POLITECNICO DI MILANO
Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica
Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

STUDIO DEL TRASFERIMENTO DI MATERIA DA SORGENTI AERATE IN WIND TUNNEL

Relatore: Prof.ssa Selena Sironi

Correlatore: Ing. Marzio Invernizzi

Tesi di laurea di:

Elisa Teramo

Matricola 864893

Anno accademico 2017/2018

Sintesi

Questo lavoro di tesi si è concentrato sullo studio dell'emissione di composti organici volatili da vasche aerate, sistemi largamente diffusi e utilizzati per il trattamento di acque reflue municipali e industriali. Si è indagata la dipendenza della concentrazione in fase gassosa dalla velocità dell'aria in superficie e dalla portata di aria diffusa all'interno del corpo liquido per due diversi soluti, acetone e butanolo. Il campionamento è stato effettuato tramite Wind Tunnel. I campioni prelevati sono stati analizzati analiticamente con tecnica gas cromatografica e i risultati ottenuti sono stati confrontati con curve teoriche calcolate sulla base di un modello appositamente sviluppato. I risultati sperimentali hanno confermato che la concentrazione di soluto in fase gassosa decresce all'aumentare della velocità dell'aria all'interno della Wind Tunnel, per effetto di diluizione, mentre l'aumento della portata di aria insufflata attraverso i gorgogliatori causa una concentrazione e un'emissione maggiori di soluto in atmosfera. La bontà di tale modello sembra confermata dal fatto che le curve sperimentali di concentrazione del soluto in fase gassosa, rappresentate in funzione della velocità dell'aria nella Wind Tunnel, presentano una buona aderenza alle linee teoriche.

Indice dei contenuti

1 INTRODUZIONE 25

2 STATO DELL'ARTE 27

2.1 Normativa in materia di odore 28

2.2 Caratterizzazione dell'odore 29

2.2.1 GC-MS 29

2.2.2 Olfattometria dinamica 30

2.3 Valutazione del flusso di odore 31

2.4 Sorgenti areali di odore 34

2.4.1 Metodi micrometeorologici 34

2.4.2 Metodi a cappa 36

2.5 Odore da bacini aerati 51

2.5.1 Meccanismi di emissione di odore 54

2.6 Modelli per la stima delle emissioni di odore 67

2.6.1 Modello EPA 68

2.6.2 Modello ASCE 72

2.6.3 Modello Two-Zone 74

3 MATERIALI E METODI 80

3.1 Scopo delle prove 80

3.2 Strumentazione 80

3.2.1 Vasca con diffusori d'aria 83

3.2.2 Wind Tunnel 81

3.2.3 Gascromatografo 83

3.2.4 Strumentazione ausiliaria 86

3.3 Composti 89
3.3.1 Scelta dei composti 90
3.3.2 Acetone 92
3.3.3 Butanolo 94
3.4 Prove preliminari 97
3.4.1 Rette di calibrazione dei composti 97
3.5 Svolgimento delle prove 101
3.6 Descrizione del modello teorico utilizzato 104
4 RISULTATI 113
4.1 Prove con composti in soluzione 126
4.1.1 Prova con acetone 114
4.1.2 Prova con butanolo 119
4.1.3 Discussione dei risultati 124
5 CONCLUSIONI 126
6 APPENDICE 128
7 BIBLIOGRAFIA 134

Indice delle figure

Figura 2-1 Cappa statica posta su un biofiltro 37

Figura 2-2 Schema di campionamento da sorgente areale attiva (Bollettino ufficiale Regione Lombardia 2012) 37

Figura 2-3 Flux Chamber 40

Figura 2-4 Schema di funzionamento di una flux chamber 40

Figura 2-5 Schema di funzionamento di una cappa per il campionamento da superfici areali passive 42

Figura 2-6 Esempio di vista tridimensionale della Wind Tunnel (DGR IX-3018, 2012) 43

Figura 2-7 La Wind Tunnel di Ryden (Ryden and Lockyer 1985) 45

Figura 2-8 Schema della Wind Tunnel di Ryden (Ryden and Lockyer 1985) 46

Figura 2-9 La Wind Tunnel di dimensioni minori di Smith (Smith and Watts 1994) 46

Figura 2-10 La Wind Tunnel di dimensioni maggiori di Smith (Smith and Watts 1994) 47

Figura 2-11 La Wind Tunnel di Bliss (Jiang, Bliss, and Schulz 1995) 48

Figura 2-12 La Wind Tunnel di Parker (David B Parker et al. 2008) 48

Figura 2-13 Schema dei punti di prelievo nella Wind Tunnel per lo studio di Capelli et al. (2009) 50

Figura 2-14 La Wind Tunnel del Laboratorio Olfattometrico 50

Figura 2-15 Schema di funzionamento di una vasca di aerazione con insufflamento di aria dal fondo. 51

Figura 2-16 Diverse fonti di emissione di voc in un impianto di trattamento acque reflue 53

Figura 2-17 Descrizione del processo di trasferimento di massa all'interfaccia gas-liquido (Meri et al. 2012) 55

Figura 2-18 Classificazione di composti selezionati in base alla costante di Henry adimensionale (D. B. Parker et al. 2010).....57

Figura 2-19 Schema di trasferimento di materia nel modello a due film per tre diverse tipologie di composti. Molecola A (gas-film controlled), molecola C (liquid-phase controlled) e molecola B (gas and liquid-film controlled) 58

Figura 2-20 Coefficienti di correlazione di Pearson (R) e p-value tra temperatura della flux chamber e flussi di emissione di RSC. 59

Figura 2-21 Area interfacciale specifica in funzione della velocità superficiale del gas. Le curve si riferiscono a colonne a bolle sperimentali di diverso diametro a) dt=0.102 m; b) dt=0.29 m; c) dt=0.14 m; d) dt= 0.1 m; – – – piatto poroso; — piatto forato (Ullmann 1998) 63

Figura 2-22 Variazione della dimensione delle bolle al variare del regime di flusso (Ullmann 1998) 64

Figura 2-23 Velocità di risalita delle bolle per il sistema acqua-aria (Ullmann 1998) 64

Figura 2-24 Fattori alfa sperimentali e predetti a diverse concentrazioni di tensioattivo. Il fattore alfa è il rapporto tra il coefficiente di trasferimento di massa volumetrico nelle acque reflue e quello in acqua pulita (J. Chern, Chou, and Shang 2001). 65

Figura 2-25 I tassi di emissione calcolati di sette VOC nei bacini di sedimentazione primaria dell'impianto di trattamento delle acque reflue (Yang et al. 2012). 66

Figura 2-26 I tassi di emissione di VOC calcolati per il processo a fanghi attivi (Yang et al. 2012).....67

Figura 2-27 Le due zone di trasferimento di massa secondo il modello Two-zone (J. M. Chern and Yu 1995) 75

Figura 2-28 Bilancio di massa di un VOC in un sistema ad aerazione diffusa (J. M. Chern and Yu 1995).....76

Figura 2-29 Andamento teorico e sperimentale della concentrazione adimensionale di tetracloroetilene (J. M. Chern and Yu 1999)..... 79

Figura 3-3 Schema della Wind Tunnel utilizzata.....82

Figura 3-1 La vasca con sistema di aerazione tramite diffusori utilizzata 83

Figura 3-2 Il diffusore di aria utilizzato.....84

Figura 3-4 Il gascromatografo utilizzato 85

Figura 3-5 Esempio di cromatogramma.....85

Figura 3-6 Secondo rotametro utilizzato. Campo di applicabilità nominale tra 9 NL/h e 102 NL/h. Sensibilità 1 NL/h.....86

Figura 3-7 Primo rotametro utilizzato. Campo di applicabilità nominale tra 0.5 Nm^3/h e 4.25 Nm3/h. Sensibilità 0.25 Nm^3/h 86

Figura 3-8 Controllore di flusso di massa digitale utilizzato 87

Figura 3-9 Bag olfattometrico utilizzato. Volume 3 L 88

Figura 3-10 Pompa a depressione utilizzata 88

Figura 3-11 Siringa per gascromatografo. Sensibilità 10 µL. Portata 0.5 mL. 89

Figura 3-12 Flusso emissivo di idrocarburi lineari con lunghezza di catena compresa tra 1 e 16 atomi di carbonio in condizioni di vento e calma di vento 91

Figura 3-13 Retta di calibrazione del butanolo 99

Figura 3-14 Retta di calibrazione dell'acetone 101

Figura 3-15 Apparato sperimentale (1) 102

Figura 3-16 Apparato sperimentale (2) 102

Figura 3-17 Prelievo del campione.....103

Figura 3-18 Prelievo del campione statico 104

Figura 3-19 Rappresentazione schematica del moto della bolla di gas all'interno della vasca 106

Figura 3-20 Andamento della velocità di risalita in funzione dell'altezza della vasca 109

Figura 3-21 Andamento della concentrazione all'interfaccia tra la bolla e la soluzione acquosa..... 110

Figura 4-1 Concentrazione di acetone uscente con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h 114

Figura 4-2 ER di acetone con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h 114

Figura 4-3 Concentrazione di acetone uscente con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h 115

Figura 4-4 ER di acetone con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h 115

Figura 4-5 Concentrazione di acetone uscente con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h 116

Figura 4-6 ER di acetone con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h.....116

Figura 4-7 Confronto tra concentrazioni sperimentali di acetone a diverse portate di aria dai diffusori 117

Figura 4-8 Confronto tra concentrazioni sperimentali di acetone a diverse portate di aria dai diffusori 117

Figura 4-9 Confronto tra ER sperimentali di acetone a diverse portate di aria dai diffusori..... 118

Figura 4-10 Confronto tra andamento teorico del ER di acetone a diverse portate di aria dai diffusori 118

Figura 4-11 Concentrazione di butanolo uscente con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h 119

Figura 4-12 ER di butanolo con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h 119

Figura 4-13 Concentrazione di butanolo uscente con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h 120

Figura 4-14 ER di butanolo con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h 120

Figura 4-15 concentrazione di butanolo uscente con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h 121

Figura 4-16 ER di butanolo con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h.....121

Figura 4-17 Confronto tra concentrazioni sperimentali di butanolo a diverse portate di aria dai diffusori 122

Figura 4-18 Confronto tra andamento teorico della concentrazione di acetone a diverse portate di aria dai diffusori 122

Figura 4-19 Confronto tra ER sperimentali di butanolo a diverse portate di aria dai diffusori 123

Figura 4-20 Confronto tra andamento teorico del ER di acetone a diverse portate di aria dai diffusori 123

Wind tunnel measurements of VOC emissions from aerated liquid surfaces

Abstract

This work focuses on the study of the emission of volatile organic compounds from aerated tanks, widely used systems for municipal and industrial wastewater treatment. The dependence of the concentration in the gaseous phase from the speed of the air on the surface and from the flow of air diffused inside the liquid body was investigated for two different solutes, acetone and butanol. The sampling was carried out with a Wind Tunnel system. The samples were analyzed analytically with gas chromatographic technique and the results obtained were compared with theoretical curves calculated on the basis of a specially developed model. Experimental results have confirmed that the gas solute concentration decreases as the air velocity inside the Wind Tunnel increases, due to dilution, while the increase in air flow through the diffusers causes greater concentrations and emissions of solute in the atmosphere. The validity of this model seems confirmed by the fact that the experimental concentration curves have a good adherence to the theoretical lines.

