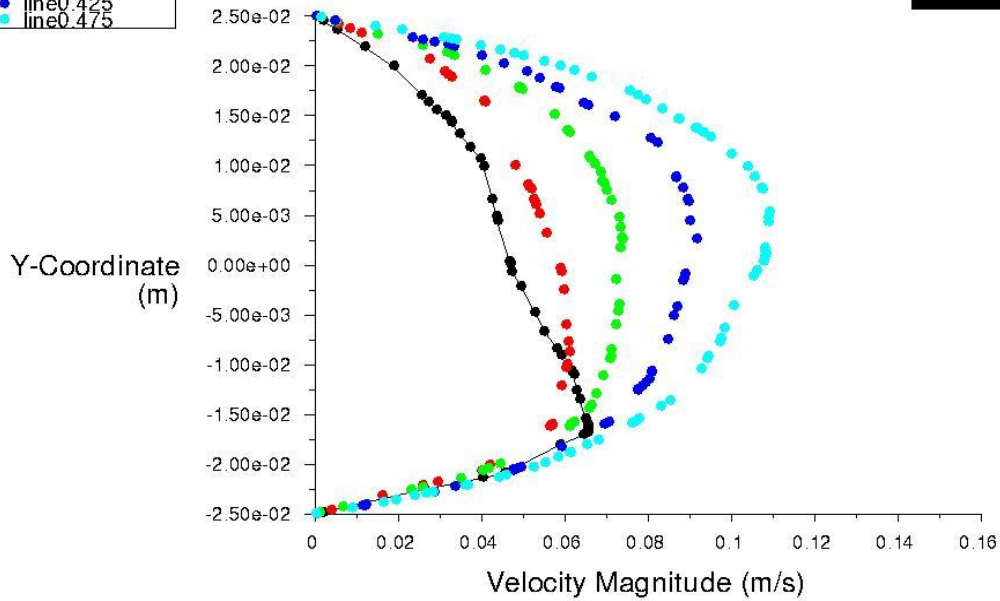
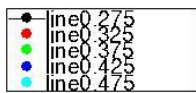
Figura 35 Profili di velocità per una portata d'aria di 20 l/min



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude

May 29, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke)

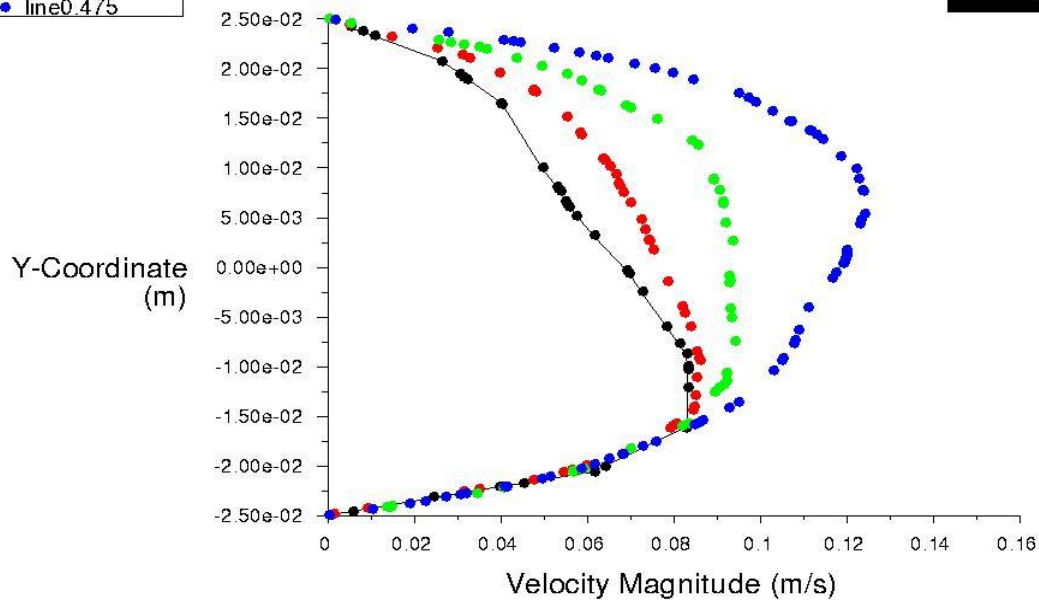
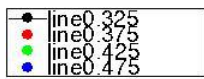
Figura 36 Profili di velocità per una portata d'aria di 30 l/min



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude

May 29, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke)

Figura 37 Profili di velocità per una portata di aria di 40 l/min



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude

May 29, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke)

Figura 38 Profili di velocità per una portata d'aria di 50 l/min

## 5.4.2 Simulazioni per valutare la concentrazione di ammoniaca attesa in uscita dalla camera

### 5.4.2.1 Valutazione del tempo necessario alla stabilizzazione dell'aria nella camera

Prima di effettuare i prelievi sperimentali per valutare la concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera è stato necessario attendere che nella wind tunnel si raggiungessero condizioni di stazionarietà. Per poter stimare il tempo necessario affinché il sistema sia in stazionario è necessario conoscere il tempo che occorre sia affinché l'ammoniaca arrivi alla sua concentrazione di equilibrio al di sopra del fluff sia che l'aria flussata si stabilizzi. Una volta certi di aver raggiunto queste condizioni si è iniziato a prelevare i campioni di ammoniaca in uscita dalla camera flussando le diverse portate di aria.

Il tempo necessario affinché la concentrazione di ammoniaca al di sopra del fluff raggiunga la concentrazione attesa all'equilibrio (alla temperatura di lavoro) è valutato osservando i risultati ottenuti nelle prove precedentemente eseguite sperimentalmente con camera statica.

Il tempo di attesa è di circa 20 min.

Per valutare invece il tempo che l'aria flussata impiega a stabilizzarsi si è sfruttata l'opzione "transient" del simulatore che permette di valutare, analizzando il transitorio dei profili di velocità dell'aria all'interno della camera, il tempo necessario affinché questi diventino regolari e non si modifichino più tra il tempo  $t_i$  e il tempo  $t_{i+1}$ .

Le simulazioni sono state eseguite per le diverse portate e si è notato che il tempo necessario affinché l'aria si stabilizzi tende a diminuire all'aumentare della portata flussata. Questo fenomeno è legato al fatto che, aumentando la portata, l'aria entra nella camera con maggiore potenza e per questo motivo impiega un tempo inferiore per regolarizzarsi.

- Per un flusso d'aria di 10 L/min:

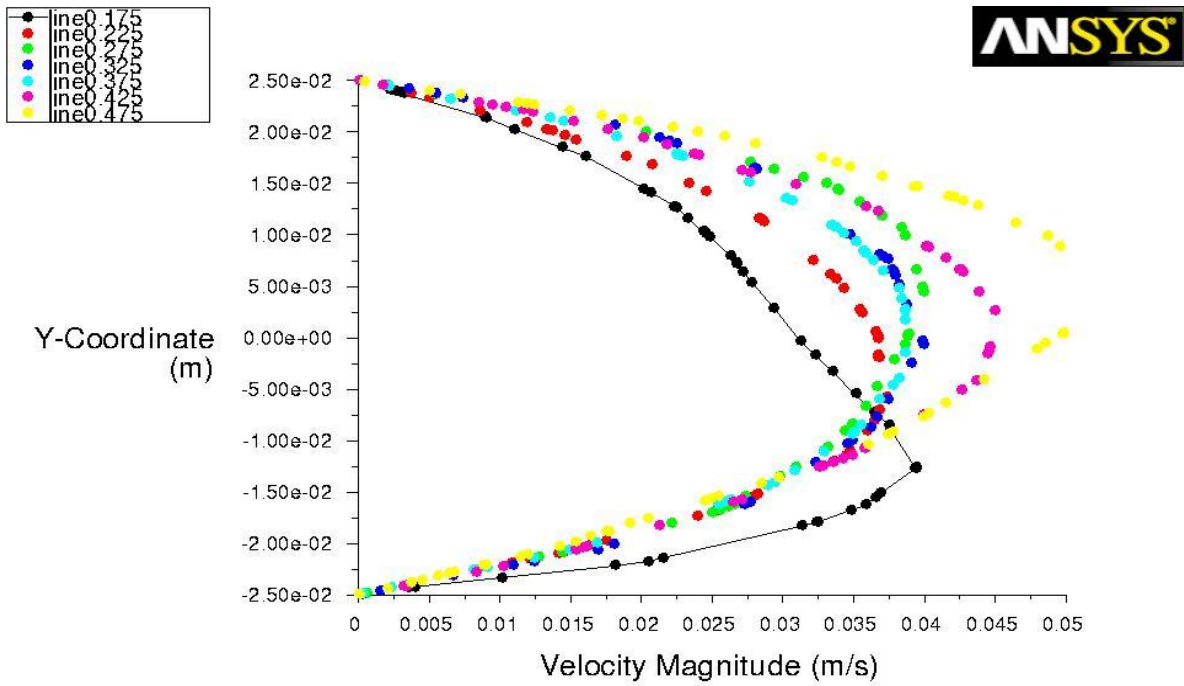


Figura 39 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 10 L/min dopo 10 s