Introduction

The activated sludge process is commonly used for the treatment of municipal and industrial wastewater. In this process, microorganisms oxidize organic matter to reduce the concentration of odour releasing substances such as hydrogen sulphide and various organic compound (Hwang et al. 1995, Frechen 2004, Koh and Shaw 2017). The effective operation of the process requires the supply of dissolved oxygen to support the microbial oxidation processes that occur in the liquid phase. A common way to aerate water via diffused air: in these systems, air is pumped through diffusers (porous ceramics, cloth or plastics) to generate small bubbles (Rosso, Larson, and Stenstrom 2008). While oxygen is transferred from air to wastewater, VOCs are stripped from wastewater to air causing odour problems (Chern and Yu 1999, Gostelow, Parsons, and Stuetz 2001, Carrera-Chapela et al. 2014).

VOC emission from diffused aeration systems has already been studied. A VOC mass-transfer models, based on the American Society of Civil Engineers (ASCE) oxygen mass-transfer model, was first developed by Matter-Muller et al.(1981) and then modified by Roberts et al. (1984) and widely used to estimate the VOC emission rates from diffused aeration

systems. A two zone VOC mass-transfer model was developed by Chern and Yu (1995).

This paper focuses on the aeration tank and tries to find the main parameters' influence on the VOC emission. Experiments were conducted under bubble aeration with the use of a Wind Tunnel. Experimental data, e.g. compounds concentrations in the gas phase and compound emission rates, were compared with the values predicted by a mass transfer model. This model was developed for the aerated tank emissions in a Wind Tunnel and it takes into consideration the main mass transfer mechanisms from this kind of source.

Prediction of solute emission by the theoretical model

For the calculation of the theoretical curves a model was developed that includes the main mechanisms of mass transfer between the aerated tank and the gaseous phase inside the Wind Tunnel starting from existing models for quiescent surfaces (Lucernoni et al. 2017). The VOC emission models for diffused aeration, ASCE and Two-zone model (J. M. Chern and Yu 1999, J.M. Chern and Yu 1995), were used to evaluate the emission contribution resulting from the aeration. The basis for calculating the output concentration is the writing of the mass balance on the system, with the hypothesis of stationary conditions considering the Wind Tunnel as reference volume (Figure 1).

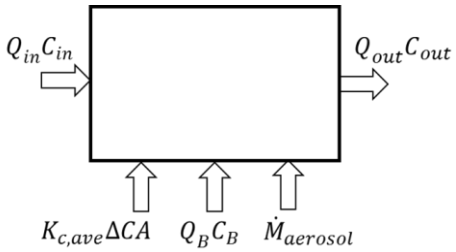


Figure 1 VOC material balance in the Wind Tunnel

The steady-state mass balance of the solute in the aerated tank is:

$$Q_{out}C_{out} = Q_{in}C_{in} + K_{c,ave}(C_i - C_{bulk})A + Q_BC_B + \dot{M}_{aerosol} \quad (1)$$

Where Q_{out} is the outlet airflow rate [m^3/s], C_{out} and C_{in} the solute concentration in the outlet and inlet airflow respectively [kg/m^3], Q_{in} the inlet airflow rate through the Wind Tunnel [m^3/s], $K_{c,ave}$ the convective mass transfer coefficient [m/s], C_i the solute gas concentration at the gas-liquid interface [kg/m^3], C_{bulk} is the emitted compound concentration in the bulk of the gas phase inside the hood, equal to half of the output concentration (Lucernoni et al. 2017), A the Wind Tunnel base area [m^2], Q_B the diffused airflow rate [m^3/s], C_B the solute concentration in the bubble phase [kg/m^3] and $\dot{M}_{aerosol}$ is aerosol evaporation contribution [kg/s].

Considering a homogeneous gas phase inside the Wind Tunnel, the outlet solute concentration is:

$$C_{out} = \frac{K_{c,ave}C_iA + Q_BC_B + \dot{M}_{aerosol}}{\left(Q_{out} + \frac{K_{c,ave}A}{2}\right)} \quad (2)$$

Considering a perfect mixing in the liquid, that is compatible with bubbling systems, the convective mass transfer coefficient can

be calculated as follows (Capelli, Sironi, and del Rosso 2013):

$$K_{c,ave} = 0.664 \left(\frac{D_G^4}{L_{WT}{}^3 \nu}\right)^{\frac{1}{6}} u^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Where D_G is the diffusivity of solute in air [m^2/s], L_{WT} the length of the Wind Tunnel [m], ν the viscosity of air [m^2/s], u the air speed inside the hood [m/s].

Assuming equilibrium, we can use Raoult's law for non-ideal liquid mixtures. The solute concentration at the gas-liquid interface is:

$$C_i = \frac{P_{sat}(T_{liq}) x \gamma MW}{R T_{liq}} \quad (4)$$

Where P_{sat} is the vapour pressure [Pa], x the molar fraction in the liquid phase [-], γ the activity coefficient [-], MW the molecular weight [kg/mol], R the gas constant [J/mol/K], T_{liq} the liquid temperature [K].

A model of material transfer for the rising bubble through the aqueous solution was developed.

The development of the diffused aeration model is based on the following assumptions:

- Constant overall mass-transfer coefficient K_La
- Constant diffused airflow rate
- Rising bubbles uniformly distributed across the height of the tank
- Equilibrium at the interface described by Raoult's law for liquid non-ideality
- Homogeneous liquid-phase and constant solute liquid phase concentration
- Gas-phase concentration is dependent on bubble-residence time and vertical position
- Controlling liquid-phase resistance

The bubble mass balance can be written as:

$$\frac{dm_b}{dz} v_b = J A_b \quad (5)$$

Where m_B is the bubble mass [kg], v_b is the bubble velocity [m/s], J the mass flux from the liquid to the bubble [$kg/s/m^2$], A_b the bubble surface [m^2].

The momentum balance on the bubble has the following expression:

$$\frac{d(m_b v_b)}{dz} v_b = -F_g + F_A - F_F \quad (6)$$

Where F_g is the weight of the bubble [N], F_A the buoyant force [N] and F_F the friction force [N].

Considering that:

$$F_A - F_g = \frac{\pi}{6} d_b^3 g (\rho_L - \rho_G) \quad (7)$$

$$F_F = \frac{\pi}{8} f d_b^2 \rho_L v_b^2 \quad (8)$$

$$f = \begin{cases} \frac{24}{Re} & Re < 0.3 \\ \frac{18.5}{Re^{0.6}} & Re \geq 0.3 \end{cases} \quad (9)$$

Where d_b is the bubble diameter [m], g the gravity acceleration [m/s^2], ρ_L is the density of the liquid [kg/m^3], ρ_G is the bubble density [kg/m^3] and f the friction coefficient [-].

Equation (6) can be written as:

$$\rho_G \pi \frac{d_b^3}{6} \frac{dv_b}{dz} v_b = \frac{\pi}{6} d_b^3 g(\rho_L - \rho_G) - \frac{\pi}{8} f d_b^2 \rho_L v_b^2 - J\pi d_b^2 v_b \qquad (10)$$

Then the specific mass balance on the solute has the following expression:

$$\frac{dm_c^b}{dz} v_b = JA_b \qquad (11)$$

Where m^b_c is the mass of solute inside the bubble [kg].

Equation 11 combined with Equation 10 allows to obtain $v_b(z)$ and m^b_c.

As shown in Figure 2, considering a representative first trial value for the bubble diameter, the bubble velocity remains almost constant along z axis, that is the height of the tank, so we can assume that the bubble immediately reaches the momentum equilibrium.

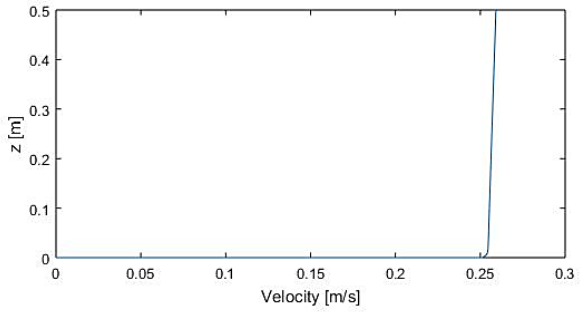


Figure 2 Bubble velocity as function of the tank height

If the bubble is in equilibrium with the liquid phase, i.e. the resultant of the forces acting on the bubble is zero, the rising bubble velocity is equal to the Stokes velocity. The diameter of the bubble can be calculated by the following expression:

$$d_b = \sqrt{18 \frac{v_b \mu_L}{(\rho_L - \rho_G) g}} \qquad (12)$$

Where μ_L is the viscosity of the liquid solution [kg/m/s].

For the solution of the system the mass flux J has to be defined. The bubble is perfectly mixed thanks to the internal recirculation deriving from the shear stress on the boundary with the water solution during the raising; thus, the concentration inside it is uniform (i.e, no resistance to the mass transfer is present) (Matter-Müller, Gujer, and Giger 1981).

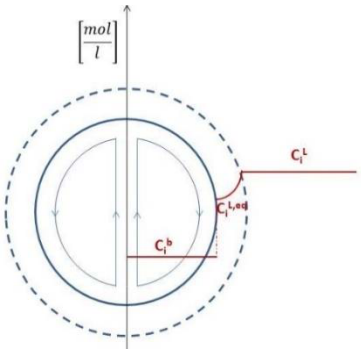


Figure 3 Solute concentration profile at bubble-liquid interface

As sketched in Figure 3, the concentration gradient in the liquid boundary layer around the bubble is given by the difference between the solute concentration in the liquid C_L and the concentration in equilibrium with the solute concentration in the vapor phase inside the bubble. Thus, in mass concentration, the mass flux J can be evaluated as:

$$J = K_{c,L}\left(C_L - \frac{C_B}{K_{eq}}\right) \quad (13)$$

Where $K_{c,L}$ is the global liquid-side mass transfer coefficient [m/s], C_L the compound concentration assumed constant [kg/m3] and K_{eq} a dimensionless equilibrium constant.

The liquid-side mass transfer coefficient $K_{c,L}$ is defined as:

$$K_{c,L} = \frac{Sh_B D_L}{d_b} \quad (14)$$

Where Sh_B is the Sherwood number for a spheric interface, D_L the diffusivity of solute in the aqueous solution [m^2/s] and d_b the bubble diameter [m].

If the entering gas bubbles contain no VOC, and the volume of the bubble remains constant, one can integrate as follows:

$$C_B = K_{eq} C_L \left(1 - e^{-\frac{6K_{c,L}\tau}{d_B}}\right) \quad (15)$$

Where τ is the residence time of the bubble in the liquid [s].

The quantity K_{eq} C_L represents once again the concentration at the gas-liquid interface, called C_i. The maximum solute concentration in the bubble is the one in equilibrium with the liquid phase.

Finally, it is possible to calculate the contribution deriving from aerosols entrainment. The mass of compound associated with this input was calculated thanks to the expressions validated by Zhang et al. (Zhang, Chen, and Zhou 2012). It has been shown that in gas-liquid systems, the number of droplets produced by the bursting of the bubble increases as the bubble size decreases. Therefore, there is a critical diameter above which the bubble produces no drop by bursting onto the surface of the liquid. This diameter is calculated by the following relation:

$$d_{cr} = \frac{10^{0.1914}\sigma_L^{0.5517}}{\rho_L^{0.483} g^{0.517} \mu_L^{0.0688}} \quad (16)$$

Where σ_L is the liquid surface tension [kg/s^2].

The number of droplets produced by a single bubble hitting the surface of the liquid is estimated by the following expression:

$$n_g = 7.9e^{-\frac{d_B}{0.338 d_{cr}}} - 0.41 \quad (17)$$

For bubble diameters between 0.1 mm and 0.9 mm the diameter of the drops is about a tenth of that of the bubble that produced them. If the diameter of the drops is known, it is possible to calculate their volume and from the concentration of solute in the liquid, we can estimate the mass of the component entrained by each drop.

The total mass flow linked to aerosol entrainment is given by the product between the solute mass in a single drop, the number of drops produced by each bubble and the number of bubbles:

$$\dot{M}_{aerosol} = N_{bubble} n_g m_g \quad (18)$$

Where N_{bubble} is the number of bubbles per unit of time calculated as the ratio between the diffused airflow rate and the volume of

a single bubble [1/s] and m_g the mass of solute per drop of entrained liquid [kg].

With the outlet concentration predicted by this mass transfer model, we can calculate the solute emission rate [kg/s]:

$$ER = C_{out} Q_{out} \qquad (19)$$

Materials and Methods

A series of volatile organic compounds emission tests were performed in a polypropylene tank equipped with fine-bubble diffusers made of sintered glass, with an average pore size of 60 μm. The tank has a horizontal section of 485 mm x 240 mm and a height of 0.5 m. The diffusers are located at the bottom of the tank. The Emissions were measured with the use of the Wind Tunnel developed by the olfactometric laboratory of Politecnico di Milano (Capelli et al. 2009). This Wind Tunnel, made of PVC, has the following construction features:

• hood completely horizontal (central body length of 0.5 m), without any inlet or outlet flow inversion curve;

• use of an inlet duct and a divergent (0.35 m and 0.4 m long respectively) extended in order to guarantee a complete development of the fluid dynamic boundary layer;

• use of air flow deflecting fins inside the divergent, so that the air flow is divided into homogeneous and parallel threads;

• constant height along the entire hood, to avoid fluid dynamic alterations.

Figure 4 Photograph of the wind tunnel used in the research

The collected samples were analysed with the use of a gas chromatograph "Master GC - fast gas chromatograph" with capillary column, 20m long, 0.18mm diameter and 1μm film thickness. The detector used is FID (Flame Ionization Detector) whose operation is based on the detection of the ions formed by the combustion of organic compounds, inside a hydrogen flame.

The compounds used in solution with water were acetone (50 mL/L_{H2O}) and butanol (5 mL/L_{H2O}). These solutes were chosen because they comply with the following criteria:

• low toxicity by inhalation at the concentrations used, to minimize the risks for the operators;

• possibility of representing molecules and classes of molecules actually found in emissive sources;

• detectable by gas-chromatograph.

We measured the steady-state concentration of the solute in the gas phase at different air velocities in the Wind Tunnel for three diffused airflow rates (50 L/h, 100 L/h and 200 L/h) at constant

liquid temperature. Experimental data were compared with the results predicted by the new model.

Results and discussion

The graphs below (Figure 5-12) show the concentration and emission rate dependence on air velocity inside the Wind tunnel for acetone and butanol. Tests results at three different diffused airflow rates of 50 L/h, 100 L/h and 200 L/h are shown. Trend curves of experimental data are compared with theoretical profiles. A comparison between resultant concentration and emission rate for the different diffused airflow rates are also shown.

Acetone

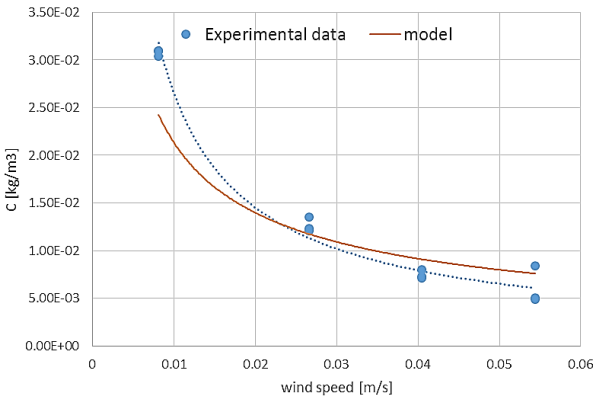


Figure 5 Outlet concentration of acetone in the gas phase as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 50 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 23 °C.

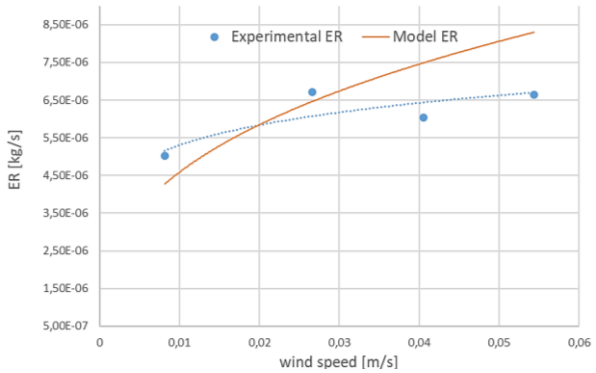


Figure 6 ER of acetone as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 50 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 23 °C.

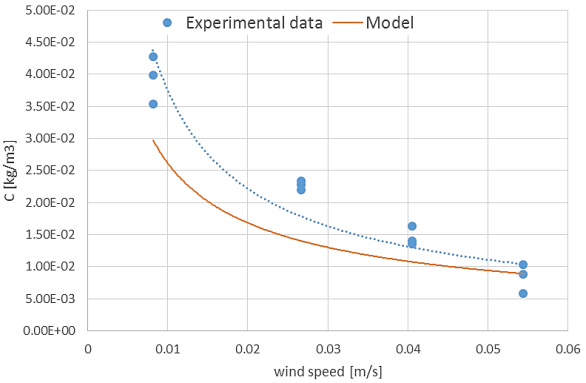


Figure 7 Outlet concentration of acetone in the gas phase as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 100 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 24 °C.

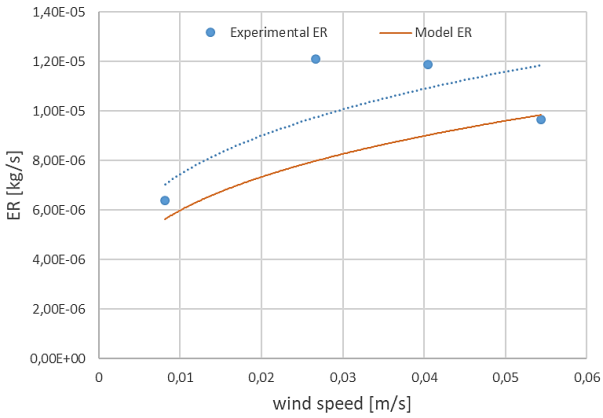


Figure 8 Figure 4 ER of acetone as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 100 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 24 °C.

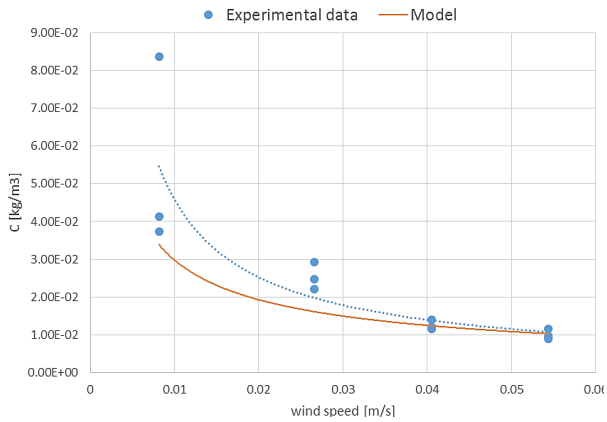


Figure 9 Outlet concentration of acetone in the gas phase as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 200 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 24 °C.

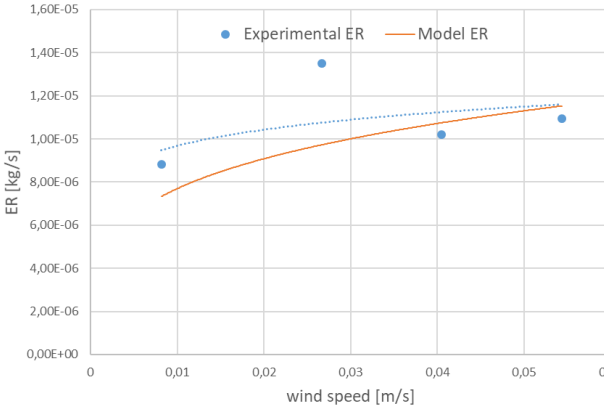


Figure 10 ER of acetone as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 200 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 24 °C.

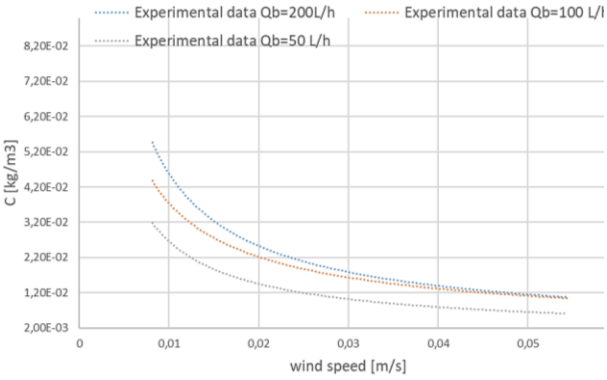


Figure 11 Comparison between experimental outlet concentration of acetone in the gas phase at different airflow rate.

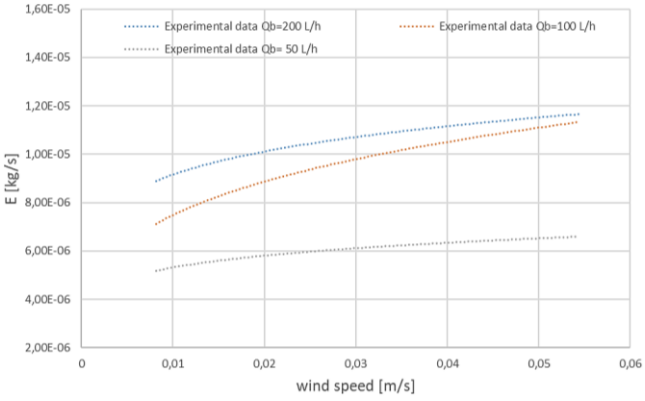


Figure 12 Comparison between experimental ER of acetone at different airflow rate.

Butanol

The graphs (Figure 13-20) below show the concentration and emission rate dependence on air velocity inside the Wind tunnel for acetone and butanol. Tests results at three different diffused airflow rates of 50 L/h, 100 L/h and 200 L/h are shown. Trend curves of experimental data are compared with theoretical profiles. A comparison between resultant concentration and emission rate for the different diffused airflow rates are also shown.

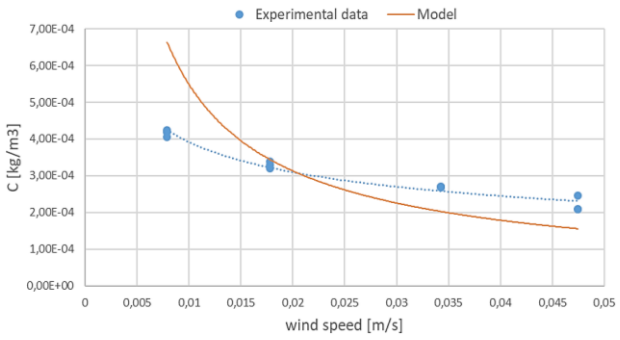


Figure 13 Outlet concentration of butanol in the gas phase as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 50 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 20 °C.