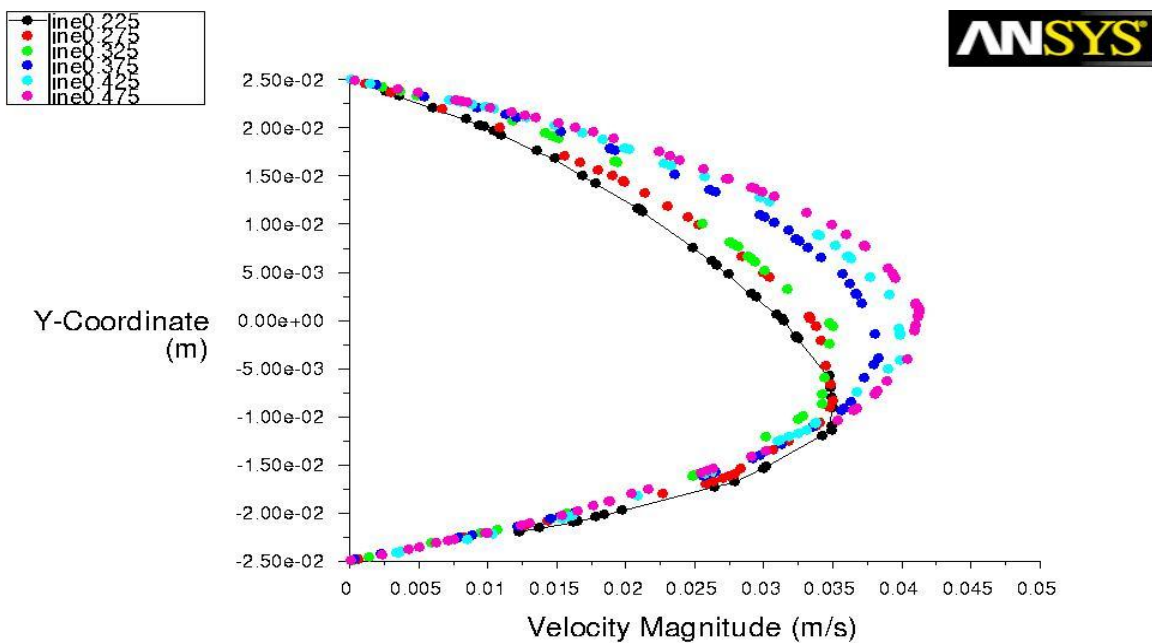
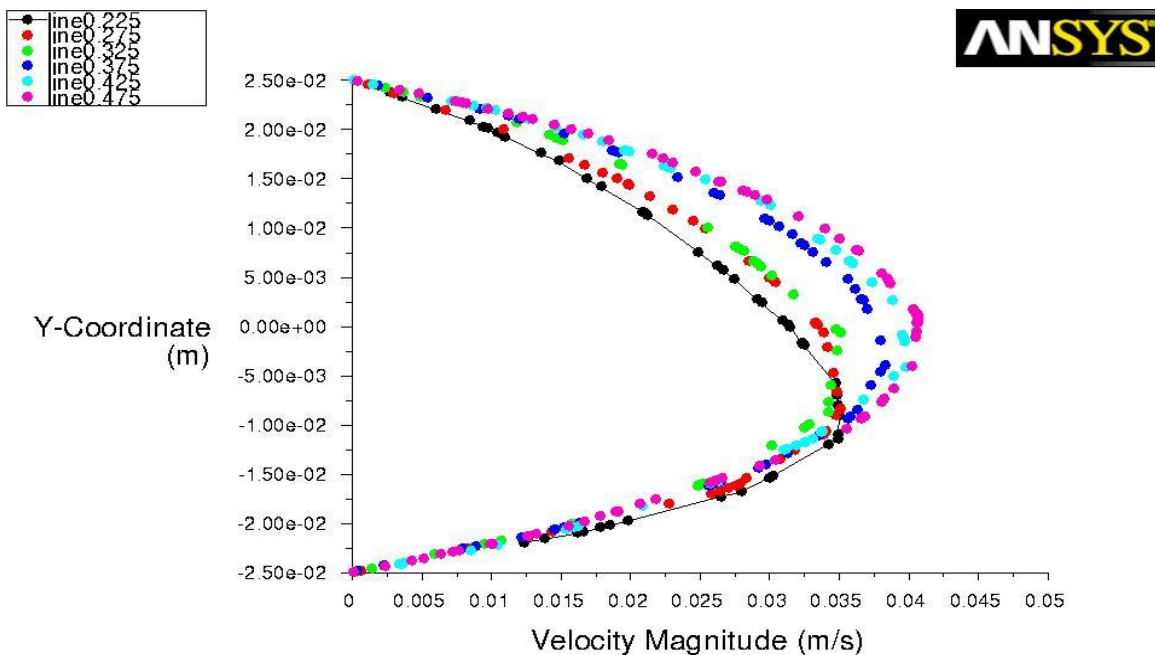


Figura 40 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 10 L/min dopo 20 s



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude (Time=3.0000e+01) Apr 17, 2013  
 ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke, transient)

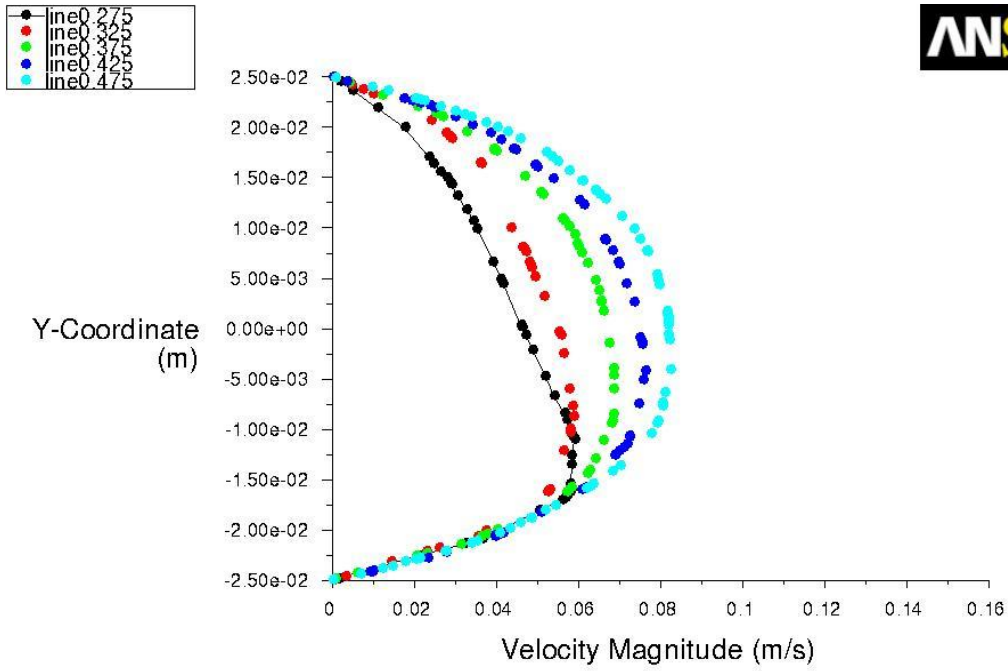
**Figura 41** Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 10 L/min dopo 30 s

Quello che si osserva è che dopo 20 secondi i profili di velocità dell'aria sulla sezione trasversale lungo tutto l'asse longitudinale della camera si sono completamente stabilizzati. Infatti, mentre dopo 10 secondi, come visibile in Figura 39, i profili non sono ben sovrapposti e regolari dopo i 20 secondi, invece, questi si presentano non solo regolari, ma anche stabilizzati (Figura 40 e in Figura 41).

Anche per portate d'aria di 20 l/min si è eseguito il transitorio dei profili di velocità ottenendo, come nel caso dei 10 l/min un tempo di stabilizzazione di circa 20 secondi. Per portate maggiori, come ad esempio di 30 L/min, già 15 secondi possono essere sufficienti per poter considerare stabili i profili di velocità.

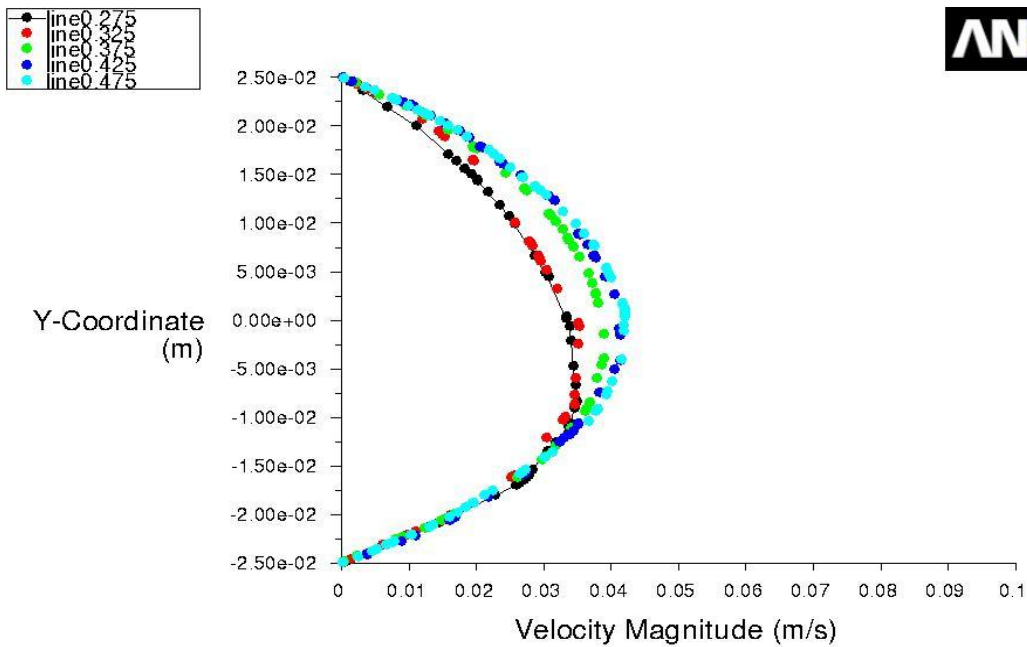
- Per un flusso d'aria di 30 L/min si ottengono i seguenti andamenti nel tempo:





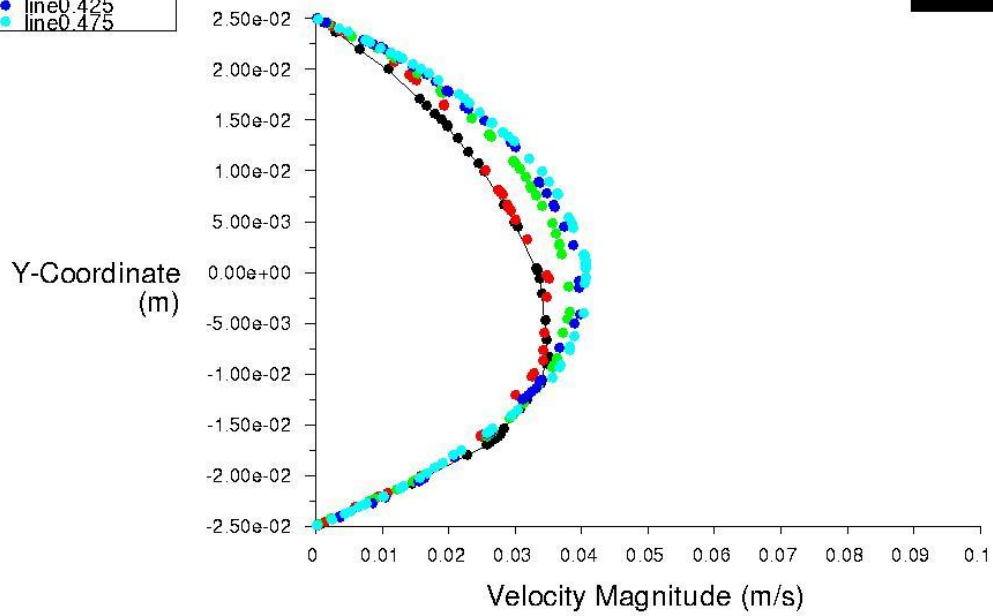
Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude (Time=7.5700e+00) May 29, 2013  
 ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke, transient)

Figura 42 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 30 L/min dopo 7.5 s



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude (Time=1.7570e+01) May 29, 2013  
 ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke, transient)

Figura 43 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 30 L/min dopo 17.5 s



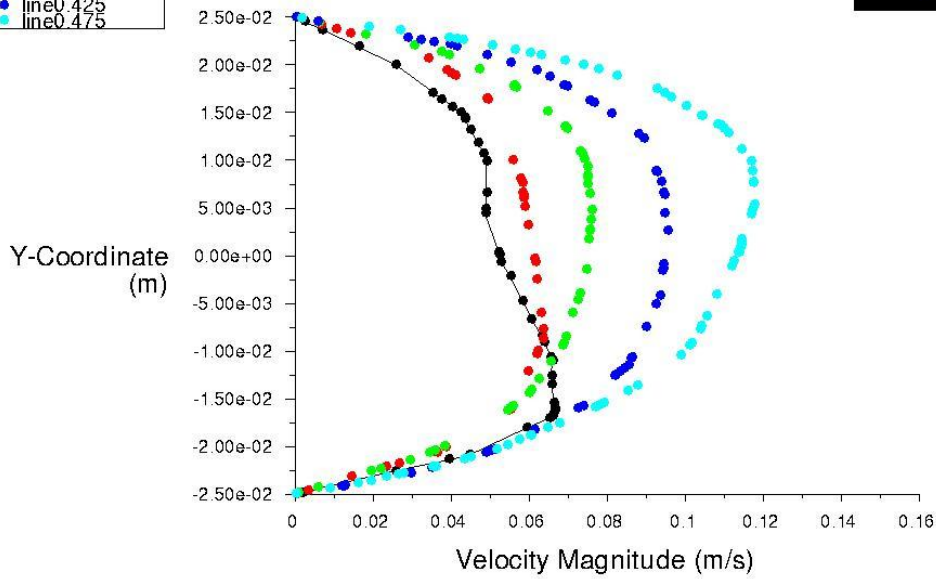
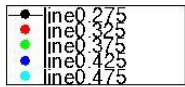
Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude (Time=2.7570e+01)

May 29, 2013

ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke, transient)