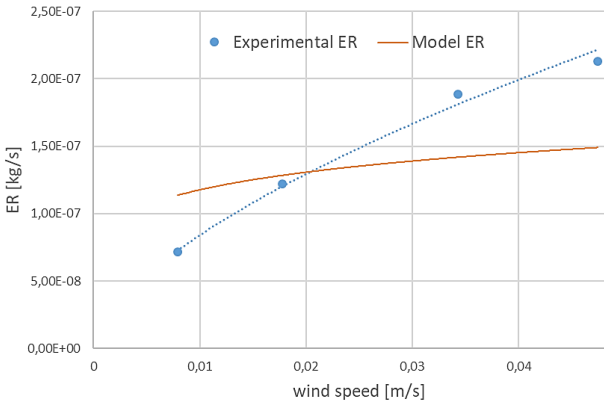


Figure 14 ER of butanol as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 50 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 20 °C.

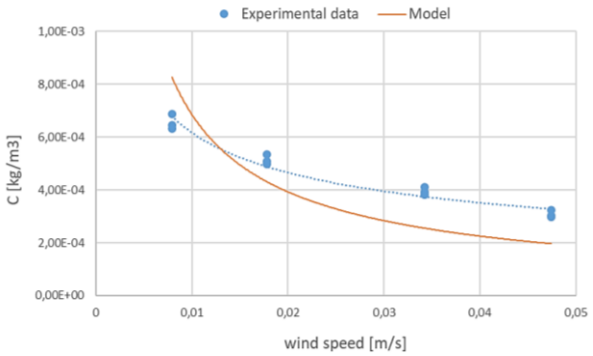


Figure 15 Outlet concentration of butanol in the gas phase as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 100 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 20.5 °C.

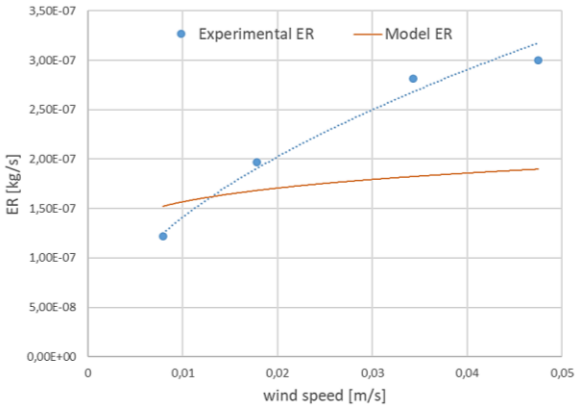


Figure 16 ER of butanol as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 100 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 20.5 °C.

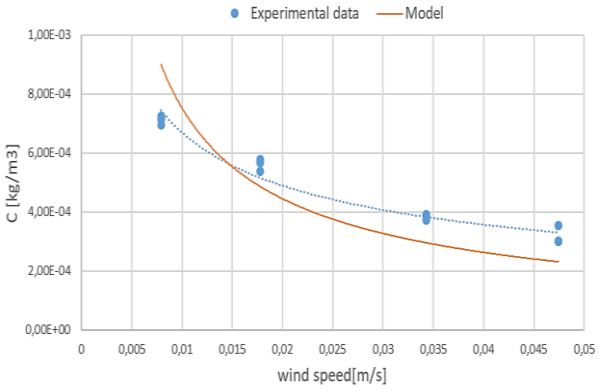


Figure 17 Outlet concentration of butanol in the gas phase as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 200 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 21 °C.

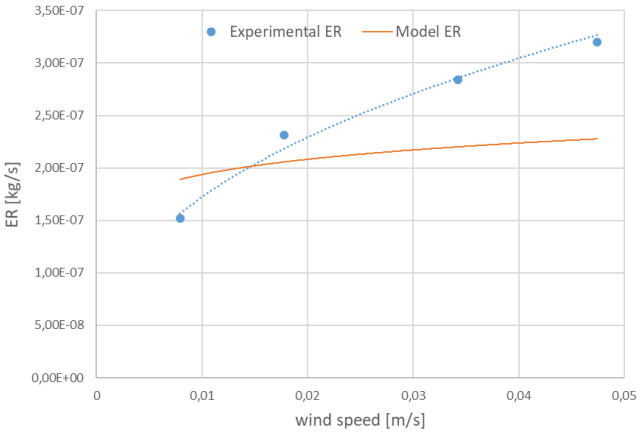


Figure 18 ER of butanol as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 200 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 21 °C.

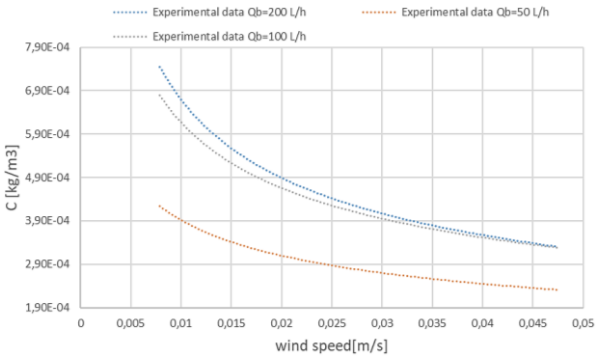


Figure 19 Comparison between experimental outlet concentration of butanol in the gas phase at different airflow rate.

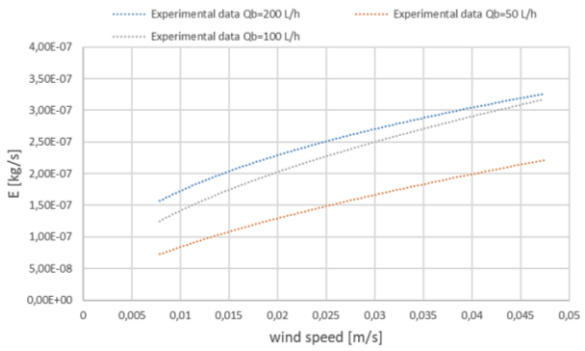


Figure 20 Comparison between experimental ER of butanol at different airflow rate.

Observing the concentration data obtained, it is possible to notice that the experimental curves have a good adherence to the theoretical lines calculated with the model. Exceptions are the low-speed values which are greater than the theoretical ones and make the experimental profile steeper than the expected one based on the model. At low air velocity a water vapour accumulation can occur at the head of the liquid: the highly soluble acetone dissolves in the water droplets and the emissive flow resulting from the liquid surface is greater (Raimundo et al. 2014).

These deviations are therefore reflected on the ER which is calculated from the concentration: ER experimental profile appears more constant than the theoretical curve. In any case, the emission rate of the compound is influenced to a lesser extent by the increase in wind speed: a greater airflow through the Wind Tunnel is offset by a lower concentration of acetone due to dilution.

The experimental concentration curves and ER were also compared for the three different flows of diffused air (50 L/h, 100 L/h and 200 L/h). It is possible to notice that both quantities increase as the airflow increases through the diffusers, in line with the model prediction.

Also in the case of butanol, the experimental concentration curves do not differ significantly from the theoretical line, even if the profiles obtained appear to be flatter than those predicted by the model: the values recorded at low wind speeds are lower than the theoretical ones, while at high speeds the experimental concentrations are higher than expected. Butanol is defined as a "gas-phase controlled" compound (Parker et al. 2010), therefore at lower wind speeds its transfer to the gaseous phase is not favoured. The accumulation of water vapour at low air velocity does not cause, as in the case of acetone, a greater emissive flow of solute in the atmosphere and this may be due to the lower solubility of butanol in water.

This deviation from the model is reflected in the trend of the ER, whose profile thus grows faster than the theoretical one. From the comparison between the concentration curves and the ER for the different flow rates of diffused air, it is possible to observe that, as for acetone, also for butanol the two quantities grow as the gaseous flow increases, in line with the model prediction.

We also plotted the trend of the various terms that contribute to the emission, i.e. volatilization, stripping and evaporation of aerosol. The mass flow rate linked to the

rising bubbles and the one due to the entrainment of the aerosols are obviously constant, while the contribution of surface volatilization increases with increasing wind speed.

It is interesting to note (Figure 21) that for butanol the term linked to aerosol evaporation constitutes the largest fraction of the total emission. Considering also the stripping term, the contribution linked to the air through the diffusers is about 80% of the total emission: neglecting this contribution, the total ER is significantly underestimated.

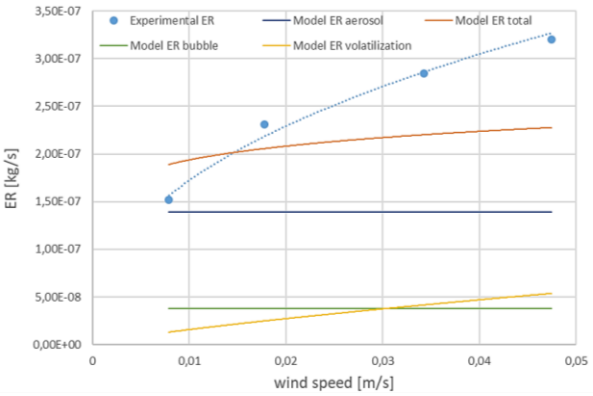


Figure 21 Different contributions to ER of butanol as function of the air speed in the Wind Tunnel. Diffused airflow rate of 200 L/h. Temperature of the liquid solution equal to 21 °C.

The different behaviour of butanol and acetone can be linked to the different properties of the two compounds in solution with water: solubility limited to 77 g/L (at 20 °C) and boiling temperature of 118 °C for butanol, compared to of a complete miscibility and a boiling point of 56 °C for acetone. For the same temperature, vapour pressure of butanol is lower: emission contributions depending on vapour pressure are less important than aerosol evaporation which is independent from vapour-liquid equilibrium.

The fact that for almost all cases the experimental gas concentration and emission curves are higher than expected theoretical profiles can derive from the choice to calculate the exchange coefficient for volatilization $K_{c,ave}$ (Eq. 3) with the relation for indefinite flat plate in laminar flow regime, as in the case of quiescent surface. The free surface of our tank is characterized by turbulence due to diffuse aeration, and this favours the transfer of the dissolved compounds from the liquid to the gaseous phase. The values of the mass transfer coefficient calculated with a relation valid in turbulent motion regime are greater, and so the concentration and emission to the atmosphere (Bergman et al. 2011).

Conclusions

The exposed work has focused on the analysis of the emission of volatile organic compound from aerated tanks, such as activated sludge basin in wastewater treatment plants. The emission dependence on different operating parameters was investigated and the experimental data were compared with the predicted results from a new theoretical model including the main material transfer mechanisms.

Experimental tests confirm that the concentration of solute in the gaseous phase decreases as the speed of the air inside the Wind Tunnel increases, while the

emission rate influence on wind speed is negligible. As far as the diffused air is concerned, the increase in the airflow through the bubblers causes a greater concentration and emission rate of solute in the atmosphere.

The theoretical model developed considers that the component in solution is transferred into the gas phase through three emission mechanisms: volatilization, linked to the horizontal flow of air through the hood, stripping, proportional to the flow rate of diffused air and aerosol entrainment by of rising bubbles. The validity of this model seems confirmed by the fact that the experimental concentration curves have a good adherence to the theoretical lines. Furthermore, theory and experimental tests agree to provide for an increase in the emission of compound with the increase of diffused airflow rate.