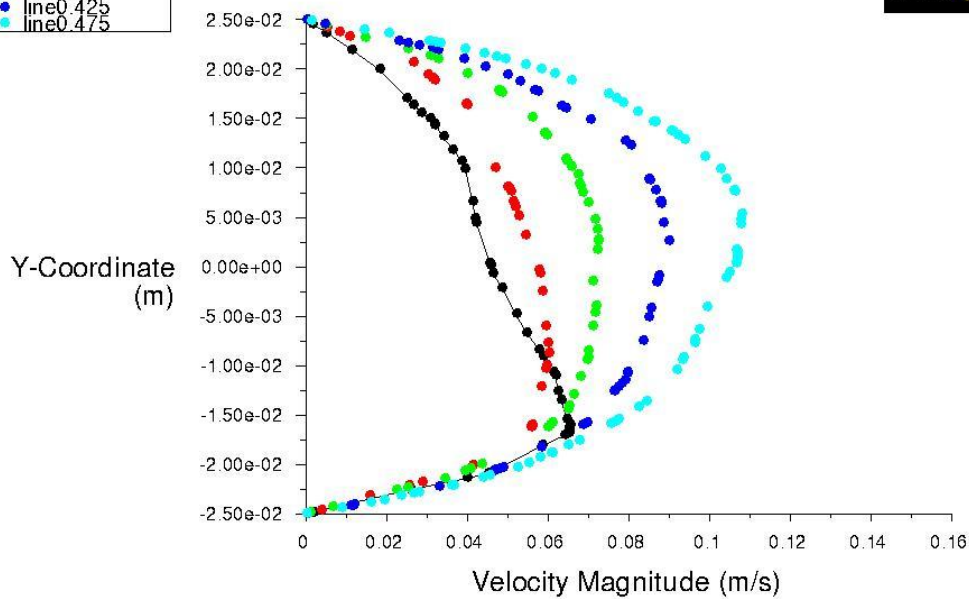
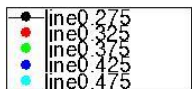
Figura 44 Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 30 L/min dopo 27.5 s

- Per un flusso d'aria di 40 L/min il tempo necessario per poter considerare i profili di aria all'interno della camera stabilizzati è ancora inferiore, bastano infatti 10 secondi affinché i profili diventino regolari.



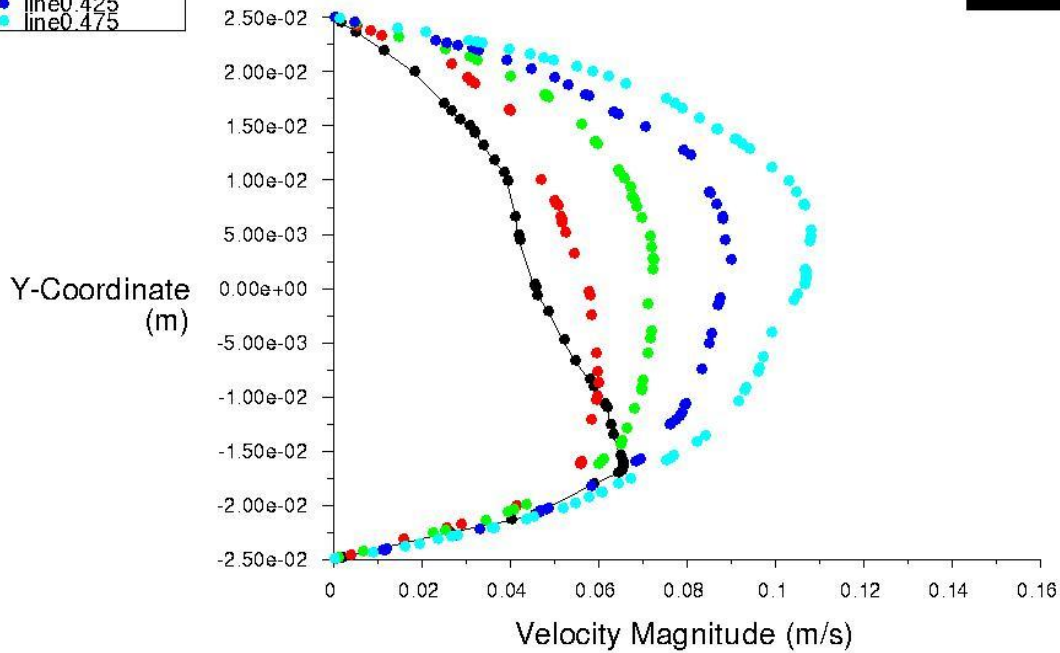
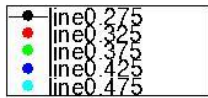
Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude (Time=5.0000e+00) May 29, 2013  
 ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke, transient)

**Figura 45** Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 40 L/min dopo 5 s



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude (Time=1.0000e+01) May 29, 2013  
 ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke, transient)

**Figura 46** Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 40 L/min dopo 10 s



Y-Coordinate vs. Velocity Magnitude (Time=1.5000e+01) Jun 24, 2013  
 ANSYS FLUENT 12.1 (3d, pbns, rke, transient)

**Figura 47** Profili di velocità dell'aria per una portata di aria flussata di 40 L/min dopo 10 s

Quello che si osserva è che i tempi richiesti per la stabilizzazione dell'aria non sono particolarmente elevati e che anzi sono piuttosto trascurabili rispetto a quelli richiesti per il raggiungimento dell'equilibrio da parte dell'ammoniaca. A livello sperimentale sarà dunque necessario inserire il flussaggio dell'aria un 10/20 secondi prima che l'ammoniaca arrivi, al di sopra del fluff, ad una concentrazione pari a quella di equilibrio.

### 5.4.2.2 Valutazione della concentrazione di odorante in uscita dalla camera.

Per valutare la concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera, da confrontare poi con i dati ottenuti dal modello e sperimentalmente, è stato necessario inserire nella simulazione, nella parte inferiore della camera “sotto”, un flusso di ammoniaca.

Si è quindi aggiunto alla simulazione il nuovo componente, oltre all'aria, selezionando tutte le proprietà desiderate.

Nella sezione "materials" oltre all'aggiunta del nuovo componente, è stato necessario tener conto anche delle proprietà della miscela. La densità della miscela aria-ammoniaca è calcolata dal simulatore in modo tale che la sua stima tenga conto del volume pesato di ogni componente.

La densità dei singoli composti è invece mantenuta costante: la densità dell'aria è pari a 1,225 (Kg/m<sup>3</sup>), mentre quella dell'ammoniaca è pari a 0,6894 (Kg/m<sup>3</sup>).

Le boundary conditions sono state modificate prestando particolare attenzione che si alimentasse in entrata alla camera ("in") solo aria e che dal fondo della camera ("sotto"), dopo aver modificato la superficie da wall a mass-flow-inlet, venisse alimentata solamente ammoniaca.

Le simulazioni sono state eseguite considerando il flusso di ammoniaca  $F_v$  (Kg/s) costante e pari al flusso diffusivo di ammoniaca attraverso il fluff in condizioni statiche. Questo flusso è così definito e calcolato:

$$F_v = Kc^S * A * (C_{eq} - C_b)$$

Dove  $Kc^S$  è il coefficiente di scambio materiale attraverso il fluff (m/s), A è l'area di passaggio ed è pari alla superficie del fluff (m<sup>2</sup>),  $C_{eq}$  è la concentrazione di equilibrio al di sotto del fluff (kg/m<sup>3</sup>) e  $C_b$  è la concentrazione di bulk al di sopra del fluff che consideriamo essere nulla (kg/m<sup>3</sup>). Il valore di  $F_v$  è pari a 9,238652E-07 kg/s.

Flussando in camera le diverse portate di aria si ottengono diversi valori di concentrazione di ammoniaca in uscita. I valori di  $C_{OUT}$  trovati sono riportati in Tabella 21 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.:**

Q (l/min)	C <sub>teorica</sub> (ppm)	C <sub>simulatore</sub> (ppm)	C <sub>OUT sperimentale</sub> (ppm)
10	7957	6467	20302
20	3978	3240	14176
30	2652	1502	11994
40	1989	1128	9275
50	1591	903	8232

Tabella 21 Risultati della concentrazione di ammoniaca in uscita dalla camera ottenuti tramite simulazione fluidodinamica

Per le diverse portate di aria i bilanci di massa valutati tramite simulatore permettono di trovare valori di concentrazioni di odorante in uscita coerenti con quelli teorici.

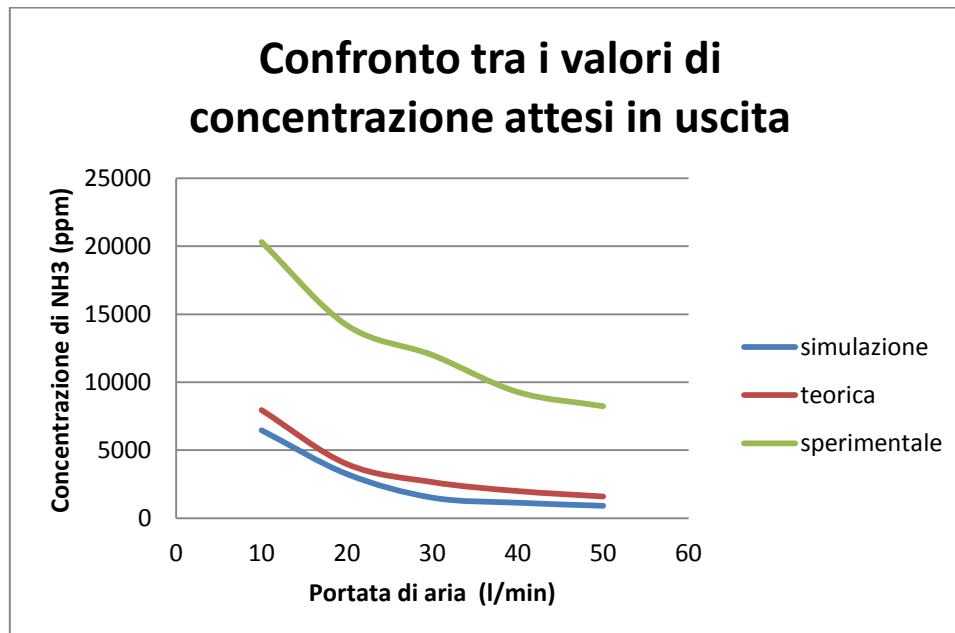


Figura 48 Confronto tra i valori di concentrazione attesi in uscita dalla camera

Come evidente in Figura 48, l'origine riferimento non è stata trovata. la concentrazione in uscita che ci si aspetta di trovare tramite simulazione fluidodinamica è inferiore a quella

ricavata sperimentalmente. Il trend dei risultati ottenuti tramite simulazione e modello teorico è pressoché identico anche per quanto riguarda il valore di concentrazione atteso in uscita. I valori di concentrazione misurati sperimentalmente pur avendo un andamento simile a quello della simulazione sono significativamente superiori.

Questo è dovuto al fatto che nella simulazione si considera il flusso di ammoniaca inserito nella parte sottostante della camera come costante e pari a  $9,238652E-07$  kg/s mentre, a partire dai dati sperimentali, si ricavano dei flussi di ammoniaca che variano al variare della portata di aria flussata e che sono riportati in Tabella 22.

In Figura 48 la differenza tra la curva teorica e quella ottenuta tramite simulatore è legata al fatto che nel modello teorico non si tiene conto delle resistenze diffusive dello strato limite fluidodinamico. Lo strato limite fluidodinamico è invece tenuto in considerazione durante la simulazione fluidodinamica con AYSYS FLUENT. Per questo motivo la concentrazione di ammoniaca attesa in uscita ottenuta tramite simulatore risulta essere leggermente inferiore a quella teorica.

Q (l/min)	F <sub>v</sub> (kg/s)
10	3,492E-6
20	5,205E-6
30	6,618E-6
40	7,869E-6
50	9,014E-6

Tabella 22 Flusso di ammoniaca attraverso il fluff valutato sperimentalmente

In Figura 49 sono riportate le diverse portate di ammoniaca attraverso il fluff che si ottengono a partire dal dato teorico e da quello sperimentale.

I valori ottenuti dalla simulazione fluidodinamica risultano inferiori in quanto, considerando la resistenza del solido come limitante, si sottostima la portata di ammoniaca passante attraverso il fluff (Figura 49).

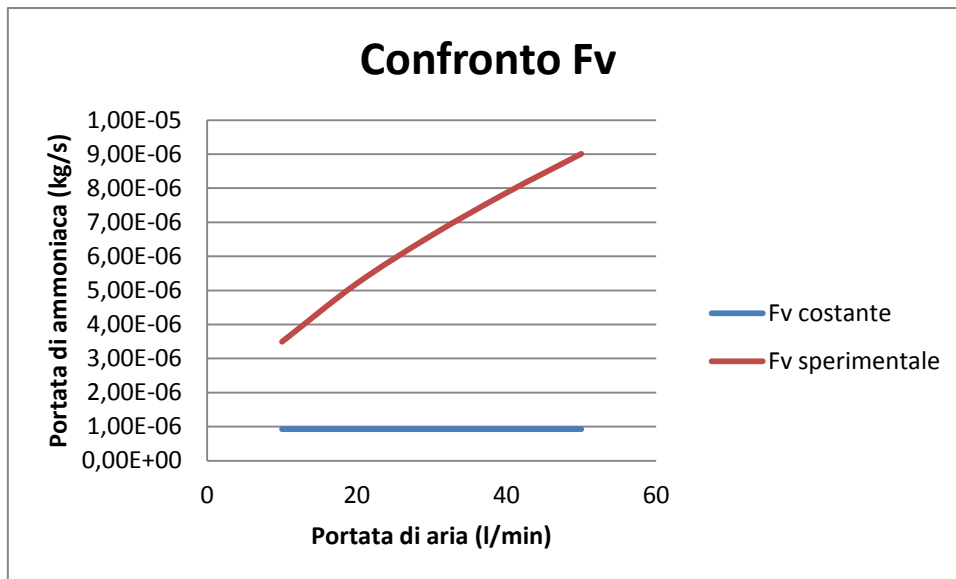
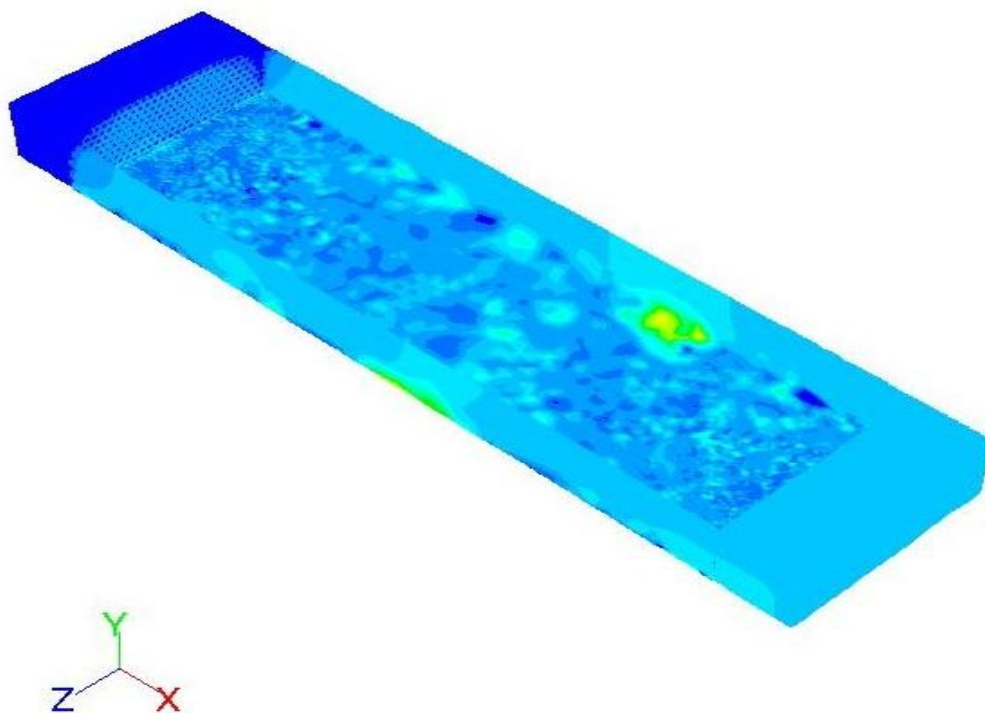


Figura 49 Confronto tra la portata di ammoniaca attraverso il solido inserita nel simulatore e quella valutata sperimentalmente





## Discussione dei risultati

Lo scopo del lavoro è quello di trovare un modello che permetta di trovare la concentrazione di odorante attesa in uscita dalla cappa al variare delle variabili che possono influenzarne l'entità in modo da riuscire a descrivere il fenomeno. Una volta noto il modello di volatilizzazione è possibile trovare il valore atteso della concentrazione in uscita, pur lavorando in diverse condizioni, senza dover ricorrere a misure sperimentali.