This model may serve as an auxiliary tool for the existing computer software to estimate the VOC emission rates from diffused aeration systems and can help the efficient management of odour related problems.

References

Bergman, Theodore L, Frank P Incropera, David P DeWitt, and Adrienne S Lavine. 2011. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. John Wiley & Sons.

Capelli, Laura, Selena Sironi, and Renato del Rosso. 2013. “Odor Sampling: Techniques and Strategies for the Estimation of Odor Emission Rates from Different Source Types.” Sensors (Switzerland) 13(1): 938–55.

Capelli, Sironi, Del Rosso, and Céntola. 2009. “Design and Validation of a Wind Tunnel System for Odour Sampling on Liquid Area Sources.” Water Science and Technology 59(8): 1611–20.

Carrera-Chapela, Fabio, Andres Donoso-Bravo, José A. Souto, and Gonzalo Ruiz-Filippi. 2014. “Modeling the Odor Generation in WWTP: An Integrated Approach Review.” Water, Air, and Soil Pollution 225(6).

Chern, Jia-Ming, and Cheng-Fu Yu. 1995. “Volatile Organic Carbon Emission Rate from Diffused Aeration Systems. 1. Mass Transfer Modeling.” Industrial & engineering chemistry research 34(8): 2634–43.

Chern, Jia Ming, and Cheng Fu Yu. 1999. “Volatile Organic Compound Emission from Diffused Aeration Systems: Experiment and Modeling.” Industrial and Engineering Chemistry Research 38(5): 2156–59.

Frechen, F-B. 2004. “Odour Emission Inventory of German Wastewater Treatment Plants--Odour Flow Rates and Odour Emission Capacity.” Water science and technology : a journal of the International Association on

Water Pollution Research 50(4): 139–46.

Gostelow, P, S a Parsons, and R M Stuetz. 2001. “Review Paper Odour Measurements for Sewage Treatment.” Wat. Res. Vol. 35(3): 579–97.

Hwang, Yongwoo, Tomonori Matsuo, Keisuke Hanaki, and Noriyuki Suzuki. 1995. “Identification and Quantification of Sulfur and Nitrogen Containing Odorous Compounds in Wastewater.” Water Research 29(2): 711–18.

Koh, Sock-Hoon, and Andrew R. Shaw. 2017. “Gaseous Emissions from Wastewater Facilities.” Water Environment Research 89(10): 1268–80. http://www.ingentaconnect.com/content/10.2175/106143017X15023776270296.

Lucernoni, F, L Capelli, V Busini, and S Sironi. 2017. “A Model to Relate Wind Tunnel Measurements to Open Field Odorant Emissions from Liquid Area Sources.” Atmospheric Environment 157: 10–17.

Matter-Müller, Christine, Willi Gujer, and Walter Giger. 1981a. “Transfer of Volatile Substances from Water to the Atmosphere.” Water Research 15(11): 1271–79.

Matter-Müller, Christine, Willi Gujer, and Walter Giger. 1981. “Transfer of Volatile Substances from Water to the Atmosphere.” Water Research 15(11): 1271–79.

Parker, D B et al. 2010. “Effect of Wind Tunnel Air Velocity on VOC Flux from Standard Solutions and CAFO Manure/Wastewater.” Transactions of the ASABE 53(3): 831–45.

Raimundo, António M, Adélio R Gaspar, A Virg\'\ilio M Oliveira, and Divo A Quintela. 2014. “Wind Tunnel Measurements and Numerical Simulations of Water Evaporation in Forced Convection Airflow.” International Journal of Thermal Sciences 86: 28–40.

Roberts, Paul V, Christoph Munz, and Paul Dändliker. 1984. “Modeling Volatile Organic Solute Removal by Surface and Bubble Aeration.” Journal (Water Pollution Control Federation): 157–63.

Rosso, Diego, Lory E. Larson, and Michael K. Stenstrom. 2008. “Aeration of Large-Scale Municipal Wastewater Treatment Plants: State of the Art.” Water Science and Technology 57(7): 973–78.

Zhang, Jiaqi, John J J Chen, and Naijun Zhou. 2012. “Characteristics of Jet

Droplet Produced by Bubble Bursting on the Free Liquid Surface." Chemical Engineering Science 68(1): 151–56.

1. INTRODUZIONE

Il processo a fanghi attivi è uno dei processi di ossidazione biochimica più comunemente usati per il trattamento secondario delle acque reflue urbane e industriali. In questo processo, i microrganismi ossidano gli inquinanti organici tossici nelle acque reflue in anidride carbonica, acqua e nuova massa cellulare. L'efficace funzionamento del processo a fanghi attivi richiede un approvvigionamento adeguato e continuo di ossigeno disciolto per supportare i processi di ossidazione microbica che si verificano nella fase liquida. Questa fase del trattamento delle acque reflue avviene generalmente in una vasca a cielo aperto, nella quale l'aria necessaria all'ossidazione è insufflata dal fondo del bacino ed è responsabile dello stripping di VOC dal liquido all'atmosfera (J. M. Chern and Yu 1999). Tra le specie rilasciate sono presenti composti a soglia olfattiva molto bassa quali, ad esempio, acido solfidrico, mercaptani, solfuri organici e inorganici responsabili dell'emissione di odore da questa tipologia di vasca (P Gostelow, Parsons, and Stuetz 2001a).

Ad oggi, le fonti di odore areali sono distinte dalla normativa in sorgenti passive, la cui superficie è quiescente e sorgenti attive, caratterizzate da un flusso verticale di aria uscente, il cui valore minimo è fissato a 50 m^3/m^2h (DGR IX-3018, 2012). La classificazione della tipologia di sorgente determina il metodo di campionamento: per il prelievo di campioni da fonti passive si utilizzano generalmente cappe dinamiche quali la Wind Tunnel, nelle quali è insufflata una portata d'aria al fine di simulare il vento in superficie, mentre in caso di fonte attiva la scelta ricade su cappe statiche, poiché il flusso verticale di aria in uscita è considerato controllante rispetto alla possibile presenza di vento.

Un bacino aerato non è assimilabile né a una fonte attiva, dal momento che la sua velocità di emissione è pari a circa 5-8 m^3/m^2h, né ad una passiva, poiché la sua superficie è turbolenta e caratterizzata da un flusso di aria uscente, e tuttavia le vasche di ossidazione sono attualmente trattate al pari di fonti passive.

L’obiettivo di questa tesi è lo studio dei bacini aerati: in linea con studi precedenti su sorgenti areali passive (Capelli et al. 2009, Lucernoni et al. 2017), si è verificata l’influenza di diversi parametri sull’emissione di composti organici in soluzione con acqua da questa tipologia di fonte. In particolare, si è indagata la dipendenza della concentrazione in fase gassosa dalla velocità dell’aria in superficie e dalla portata di aria diffusa all’interno del corpo liquido per due diversi soluti, acetone e butanolo. I dati sperimentali sono stati raccolti nel Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano grazie all’utilizzo di una vasca dotata di sistema di aerazione sul fondo.

Una migliore conoscenza del comportamento del sistema al variare di parametri operativi, quali velocità dell’aria attraverso la Wind Tunnel e portata di aria insufflata tramite gorgogliatori, indagati in questo lavoro di tesi, potrebbe permettere di ottenere un modello consistente in grado di correlare i dati ottenuti in laboratorio o in fase di campionamento con i valori reali delle emissioni in campo. Lo scopo finale è quello di una gestione ottimale dei problemi legati all’odore da questa tipologia di sorgente, che ad oggi la normativa assimila a fonti passive trascurando il flusso di aria in uscita.

2. STATO DELL'ARTE

I problemi di odore sono particolarmente preoccupanti quando più attività industriali sorgono nei pressi di aree residenziali. Situazioni di questo tipo sono frequenti anche in Italia per via dell'espansione delle città che ha avuto luogo negli ultimi decenni del secolo scorso, che ha portato i poli industriali ad essere inglobati entro i confini dei centri residenziali (Henshaw, Nicell, and Sikdar 2006).

È scientificamente provato che l'odore non rappresenta generalmente un rischio per la salute umana (Franssen, Staatsen, and Lebret 2002), ma l'esposizione a odori può causare diversi effetti negativi sugli individui, da stress emozionali quali stati d'ansia, disagio, mal di testa o persino depressione, fino a sintomi fisici quali irritazione agli occhi, problemi respiratori, nausea e vomito (Knasko, Gilbert, and Sabini 1990).

Per queste ragioni, è necessario un metodo affidabile per valutare l'impatto dell'odore sulla popolazione. Differenti tecniche sono state sviluppate con l'obiettivo di caratterizzare gli odori nell'ambiente. Storicamente il metodo più riproducibile e consolidato è rappresentato da tecniche analitiche (metodi indiretti), quali gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa, che permette l'identificazione e la quantificazione dei composti odorigeni legati a un'emissione. Dal momento che non è sempre possibile mettere in relazione la composizione chimica di una miscela gassosa con le sensazioni che essa provoca sugli individui, i metodi analitici possono non essere adatti all'identificazione dell'odore (P Gostelow, Parsons, and Stuetz 2001b).

Per questo motivo tecniche sensoriali, le quali utilizzano il naso umano come sensore e quindi permettono di caratterizzare l'odore riferendosi direttamente agli effetti dello stesso su un gruppo di esaminatori qualificati (metodi diretti), sono sempre più utilizzate per determinare l'impatto odorigeno sugli individui. Tra queste la tecnica più comune è l'olfattometria dinamica la quale, grazie alla sua recente standardizzazione (CEN, 2003), ha contribuito a superare parzialmente i problemi legati alla variabilità dell'olfatto umano tra i diversi soggetti, rendendo i risultati delle misurazioni olfattometriche più affidabili e ripetibili.

Un altro metodo per il monitoraggio continuo dell'odore può essere basato sull'uso del naso elettronico, uno strumento che comprende una serie di sensori chimici elettronici con una specificità parziale e un sistema appropriato di riconoscimento di pattern (PR), in grado di riconoscere odori semplici o complessi. Una difficoltà legata all'uso di questo strumento per applicazioni in campo ambientale è la presenza di complesse miscele odorigene composte da dozzine di composti differenti. Per alcuni tipi di applicazioni, lo strumento di rilevazione deve essere in grado di identificare l'odore non solo qualitativamente, ma anche quantitativamente (Dentoni et al. 2012).

2.1 Normativa in materia di odore

La EN 13725:2003 "Air quality-determination of odor concentration by dynamic olfactometry" introduce innanzitutto una definizione univoca di concentrazione di odore e ne stabilisce l'unità di misura di riferimento. In primo luogo vengono stabiliti quali materiali possono essere utilizzati per la realizzazione di apparecchiature e contenitori di campionamento, basandosi su scelte relative alle caratteristiche meccaniche, chimiche e termiche dei materiali. La normativa si sofferma poi su alcuni aspetti relativi alle fasi di prelievo del campione, fornendo una pianificazione delle campagne di campionamento, e sulle metodologie di campionamento per ciascuna delle diverse tipologie di sorgente. Per quanto riguarda nello specifico le superfici areali passive, vengono indicate due tipologie di tecnica di valutazione dell'emissione: le misure indirette tramite metodi micrometeorologici e le misure dirette, ovvero i cosiddetti metodi a cappa, in cui il campione viene direttamente prelevato in uno o più punti della superficie areale.