Il modello di volatilizzazione utilizzato tiene conto sia delle resistenze diffusive attraverso lo strato solido sia di quelle attraverso lo strato limite fluidodinamico. Per questo motivo sono stati valutati due diversi coefficienti di scambio: il coefficiente di scambio materiale per camera statica ( $Kc^S$ ), che tiene conto solamente del termine diffusivo attraverso il mezzo poroso, e il coefficiente di scambio nello strato limite fluidodinamico ( $Kc^D$ ).

Inizialmente si è valutato il range di valori di concentrazione attesi in uscita considerando i due casi limite ovvero il caso in cui il contributo limitante sia legato alla diffusione dell'odorante attraverso il fluff e il caso in cui la diffusione dell'ammoniaca attraverso il solido poroso sia istantanea e sia invece limitante la diffusione attraverso lo strato limite fluidodinamico. L'intervallo di concentrazione di ammoniaca atteso in uscita dalla cappa, al variare della portata flussata, è riportato in Tabella 23.

Q (l/min)	$C_{OUT} (Kc^S)$ ppm	$C_{OUT} (Kc^D)$ ppm
10	7957	30153
20	3978	22476
30	2652	19050
40	1989	16988
50	1591	15567

Tabella 23 Intervallo di concentrazione di ammoniaca atteso in uscita dalla camera

Una volta noto l'intervallo all'interno del quale ci si aspetta che siano compresi i valori di concentrazione di ammoniaca attesi in uscita sono state effettuate le prove sperimentali.

Per garantire che nella wind tunnel si raggiungessero delle condizioni di stazionarietà si è dovuto valutare il tempo necessario affinché tali condizioni fossero raggiunte.

Si è dunque avuta la necessità di conoscere il tempo richiesto affinché l'ammoniaca arrivasse alla concentrazione di equilibrio al di sopra del fluff e che l'aria flussata si stabilizzasse. Una volta certi di aver raggiunto queste condizioni si è iniziato a prelevare i campioni di ammoniaca flussando le diverse portate di aria.

Il tempo necessario affinché la concentrazione di ammoniaca al di sopra del fluff raggiunga la concentrazione attesa all'equilibrio è valutato osservando i risultati ottenuti nelle prove precedentemente eseguite sperimentalmente con camera statica. Il tempo di attesa è di circa 20 min. Per quanto riguarda il tempo di stabilizzazione dell'aria si è utilizzata una particolare funzione del simulatore (AYSIS Fluent) che consente di valutare il diverso sviluppo dei profili dell'aria nel tempo. Il tempo necessario affinché l'aria, all'interno della camera, possa ritenersi stabilizzata è di circa 10/20 secondi.

I risultati sperimentali sono compresi nel range di valori tabulati in Tabella 23, tuttavia si è sentita l'esigenza di ricercare un modello teorico di volatilizzazione che permettesse di tenere in conto entrambi i contributi, sia la resistenza diffusiva attraverso il fluff sia le resistenze attraverso lo strato limite fluidodinamico. Questo è stato possibile introducendo un'ulteriore equazione che permettesse di trovare la concentrazione di odorante all'interfaccia legando i due coefficienti di scambio materiale statico e dinamico.

Qui di seguito è riportata una tabella riassuntiva (Tabella 24) in cui, accanto al valore ottenuto nelle prove sperimentali è riportato il valore teorico atteso, ricavato dal modello proposto. I risultati riportati indicano un'ottima corrispondenza fra valori teorici e sperimentali dimostrando la validità del sistema di campionamento adottato.

Portata di aria flussata (l/min)	Concentrazione sperimentale (ppm)	Concentrazione teorica (ppm)
10	20302	21866
20	14176	14362
30	11994	11087
40	9275	9162
50	8232	7869

**Tabella 24** Tabella riassuntiva dei valori di concentrazione di ammoniaca attesi in uscita dalla camera

La cappa è dunque in grado di simulare correttamente l'emissione di sostanze volatili da superfici solide rispettando il modello matematico proposto.

I valori ottenuti tramite simulatore sono invece riportati in Tabella 25 in cui sono tabulati i valori di concentrazione di odorante attesi in uscita nel caso in cui si consideri come limitante il coefficiente di scambio materiale attraverso lo strato solido ( $Kc^S$ ).

I valori elencati nella seconda colonna si riferiscono ai valori teorici trovati tramite il modello di volatilizzazione adottato, mentre quelli nella terza colonna fanno riferimento ai risultati ottenuti tramite simulazione fluidodinamica.

Q (l/min)	Concentrazione teorica ( $Kc^S$ limitante) (ppm)	Concentrazione ricavata da simulatore ( $Kc^S$ limitante) (ppm)
10	7957	6467
20	3978	3240
30	2652	1502
40	1989	1128
50	1591	903

Tabella 25 Confronto tra il range di concentrazione di odorante in uscita ricavate dal modello teorico e dal simulatore

Lo scopo ultimo del lavoro è quello di trovare sia un modello che permetta di descrivere i fenomeni nella camera al variare dei parametri che più significativamente ne influenzano il comportamento (velocità del vento e temperatura) sia di trovare una correlazione che consenta di descrivere il fenomeno di dispersione della sostanza odorigena nel caso di reale emissione da sorgente areale solida.

Una volta verificato che il modello funzioni in modo corretto, nonostante le ipotesi semplificative adottate, si è generalizzata l'espressione ottenuta per il calcolo della concentrazione attesa in uscita.

I parametri che influenzano la concentrazione attesa in uscita dalla camera sono molteplici, quello che maggiormente ne condiziona il valore è la velocità dell'aria (nel caso reale la velocità del vento). Generalizzando l'espressione della concentrazione di odorante attesa in uscita dalla camera in modo da poterla esprimere come funzione della velocità dell'aria flussata si ottiene la seguente dipendenza:

$$C_{OUT} = K_1 \frac{1 + K_2 v^{0,5} + K_3 v^{0,8}}{K_4 + K_5 v^{1,5} + K_6 v^{1,8}}$$

Approssimando l'espressione della concentrazione in uscita tramite una funzione interpolante si è ottenuto:

$$C_{OUT} \sim v^{-0,63}$$

Quanto ottenuto è valido per emissione da superficie areale solida.

È interessante confrontare l'espressione ricavata per i solidi con quella che si è ottenuta, in studi precedenti presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano, nel caso di superficie liquida. Questi studi hanno dimostrato che la concentrazione attesa in uscita è pari a:

$$C_{OUT} \sim v^{-0,5}$$

È importante sottolineare che anche altri parametri, quali ad esempio la temperatura, possono avere un'influenza non trascurabile sull'emissione. Il coefficiente di diffusione, la densità, la viscosità dinamica e la concentrazione di equilibrio in fase gas, infatti, sono tutti funzione della temperatura.

# CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi svolto si inserisce nell'ambito del campionamento da sorgenti areali passive solide. Lo scopo è quello di convalidare una specifica wind tunnel, presente presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano, opportunamente costruita per questo scopo.

In letteratura sono stati avanzati molti studi e proposte per lo sviluppo di metodologie e strumentazione specifica per ottenere campioni rappresentativi da questa tipologia di sorgente. Tuttavia, ad oggi, non si è ancora giunti alla definizione di una metodologia universalmente accettata per il prelievo di campioni da superfici solide e per la correlazione delle condizioni di campionamento alle condizioni emissive reali.

Il presente lavoro di tesi si colloca proprio nell'ambito del campionamento, in particolar modo per quanto riguarda il campionamento da sorgenti areali passive solide.

Una volta scelto l'odorante da utilizzare per la sperimentazione per poter garantire il corretto funzionamento della cappa è stato verificato che i profili dell'aria, nel corpo della cappa, fossero il più possibile regolari e che il range di velocità raggiunto fosse coerente con i valori forniti in letteratura.