Per lo sviluppo delle tecniche di campionamento, a fianco della normativa europea, è importante tenere conto anche della linea guida tedesca VDI 3880 "Olfattometria– Campionamento Statico" (2011). Tale normativa costituisce un ulteriore sviluppo della EN 13725:2003, pone particolare attenzione alla standardizzazione delle modalità di campionamento, descrivendo le procedure da seguire e gli accorgimenti da adottare a seconda della tipologia di sorgente da caratterizzare.

Una sostanziale modifica apportata dalla normativa tedesca è la scelta del periodo massimo che può intercorrere tra il campionamento e l'analisi dell'odore, che

diminuisce da 30 ore a 6 ore. Tale restrizione è volta a minimizzare ogni possibile modificazione degli odoranti campionati, in particolare di quelle molecole più piccole, come l'H2S.

Per quanto riguarda invece specificamente il campionamento da sorgenti areali passive, la VDI 3880 si concentra su un particolare tipo di cappa di tipo dinamico: la Wind Tunnel (VDI 3880, 2011). Tramite questa tipologia di cappa, che verrà dettagliatamente descritta nel seguito, è possibile campionare emissioni anche da sorgenti areali passive per mezzo dell'applicazione sotto cappa di un flusso di gas neutro (solitamente aria) che lambisce la porzione di superficie emissiva ricoperta dalla Wind Tunnel.

In Italia risultano essere in vigore anche leggi regionali in ambito olfattometrico, ad esempio, le Linee guida di settore per le emissioni odorigene pubblicate da Regione Lombardia con la Delibera della Giunta regionale n. IX/3018 del 15 febbraio 2012, le Linee guida per la caratterizzazione e il contenimento delle emissioni in atmosfera provenienti dalle attività ad impatto odorigeno emesse dalla regione Piemonte con la DGR n. 13-4554 del 9 gennaio 2017, le specifiche linee guida adottate dalla Giunta provinciale di Trento con la Delibera n. 1087 del 24 giugno 2016, finalizzate a definire un metodo chiaro per la caratterizzazione delle emissioni odorigene e del loro impatto sul territorio circostante.

2.2 Caratterizzazione dell'odore

Si descriveranno qui brevemente i due metodi maggiormente utilizzati per l'analisi della concentrazione di odore: la gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa e l'olfattometria dinamica (Capelli et al. 2008).

2.2.1 GC-MS

Il principio del metodo gascromatografico è la separazione dei componenti di una miscela in base alla loro affinità con il supporto presente in una colonna attraverso la quale viene flussata la corrente gassosa da analizzare.

L'identificazione dei picchi del cromatogramma, rappresentativi delle diverse sostanze separate che costituiscono la miscela odorigena indagata, viene effettuata grazie alla spettrometria di massa.

Alcuni tipi di GC-MS sono dotati di porta di rilevamento olfattivo. Il GC-O consente il rilevamento delle sostanze odorigene con l'identificazione della qualità e del tono edonico associato. La portata effluente è divisa non appena lascia la colonna in modo che arrivi simultaneamente al naso di un esaminatore e a uno strumento rilevatore. Il risultato di un'analisi chimica in GC-MS per miscele odorigene è la qualificazione e la quantificazione (in ppm o mg/m^3) dei componenti chimici presenti nella miscela.

2.2.2 Olfattometria dinamica

L'olfattometria dinamica è attualmente il metodo più utilizzato e l'unico standardizzato dalla norma EN 13725 per la misurazione degli odori. È una tecnica sensoriale, che utilizza uno strumento di diluizione (olfattometro), per presentare un odore, a diversi livelli di concentrazione, in modo controllato a un gruppo di valutatori.

La concentrazione di odore è calcolata come media geometrica dei valori di soglia di rilevamento degli odori di ciascun membro del pannello, moltiplicata per un fattore che dipende dal passo di diluizione. Statisticamente la concentrazione di odore (ou_E/m^3) è uguale al fattore di diluizione della soglia di percezione: ad esempio, una concentrazione di 100 ou_E/m^3 significa che il campione è stato diluito cento volte per raggiungere la soglia di percezione dell'esaminatore.

Procedura: un olfattometro dinamico, secondo la norma europea EN 13725/2003, "eroga un flusso di una miscela di gas odoroso e gas neutro con fattori di diluizione noti in uno sbocco comune". La miscela odorosa viene presentata ai membri del panello alle porte di sniffing e i pannellisti devono indicare quando percepiscono un odore diverso dall'aria neutra. Il risultato di un'analisi olfattometrica oggettiva, numerizzandola, la sensazione generata da una miscela odorigena su un pannello di persone con un olfatto medio.

2.3 Valutazione del flusso di odore

Indipendentemente dalla tecnica di misurazione adottata (olfattometria dinamica, analisi chimica o naso elettronico), la qualità dei risultati ottenuti dipende in larga misura dal campionamento appropriato, che è uno dei principali problemi relativi alla caratterizzazione e alla misurazione degli odori.

Lo scopo del campionamento è ottenere informazioni rappresentative sulle caratteristiche tipiche delle fonti di odore mediante la raccolta di un'adeguata frazione volumetrica di effluente. Le caratteristiche tipiche delle fonti di odore includono l'andamento temporale dell'emissione, compresi i picchi di emissione, le modalità trasferimento delle sostanze odorigene dalla fonte all'atmosfera e la geometria della sorgente, cioè punto, superficie o volume.

I materiali che possono essere utilizzati per la realizzazione di apparecchiature e contenitori di campionamento vengono stabiliti basandosi su scelte relative alle caratteristiche meccaniche, chimiche e termiche dei materiali. Questi materiali dovranno perciò possedere le seguenti proprietà (Capelli et al., 2013):

- inerzia: la possibilità di interazione del materiale con il campione deve essere minimizzata. I materiali inerti indicati sono: politetrafluoroetilene (PTFE - Teflon®), copolimero tetrafluoroetilene – esafluoropropilene (FEP), polietilentereftalato (PET - Nalophan®), acciaio inossidabile e vetro;
- superficie liscia;
- assenza di odori propri;
- bassa permeabilità, al fine di evitare perdite di campione e contaminazione con sostanze esterne. Problemi di permeabilità sono tipici in particolar modo dei materiali utilizzati per la realizzazione dei bag di campionamento e sono stati analizzati dettagliatamente in diversi studi (Koziel et al. 2005), (Beghi and Guillot 2008).

Al fine di minimizzare le dispersioni degli agenti odorigeni presenti nel campione prelevato, viene inoltre stabilito un tempo massimo di 30 ore che può intercorrere tra il prelievo e l'analisi. Durante questo periodo di tempo è necessario evitare di esporre il campione alla luce solare e alle fonti di calore.

Il parametro di base è il Odor Emission Rate (OER), espresso in unità odorigene al secondo (ou_E/s), ed è ottenuto come il prodotto della concentrazione di odore, valutata tramite analisi sensoriale e della portata d'aria associata alla fonte. La norma EN 13725 stabilisce che il flusso d'aria volumetrico deve essere valutato in condizioni normali: 20 ° C e 101,3 kPa su basi umide.

Il metodo adottato per la stima dell'OER dipende dal tipo di sorgenti emissive, distinte in fonti puntuali (camini), fonti areali (bacini liquidi o superfici solide) e fonti volumetriche (capannoni) (CEN, 2003).

Per quanto riguarda le sorgenti puntuali, il campionamento prevede il prelievo di una frazione del flusso di aria convogliato. A questo scopo è necessario creare una depressione: il sacchetto di campionamento viene inserito in un contenitore adatto, quindi l'aria all'interno del contenitore viene aspirata da una pompa. La portata d'aria emessa può essere calcolato misurando la velocità dell'aria e la sezione trasversale del condotto.

Il flusso emissivo di odore viene calcolato tramite la seguente relazione (Capelli et al., 2013) :

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

Dove:

- Q_{air} è il flusso gassoso in uscita dalla sorgente puntuale [m^3/s];
- C_{od} è la concentrazione di odore del flusso gassoso [ou_E/m^3].

Le sorgenti areali, invece, vengono classificate in due diverse categorie:

- Sorgenti areali attive, cioè sorgenti aventi un flusso d'aria verso l'esterno (ad esempio biofiltri o cumuli aerati); Il campionamento viene eseguito mediante una cappa "statica". È importante verificare l'uniformità del flusso emesso in tutta la superficie al fine di definire la concentrazione media dell'emissione emessa, cioè il valore medio che, quando moltiplicato per la portata dell'effluente, fornisce l'OER:
    - sorgenti areali attive con distribuzione del flusso omogenea

    - sorgenti areali attive con distribuzione del flusso non omogenea
- Sorgenti areali passive: il flusso di materia dalla superficie solida o liquida all'aria (volatilizzazione) è dovuto a fenomeni come l'equilibrio o la convezione (naturale o forzata). Esempi sono le discariche e le vasche per il trattamento delle acque reflue.

La stima dei valori di emissione viene eseguita utilizzando un sistema di convogliamento, tramite uno dei cosiddetti "metodi a cappa": si isola una porzione della superficie di emissione per mezzo di una cappa, si insuffla una portata di aria neutra (cioè inodore) e infine si misura la concentrazione di odore all'uscita della cappa. Nelle cappe "dinamiche", chiamate Wind Tunnel, il gas di trasporto viene introdotto in modo unidirezionale per simulare l'azione del vento sulla superficie campionata. Esistono Wind Tunnel ad alta velocità, in cui le velocità dell'aria sono comprese tra 0,3 e 1,0 m/s e cappe a bassa velocità, con velocità pari a circa 1-10 cm/s, generalmente preferite per evitare un'alta diluizione (Capelli et al., 2013).

Nel caso di sorgenti areali al posto del OER si misura un tasso d'emissione specifico, chiamato Specific Odor Emission Rate (SOER), espresso in unità di odore emesse per unità di superficie e tempo ($ou_E/s/m^2$), secondo la seguente equazione:

$$SOER = \frac{Q_{air} * C_{od}}{A_b}$$

Dove A_b è l'area di base della cappa [m^2]. L'emissione totale è dunque calcolata come segue:

$$OER = SOER * A_{em}$$

Dove A_{em} è l'area della superficie emissiva [m^2].

Per estrapolare i dati ottenuti durante il campionamento in condizioni ambientali reali, è richiesta una certa conoscenza dei fenomeni fisici coinvolti nella volatilizzazione dei composti odorigeni dalla superficie all'aria campionata.

Nel caso di sorgenti volumetriche è possibile raccogliere un campione di odore dall'ambiente interno all'edificio utilizzando la stessa pompa di depressione del campionamento della sorgente puntiforme e quindi stimare il flusso d'aria attraverso

le aperture (fattore di dispersione). La stima del flusso d'aria dalle fonti di volume potrebbe essere basata sull'uso di gas traccianti adeguati (SF6 o CF4) (Capelli et al., 2013).

2.4 Sorgenti areali di odore

In questo capitolo si concentrerà l'analisi sulla descrizione dei metodi di campionamento delle sorgenti areali, oggetto di studio di questo lavoro di tesi.

2.4.1 Metodi micrometeorologici

Con metodi micrometeorologici si intendono quelle tecniche di misura dell'emissione da una sorgente che prevedono l'applicazione inversa dei modelli di dispersione atmosferica degli inquinanti in aria (Farrell et al. 2002). Con questo procedimento è possibile risalire alla portata emessa, in termini di Odour Emission Rate, rilevando, con opportune campagne di misurazione, le concentrazioni in atmosfera in vari punti sottovento, a varie quote e distanze dalla sorgente (Gostelow et al. 2003, Magliulo et al. 2004).

I modelli di dispersione atmosferica cui si fa riferimento nell'elaborazione dei metodi micrometeorologici richiedono la conoscenza delle caratteristiche della sorgente emissiva, quali in particolare forma e dimensioni, la portata dell'emissione gassosa, la sua composizione, la velocità del flusso e la quota di emissione. La fase di dispersione nell'ambiente dell'agente odorigeno emesso dalla sorgente è svolta dal vento, il quale, a seconda delle sue specifiche caratteristiche nella zona dell'emissione, determina le modalità con le quali gli odori si disperdono. Risulta quindi di fondamentale importanza conoscere le caratteristiche microclimatiche della zona presa in esame. Temperatura, pressione, insolazione e velocità del vento sono i fattori principali che determinano tali caratteristiche e consentono di ricavare un profilo verticale di temperatura dell'aria.

Al fine della valutazione dell'emissione stessa di agenti odorigeni dalla sorgente, i metodi micrometeorologici prevedono l'applicazione inversa del processo di modellazione della dispersione, conoscendo le caratteristiche micrometeorologiche della zona di interesse. Andando a misurare la concentrazione in atmosfera ad una

determinata altezza in vari punti sottovento rispetto ad una sorgente, è infatti possibile risalire alla portata emessa dalla sorgente stessa.

I metodi micrometeorologici sono applicati per stimare l'OER derivante da sorgenti areali passive di dimensioni molto estese e con emissioni disomogenee su tutta la superficie 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 (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. 2005). 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 sono occupati 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.

Il principale vantaggio dei metodi micrometeorologici risiede quindi nel fatto che, essendo metodi indiretti, non necessitano l'impiego di alcuno strumento di campionamento e quindi non influenzano in alcun modo la reale situazione emissiva. D'altra parte i metodi micrometeorologici risultano attualmente di scarsa applicazione, a causa degli eccessivi costi dovuti alla richiesta di un elevato numero di campioni. Un'altra problematica legata all'utilizzo di questi metodi è relativa all'odore di fondo: mentre per le singole specie chimiche è possibile avere valore di concentrazione nullo in un punto, l'emissione odorigena si mischia in maniera non nota all'odore di fondo proveniente dall'ambiente naturale, dal traffico e da altre emissioni (Hudson and Ayoko 2008a)

2.4.2 Metodi a cappa

I metodi a cappa sono attualmente la metodologia di campionamento più diffusa per quanto riguarda la valutazione delle emissioni odorigene da sorgenti areali. Grazie alla praticità di impiego delle cappe e alla possibilità di elaborare dispositivi con diverse forme, dimensioni e tipologie di flusso è possibile infatti ottimizzare lo strumento al fine del prelievo dalla specifica categoria di sorgente considerata.

Questa ampia variabilità nella struttura dei dispositivi (Lucernoni et al. 2017) è comunque un aspetto da tenere in particolare considerazione in fase di progettazione e utilizzo di un dispositivo di questo tipo. La stima dell'Odour Emission Rate è infatti fortemente influenzata dalla tipologia di cappa utilizzata per il campionamento (Hudson e Yoko, 2008a, Hudson and Ayoko, 2008b).

A differenza dei metodi indiretti (e.g. metodi micrometeorologici), l'utilizzo di una cappa in una determinata zona della superficie areale emissiva comporta una modificazione delle condizioni emissive che si hanno realmente in campo aperto. A ciò si aggiunge il fatto che il prelievo tramite cappa viene effettuato su uno o più punti al di sopra della sorgente, le cui caratteristiche possono essere disomogenee. Per questi motivi l'obiettivo del campionamento tramite cappa è proprio quello di incidere il meno possibile sulle condizioni emissive della sorgente areale, per questo i dispositivi utilizzati sono progettati in modo da riprodurre e considerare i fattori che in campo aperto hanno influenza sull'OER. Le cappe utilizzate in ambito olfattometrico possono quindi essere suddivise in due categorie principali:

- le cappe statiche, all'interno delle quali non sono presenti flussi convettivi provenienti dall'esterno;
- le cappe dinamiche, caratterizzate dall'utilizzo di un flusso di gas neutro (laminare o turbolento) che lambisce la superficie emissiva ricoperta dal dispositivo.

Figura 2-1 Cappa statica posta su un biofiltro

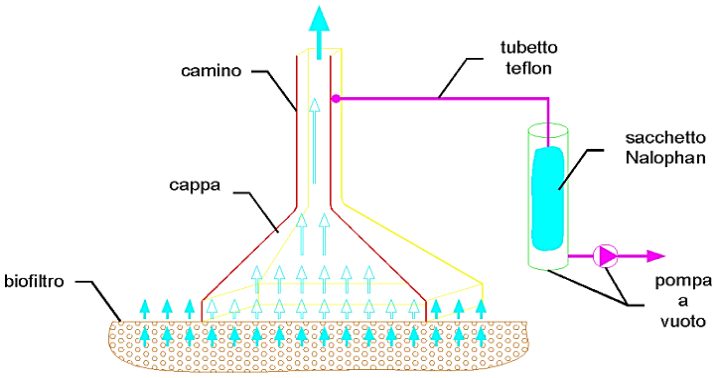


Figura 2-2 Schema di campionamento da sorgente areale attiva

Per quanto riguarda le cappe statiche, esse vengono principalmente utilizzate per campionamenti da sorgente areale attiva. Tramite esse è possibile isolare una porzione della superficie emissiva e incanalare il flusso gassoso in uscita. Come si può osservare in Figura 2-1, una cappa statica è costituita da due parti principali: una zona conica a base circolare o rettangolare che poggia sulla superficie di prelievo, alla cui sommità si trova un camino, generalmente cilindrico e con diametro di 10-20 cm. Una o più aperture sono situate lungo la superficie del camino, al fine di consentire la raccolta del campione e la misura di parametri fisici quali la temperatura, l'umidità relativa o la pressione.

La necessità di convogliare i gas emessi dalla sorgente areale attiva analizzata è dovuta al fatto che, in molte applicazioni di questa metodologia di campionamento su campo, la velocità del flusso uscente dalla superficie emissiva è molto ridotta e quindi un

campionamento diretto senza l'utilizzo della cappa risulterebbe difficoltoso e impreciso, a causa del possibile effetto diluente causato dal vento.

Esistono alcuni criteri per la scelta dei punti di prelievo, basati sull'osservazione della distribuzione di flusso lungo la superficie. Nella VDI 3880 viene sancito che almeno l'1% dell'area totale debba essere oggetto di campionamento, concetto che viene ribadito nelle linee guida della Regione Lombardia.

È importante, sempre per quanto riguarda il campionamento da sorgenti areali attive, verificare l'uniformità del flusso emesso, al fine di definire la concentrazione media di odore, da cui è possibile calcolare l'OER. Si distinguono due casi: superfici attive con distribuzione omogenea del flusso e superfici attive con distribuzione del flusso non omogenea. Nel primo caso la concentrazione media di odore è ottenuta come la media geometrica dei valori di concentrazione di odore dei campioni analizzati, secondo l'equazione (VDI 3880, 2011):

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

in cui C_{od} è la concentrazione media di odore [ou/m^3], mentre $C_{od,i}$ corrisponde alla singola concentrazione di odore rilevata dal prelievo i-esimo [ou/m^3].

Nel caso di distribuzione non omogenea del flusso, la concentrazione media di odore deve essere pesata in relazione alla velocità effluente:

$$C_{od} = \frac{\sum_{j=1}^{n}(C_{od,j} * v_j * n_j)}{\sum_{j=1}^{n}(v_j * n_j)}$$

Dove $C_{od,j}$ è la concentrazione media (media geometrica) della classe di flusso j [ou/m^3], v_j la velocità media (media aritmetica) del flusso di classe j [m/h] e n_j numero di aree di classe di flusso j.

Per quanto riguarda invece il campionamento da sorgenti areali passive, le metodologie di campionamento più diffuse prevedono l'utilizzo di cappe dinamiche, con flussaggio di gas dall'esterno al fine di indurre il fenomeno di volatilizzazione dalla

superficie considerata, simulando l'effetto del vento. I campionamenti da sorgente passiva tramite cappa statica sono stati infatti quasi completamente soppiantati a causa di diverse problematiche che conducono inevitabilmente ad una sottostima particolarmente rilevante dell'OER. Quest'ultima tipologia di campionamento consiste nell'isolamento di una porzione della superficie emissiva considerata per mezzo di una cappa statica, prelevando campioni gassosi a diversi intervalli di tempo dalla posa della cappa. Dall'analisi di tali campioni è possibile ricavare la variazione di concentrazione odorigena all'interno della cappa e quindi ottenere l'Odour Emission Rate (Capelli et al., 2013).

Lo studio di Baku et al. (1997) ha a tal proposito comparato l'utilizzo di cappe statiche e dinamiche per il campionamento dell'emissione di anidride carbonica dal suolo. Confrontando i risultati delle prove, essi hanno constatato una sottostima dell'emission rate nelle prove condotte con cappa statica. L'utilizzo di una cappa senza alcun flusso di gas al suo interno può portare, in particolare per lunghi tempi di posa, ad un accumulo di composti allo stato gassoso entro la cappa, causando una diminuzione del gradiente di concentrazione tra strato limite gas-liquido e fase gas. Questo fatto conduce inevitabilmente ad una graduale diminuzione del flusso emissivo. Anche il lavoro di Conen e Smith (1998) è giunto alla stessa conclusione, evidenziando come i valori di emissione ottenuti tramite campionamento con cappa dinamica sono fino a cinque volte maggiori rispetto a quelli derivanti da campionamento con cappa statica. Le stesse problematiche sono state evidenziate dallo studio di Jyiang et al.(1996), che conclude affermando che i metodi dinamici risultano essere più efficaci nel campionamento da sorgente areale passiva.

A causa delle sopra citate problematiche relative all'utilizzo di cappe statiche per il campionamento da sorgenti areali passive, nel corso degli anni le cappe dinamiche hanno avuto uno sviluppo sempre maggiore per il prelievo da questa tipologia di sorgente. Questi dispositivi possono essere suddivisi in due categorie: le Flux Chamber, all'interno delle quali la miscelazione tra gas flussato e composti volatilizzati non è direzionale, e le Wind Tunnel, con struttura a sviluppo orizzontale e flusso di carrier gas parallelo alla superficie di campionamento. Per quanto riguarda le Flux Chamber, esse hanno generalmente una struttura di base circolare, che viene posta al di sopra della porzione di superficie emissiva considerata. Un flusso di gas neutro generalmente proveniente da bombola viene iniettato all'interno della sua struttura ad

una portata generalmente compresa tra 5 e 24 L/min (molto inferiore ai valori tipici delle Wind Tunnel). In questo modo si viene a creare un moto a vortici in fase gassosa all'interno della cappa che favorisce il fenomeno di volatilizzazione dalla superficie considerata (Capelli et al. 2013). Il prelievo dei campioni viene effettuato invece mediante una seconda apertura presente sulla superficie della Flux Chamber.