Per poter verificare il corretto funzionamento della cappa si è utilizzato un simulatore fluidodinamico, "AYSIS FLUENT". Dopo aver riprodotto con misure reali la camera, servendosi del software "Gambit", si sono impostate le condizioni fluidodinamiche nel simulatore ottenendo profili regolari e velocità coerenti con quelle attese.

La parte di simulazione fluidodinamica si è rivelata molto utile perché ha consentito non solo di valutare la regolarità dei profili di velocità dell'aria all'interno della cappa, permettendone la convalida, ma anche di trovare i tempi necessari affinché i profili di velocità si potessero considerare stabilizzati.

Prima di analizzare il funzionamento della camera dinamica, ovvero inserendo il flussaggio dell'aria, i primi studi e le prime prove sono state eseguite considerando la camera in condizioni statiche, cioè senza flussaggio dell'aria e isolandola quanto più possibile dall'ambiente esterno. Queste prime prove hanno permesso di valutare il coefficiente di scambio materiale attraverso il mezzo poroso. Al fine di validare la consistenza del valore di  $Kc^S$  trovato, sono state ripetute le prove di buona parte dei valori rappresentativi della curva

di volatilizzazione dell'ammoniaca attraverso il fluff. Come ulteriore garanzia si sono eseguite le medesime misure modificando la concentrazione della soluzione di ammoniaca caricata al di sotto del fluff. Le medesime prove sono poi state eseguite raddoppiando lo spessore del fluff, in questo caso la dinamica di attraversamento del fluff solido, da parte dell'odorante, risulta rallentata. Dopo aver trovato i valori sperimentali è stato necessario trovare delle correlazioni teoriche che permettessero di calcolarne il valore e di confrontarlo con il dato sperimentale. La correlazione utilizzata si basa sulla valutazione del numero di Sherwood per lastre piane che, nel caso di diffusione stazionaria, senza movimenti convettivi e senza reazione è considerato unitario. A questo punto è stato possibile ricavare il coefficiente di scambio materiale teorico definito come rapporto tra il coefficiente di diffusione dell'ammoniaca in aria e la lunghezza caratteristica.

Successivamente si è presa in considerazione la cappa in condizioni dinamiche, ovvero inserendo il flussaggio dell'aria ed è stato necessario calcolare un coefficiente di scambio materiale aggiuntivo che tenesse conto delle resistenze diffusive attraverso lo strato limite fluidodinamico. Anche in questo caso si è sfruttato il numero di Sherwood che, per le condizioni di camera dinamica, è definito come somma di tre termini che tengono conto del contributo dello strato limite fluidodinamico, del contributo turbolento e del contributo diffusivo.

Per valutare la concentrazione di ammoniaca attesa in uscita dalla cappa è stato necessario cercare un modello teorico che permettesse di legare le condizioni di lavoro in cui opera la camera (velocità del vento, concentrazione di odorante, temperatura, ecc...) alla concentrazione di odorante misurata in uscita da essa.

Il materiale solido utilizzato per le prove sperimentale è un fluff poroso, permeabile, inodore, con elevato grado di vuoto e inerte nei confronti dell'odorante utilizzato (ammoniaca).

Le equazioni utilizzate per la descrizione del fenomeno tengono conto delle caratteristiche fisiche, chimiche e geometriche dell'apparato sperimentale e ne garantiscono la corretta descrizione. Confrontando i valori ottenuti sperimentalmente con quelli ricavati dal modello si è osservato che il modello costruito è in grado di prevedere con buona approssimazione i risultati sperimentali.

Il lavoro svolto, pur non essendo esaustivo, è un buon punto di partenza per lo studio delle emissioni odorigene da sorgenti areali solide. Esso, infatti, permette di trovare

un'espressione in grado di correlare la concentrazione attesa in uscita dall'apparecchiatura di campionamento con uno dei parametri caratteristici (la velocità del vento) che più significativamente influenza l'emissione e la concentrazione del composto odorigeno.

In futuro, occorrerà approfondire il lavoro svolto con ulteriori prove sperimentali utilizzando altri corpi solidi di riempimento come ad esempio palline di vetro e adattando il modello utilizzato alla diversa geometria del solido.



# BIBLIOGRAFIA

- Bekku Y.; Koizumi H.; Oikawa T.; Iwaki H. (1997). Examination of four methods for measuring soil respiration. *Applied Soil Ecology* 5, 247-254.
- Bliss P.J.; Schultz T.J.; Senger T.; Kaye R.B. (1996). Odour measurement. Factors affecting olfactometry panel measurement. *Water Science and Technology* 34, 549-556.
- Bockreis A.; Steinberg I. (2005). Measurement of odour with focus on sampling techniques. *Waste Management* 25, 859-863
- Bokowa A.H. ; Liu H. (2008). Techniques for Odour Sampling of Area and Fugitive Sources. York University 2395 Speakman Drive, Ontario.
- Bockreis A.; Steinberg I. (2005). Measurement of odour with focus on sampling techniques. *Waste Management* 25, 859-863.
- Cain W.S. (1980). The case against threshold measurement of environmental odours. *JAPCA Journal of Air Waste Management* 30, 1295-1296.
- Cain W.S.; Stevens J.C.; Nickou C.M.; Giles A.; Johnston I.; Garcia-Medina M.R. (1995). Life-span development of odour identification, learning, and olfactory sensitivity. *Perception* 24, 1457-1472.
- Capelli L.; Sironi S.; Del Rosso R.; Centola P. (2009). Design and validation of wind tunnel system for odour sampling on liquid area sources. *Water Science and Technology* 59, 1611-1620.
- Capelli L.; Sironi S.; Del Rosso R. (2012). Odour Sampling: techniques and strategies for the estimation of odour emissions rates from different sources type. *Sensors* 13, 938-955.
- Cheremisinoff P.N. (1988). *Industrial Odour Control*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford.
- Clark J.F.; Schlosser P.; Wanninkhof R.; Simpson H.J.; Schuster W.S.F.; Ho D.T. (1995). Gas transfer velocities for SF<sub>6</sub> and He in a small pond at low wind speeds. *Geophysical Research Letters* 22, 93-96.
- Conen F.; Smith K. (1998). A re-examination of closed flux chamber methods for the measurement of trace gas emissions from soils to the atmosphere. *European Journal of Soil Science* 49, 701-707.
- Crusius J.; Wanninkhof R. (2003). Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology and Oceanography* 48, 1010-1017.

- Davoli E.; Gangai M.L.; Morselli L.; Tonelli D. (2003). Characterization of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* 51, 357-368.
- Dente M.; Ranzi E. (2003). *Principi di ingegneria chimica*. Città studi edizioni, Milano.
- Denmead O.T.; Leuning R.; Jamie I.; Griffith D.W.T.; (2000). Nitrous oxide emissions from grazed pastures: measurements at different scales. *Chemosphere – Global Change Science* 2 (3–4), 301–312.
- Dufee R.A.; Cha S.S. (1980) Consideration of physical factors in dynamic olfactometry. *JAPCA Journal of Air Waste Management* 30, 1294-1295.
- EN 13725:2003. (2007) Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry; Comité Européen de Normalisation: Brussels, Belgium.
- Environmental Protection Agency, Environmental Protection Agency Ed. (2001). *Odour Impacts and Odour Emission Control Measures for Intensive Agriculture*. R&D Report Series No. 14, Odour Net UK, Bath, UK.
- Farrel J.A.; Murlis J.; Long X.; Li W.; Cardè R.T. (2002). Filament-based atmospheric dispersion model to achieve short time-scale structure of odour plumes. *Environmental Fluid Mechanics* 2, 143-169.
- Firestein S. (2001). How the olfactory system makes sense of scents. *Nature* 413, 211-218.
- Fortier I.; Ferraris J.; Mergler D. (1991). Measurement precision of an olfactory perception threshold test for use in field studies. *American Journal of Industrial Medicine* 20, 495-504.
- Frechen F.B. (1988). Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany. *Water Science and Technology* 30, 35-46.
- Frechen F.B.; Frey M.; Wett M.; Loser C. (2004). Aerodynamic performance of a low-speed wind tunnel. *Water Science and Technology* 50, 57-64.
- Galvin G.; Lowe S.; Smith R.J. (2004). The validation of a simple Gaussian dispersion model for determining odour emission rates from area sources. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 12, 545-558.
- Gao F.; Yates S. (1998a). Laboratory study of closed and dynamic flux chambers: experimental results and implications for field application. *J. Geophysical Research* 103 (D20), 26115-26125.
- Gillis A.; Miller D.R. (2000). Some potential errors in the measurements of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber. *Science Total Environment* 260, 181-189.

- Gostelow P.; Longhurst P.; Parsons S.; Stuetz R. (2003) Sampling for measurement of odours. IWA Scientific and Technical report No. 17; IWA Publishing: London, UK.
- Griep M.I.; Mets T.F.; Vercruyse A.; Cromphout I.; Ponjaert I.; Toft J.; Massart D.L. (1995). Food odour thresholds in relation to age, nutritional and health status. *Archives of Gerontology and Geriatrics* 50A, B407-B414.
- Griep M.I.; Mets T.F.; Vogelaere P.; Laska M.; Massart D.L. (1997). Odour perception in relation to age, general health, anthropometry and dental state. *Archives of Gerontology and Geriatrics* 25, 263-275.
- Gustin M.; Lindberg S. (2000). Assessing the contribution of natural sources to the global mercury cycle: the importance of intercomparing dynamic flux measurements. *Fresen. J. Analytical Chemistry* 366, 417-422.
- Hanna S.R.; Egan B.A.; Purdum J.; Wagler J. (2010). Evaluation of the ADMS, AERMOD, and ISC3 dispersion models with the OPTEX, Duke Forest, Kincaid, Indianapolis and Lovett field datasets. *International Journal of Environment and Pollution* 16, 301-314.
- Hansen M.J.; Adamsen A.P.S.; Feilberg A.; Jonassen K.E.N. (2011). Stability of Odorants from Pig Production in Sampling Bags for Olfactometry. *Journal of Environment and Pollution Qual.* 40, 1096-1102.
- Hudson N.; Ayoko G.A. (2008a). Odour sampling 1. Physical chemistry considerations. *Bioresource Technology* 99, 3982-3992.
- Hudson N. ; Ayoko G.A. (2008b). Odour sampling. 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices: A review. *Bioresource Technology.* 99, 3993-4007.
- Jiang J.K.; Bliss P.J. ; Schulz T.J. (1995). The Development of a Sampling System for Determining Odor Emission Rates from Area Surfaces: Part II. Mathematical Model. *Journal of Air and Waste Management Assoc.* 45, 989-994.
- Jiang K.; Kaye R. (1996). Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOCs from areal sources. *Water Science and Technology* 34, 583-589.
- Kim K.H.; Kim M.Y.; Kim J. (2005). Application of micrometeorological approaches to measure methane exchange in a dry paddy field in the western coast of Korea. *Chemosphere* 59, 1613–1624.
- Kono H.; Ito S. (1990). A micro-scale dispersion model for motor vehicle exhaust gas in urban areas – OMG volume-source model. *Atmospheric Environment. B-Urb.* 24, 243-251.

- Koziel J.A.; Spinhirne J.P.; Lloyd J.D.; Parker D.B.; Wright D.W.; Kuhrt F.W. (2005) Evaluation of sample recovery of malodorous livestock ascs from air sampling bags, solid-phase microextraction fibers, Tenax TA sorbent tubes, and sampling canisters. *Journal of Air and Waste Management Association* 55, 1147-1157.
- Laska M.; Hudson R. (1991). A comparison of the detection threshold of odour mixtures and their components. *Chemical Senses* 16, 651-662.
- Leonardos G. (1980). Selection of panelists. *JAPCA Journal of Air and Waste Managment* 30, 1297.
- Leyris C.; Guillot G.M.; Fanlo J.L.; Pourtier L.; (2005). Comparison and development of dynamic flux chambers to determinate odorous compound emission rates from area sources. *Chemosphere* 59, 415-421.
- Loubet B.; Cellier P.; Flura D.; Générumont S. (1999). An evaluation of a wind tunnel technique for estimating ammonia volatilization from land: part 1. Analisis and improvement of accuracy. *Journal of Agricultural Engineering Research* 72, 71-81.
- Magliulo V.; Alterio G.; Peressotti A.; (2004). Experimental and numerical test of the micrometeorological mass difference technique for the measurement of trace gas emissions from small plots. *Environmental Science and Technology* 38, 2693–2700.
- Mochalski P.; Wzorek B.; Sliwka I.; Amann A. (2009). Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis. *Journal Chromatography B* 877, 189-196.
- Parsci G.; Sivret E.C.; Wang X.; Stuetz R.M. (2012). *Odour: Characterisation and Transformation*. UNSW Water Research Centre, School of Civil and Environmental Engineering, The University of New South Wales, Sydney, NSW, 2052.
- Parker D.B.; Perschbacher-Buser Z.L.; Cole N.A.; Koziel J.A. (2010). Recovery of Agricultural Odors and Odorous Compounds from Polyvinyl Fluoride Film Bags. *Sensors*, 10, 8536-8552.
- Patterson M.Q.; Stevens J.C.; Cain W.S.; Cometto-Muniz J.E. (1993). Detection thresholds for an olfactory mixture and its three constituent compounds. *Chemical Senses* 18, 723-734.
- Perry R.H. ; Green D.W. (2007). *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill.
- Picxof S.P.; Masemore S.S.; Lewis-Bevan W.; Ringler E.S.; Harris D.B. (1996). Field Assessment of a New Method for Estimating Emission Rates from Volume Sources Using Open-Path FTIR Spectroscopy. *Journal of Air and Waste Management Assoc.* 46, 159-171.
- Reid R.C.; Prausnitz J.M.; Sherwood T.K. (1977). *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill.

- Rota R.; Nano G. (2007). *Introduzione all'affidabilità e sicurezza nell'industria di processo*. Pitagora editrice, Bologna.
- Ryden J.; Lockyer D. (1985). Evaluation of a system of wind tunnels for field studies of ammonia loss from grassland through volatilization. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 36, 781-788.
- Sironi S.; Capelli L.; Centola P.; Del Rosso R.; Pierucci S. (2010). Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modeling and social participation. *Atmospheric Environment* 36, 835-846.
- Smith R.J. (1995). A gaussian model for estimating odour emissions from area sources. *Mathematical and Computer Modelling* 21, 23-29.
- Smith R.; Watts P. (1994). Determination of odour emission rates from cattle feedlots: Part 2, Evaluation of two wind tunnel of different size. *Journal of Agricultural and Engineering Research* 58, 231-240.
- Sohn J.H., Smith R.J., Hudson N.A., Choi H.L. (2005). Gas Sampling Efficiencies and Aerodynamic Characteristics of a Laboratory Wind Tunnel for Odour Measurement. *Bios Engineer* 92(1), 37-46.
- Stockinger J. (2004). Messunsicherheiten bei der Olfaktometrie (Measurement inaccuracy using olfactometry). In: *Verein zur Förderung des Instituts WAR (Hrsg.): 71. Darmstädter Seminar – Abfalltechnik – Geruch: Messung – Wirkung – Minderung, Schriftenreihe WAR Bd. 157, Darmstadt (DE), S. 51 - 63, ISBN 3-932518-53-5.*
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure). VDI 3880. *Olfactometry – Static Sampling*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2011.
- Wang L.; Parker D.B.; Parnell C.B.; Lacey R.E.; Shaw B.W. (2006). Comparison of CALPUFF and ISCST3 models for predicting downwind odour and source emission rates. *Atmospheric Environment* 40, 4663-4669.
- Wanninkhof R.; Ledwell J.; Broecker W. (1985). Gas exchange-wind speed relation measured with sulphur hexafluoride on a lake. *Science* 227, 1224-1226.
- Wilson G.E.; Huang Y.C.; Schroepfer W. (1980). Atmospheric sublayer transport and odour control. *Journal of the Environmental Engineering Division* 106, 389-401.
- Zhang Y.; Haghghat F. (1997). The impact of surface air movement on material emissions. *Building and Environmental* 32, 551-556.