Figura 2-3 Flux Chamber

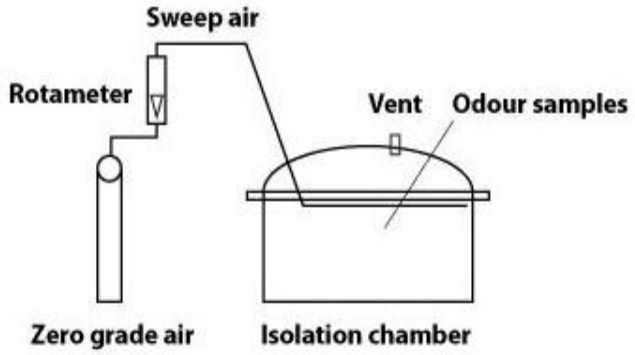


Figura 2-4 Schema di funzionamento di una flux chamber

Le Wind Tunnel, che verranno dettagliatamente trattate nel paragrafo dedicato, hanno invece una struttura allungata nella direzione parallela a quella della superficie emissiva sulla quale verrà posta per il campionamento. La caratteristica principale di questa tipologia di cappa dinamica è la direzionalità del flusso di aria neutra immessa dall'esterno. Il gas è infatti immesso nella Wind Tunnel ad una delle estremità e viene campionato, dopo aver lambito parallelamente la superficie emissiva, mediante un punto di prelievo situato all'estremità opposta (Bliss et al., 1995); (D. Parker et al. 2013); (Capelli et al. 2009). Le Wind Tunnel possono operare a diverse velocità del

flusso di aria neutra: l'utilizzo di elevate portate (e.g. 0.3 – 1.0 m/s) ha il vantaggio di riuscire a simulare le tipiche condizioni ambientali che possono verificarsi in campo aperto, ma allo stesso tempo conducono all'ottenimento di campioni con concentrazione di composti volatilizzati bassa: nel caso dell'odore, questo può comportare difficoltà e imprecisioni nei risultati della successiva analisi olfattometrica che difficilmente è in grado di misurare con accuratezza soddisfacente valori di concentrazione al di sotto delle 50 – 100 ou/m^3 (Capelli et al. 2013).

La scelta della velocità del flusso di gas neutro nei campionamenti mediante Wind Tunnel è quindi una questione che richiede particolare attenzione, al fine di ottenere risultati sperimentali che siano effettivamente rappresentativi per la sorgente areale considerata. Lo studio di Gao e Yates (1998) ha infatti dimostrato come non solo un flusso troppo elevato all'interno della cappa può essere problematico, ma anche un flusso troppo basso può condurre ad errori nella stima dell'emissione: per velocità del flusso eccessivamente ridotte potrebbero infatti verificarsi problemi di saturazione della cappa, simili a quelli tipici delle cappe statiche. Capelli et al. (2013) indicano come ottimali velocità del flusso di gas neutro comprese tra 1 e 10 cm/s.

2.4.2.1 La Wind Tunnel

Come precedentemente dimostrato, le cappe dinamiche sembrano rappresentare uno strumento più preciso rispetto alle cappe statiche per quanto riguarda lo studio dell'emissività di superfici areali passive, ma esse presentano un maggior numero di gradi di libertà che, in fase di progettazione, è necessario tenere in considerazione e ottimizzare: è infatti dimostrato che le stesse caratteristiche e dimensioni della Wind Tunnel possono modificare sensibilmente il fenomeno di volatilizzazione (N. Hudson and Ayoko, 2008a); (N Hudson and Ayoko, 2008b).

L'aspetto principale che caratterizza le cappe dinamiche è sicuramente la corrente flussata al loro interno, che, attraversando internamente la cappa, lambisce la porzione di superficie areale ricoperta dalla stessa. Il flusso di aria utilizzato in fase di campionamento può quindi essere costituito o direttamente da aria dell'ambiente esterno, convogliata all'interno dello strumento, oppure da aria neutra proveniente da bombola che, tramite un'apposita sezione di imbocco, viene fatta flussare all'interno della cappa.

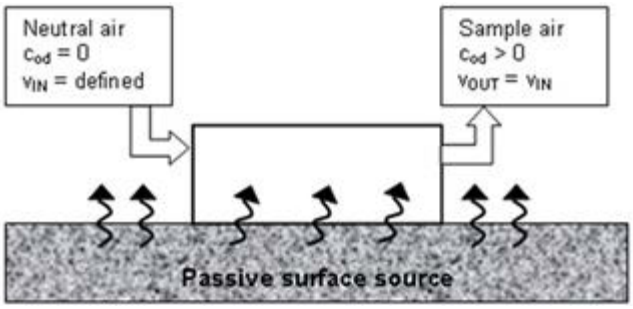


Figura 2-5 Schema di funzionamento di una cappa per il campionamento da superfici areali passive

Le principali problematiche connesse all'utilizzo dell'aria presente sul sito sono varie: innanzitutto, questa può contenere al suo interno delle impurezze che potrebbero interferire con il campionamento e la successiva analisi; in secondo luogo, la direzione del vento e la sua velocità potrebbero non essere quelli desiderati e quindi rendere il campionamento inefficace.

Per ovviare a questi inconvenienti sono state elaborate alcune strategie, come ad esempio l'utilizzo di filtri a carboni attivi per eliminare le impurezze (Gillis and Miller 2000) oppure l'impiego di ventilatori per orientare e regolare il flusso.

Gli studi sulle cappe dinamiche hanno condotto all'elaborazione di dispositivi, denominati Wind Tunnel, che consentono il campionamento da sorgenti areali liquide e solide passive in condizioni ottimali. Le differenze sostanziali tra le Wind Tunnel e gli altri dispositivi di campionamento dinamici risiede nell'ampia gamma di velocità del flusso di gas neutro utilizzabili, nelle particolari modalità di sviluppo del flusso all'interno del dispositivo e nelle modalità di prelievo.

Benché esistano diversi modelli di questo strumento, generalmente una Wind Tunnel presenta un corpo centrale a forma di parallelepipedo o semicilindro con la faccia inferiore, esposta alla superficie emissiva, aperta, in modo da permettere lo scambio con la fase gassosa interna alla cappa. Il corpo centrale è preceduto da una zona di imbocco, generalmente costituita da un divergente, nella quale il flusso di gas neutro si uniforma prima di raggiungere la zona di scambio. Diverse strategie possono essere applicate al fine di uniformare il flusso, come ad esempio l'introduzione di una griglia forata in ingresso e dei deflettori di flusso (Capelli et al., 2009, Jiang et al., 1995, Parker et al., 2010). Al termine della sezione di scambio, è quindi presente un condotto convergente al termine del quale avviene il campionamento.

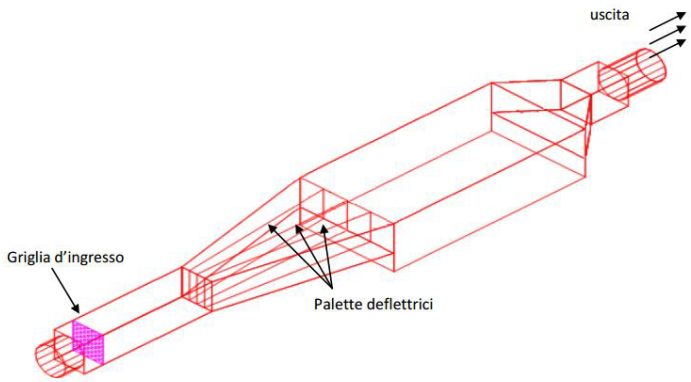


Figura 2-6 Esempio di vista tridimensionale della Wind Tunnel (DGR IX-3018, 2012)

Lo studio delle strategie volte a rendere il flusso di gas immesso il più uniforme possibile è di fondamentale importanza al fine di evitare che si creino vortici o zone di ristagno dell'aria neutra (Jiang et al., 1995, Capelli et al., 2009). Zone stagnanti potrebbero influenzare la volatilizzazione dei composti dalla superficie analizzata e quindi invalidare le prove sperimentali o il campionamento sul campo: l'emissione non sarebbe uniforme, con possibile sottostima dell'OER a causa di accumuli di sostanze nel corpo della cappa. Gao et al. (1998) sottolinea anche la necessità di evitare, oltre a possibili zone di accumulo, anche deficit di pressione all'interno della Wind Tunnel.

Un altro aspetto fondamentale di cui tenere conto è la determinazione delle condizioni ottimali di flusso all'interno della cappa. Gao et al. (1997) infatti evidenzia come l'utilizzo di un divergente e di un convergente garantisca una distribuzione più uniforme del flusso gassoso e permetta di ottenere misure di concentrazione più accurate. Ciò è confermato confrontando i valori di Emission Rate sperimentali con quelli calcolati tramite metodi micrometeorologici.

Infine, durante le prove sul campo bisogna tenere conto di quei fattori ambientali che possono influire sul campionamento: le prove effettuate da Gholson et al. (1991) individuano l'irraggiamento solare nella zona di prelievo e la profondità della superficie emissiva (nel caso di sorgente areale liquida) quali parametri che possono influenzare il dato campionato. Si può quindi concludere che, al fine di mantenere il flusso gassoso sufficientemente elevato, è necessario definire un limite inferiore di velocità al di sotto del quale non è consigliato operare.

L'obiettivo in termini progettuali per quanto riguarda la realizzazione di una Wind Tunnel sarà quindi quello di ricreare condizioni di flusso più uniformi possibili, rendendo i filetti di fluido paralleli alla sorgente e omogenei (Capelli et al., 2009).

Un altro aspetto caratteristico delle Wind Tunnel è la modalità di raccolta del campione. Nel caso di campionamento di odore, il campione viene prelevato per mezzo di appositi bag realizzati in Nalophan® o altro materiale inerte previsto dalla normativa EN 13725:2003. Il bag, che può essere realizzato con volumi diversi a seconda della quantità di gas necessaria per l'analisi, viene collegato direttamente allo sbocco di uscita della cappa per mezzo di un tubicino di Teflon e, al termine del prelievo del campione, viene sganciato dall'attacco all'uscita dalla Wind Tunnel e chiuso con un apposito tappo in attesa dell'analisi.

In base a tutte le considerazioni sopra riportate, si può concludere che l'obiettivo principale di una Wind Tunnel è quello di riprodurre all'interno della cappa condizioni emissive che siano rappresentative della reale situazione in campo aperto. Questo non significa che la Wind Tunnel debba necessariamente simulare la condizione in campo aperto presenti al momento del prelievo (e.g. la reale velocità del vento), ma l'obiettivo principale in fase di progettazione è quello di creare condizioni operative che consentano un campionamento ottimale (senza errori di sottostima o sovrastima) e uniforme. La velocità del flusso verrà quindi regolata al fine di garantire la miglior condizione operativa possibile. D'altra parte risulta essere di fondamentale importanza anche una approfondita comprensione di quanto avviene all'interno della Wind Tunnel, così da poter sviluppare una corretta modellazione; tramite questa, sarà possibile ricalcolare il valore di emissione in campo aperto noto il valore di emissione sotto cappa, ad una certa velocità (Lucernoni et al. 2017).

2.4.2.1.1 Tipologie di Wind Tunnel

I molteplici studi effettuati negli ultimi decenni in ambito di campionamento da sorgenti areali passive hanno portato allo sviluppo di diverse tipologie di Wind Tunnel, al fine di realizzare un dispositivo che rispondesse a tutti i requisiti esposti nel paragrafo precedente. Il processo di miglioramento e ottimizzazione di questa tipologia di cappa dinamica ha infatti condotto alla realizzazione di Wind Tunnel di forme e dimensioni diverse, con particolare attenzione alla realizzazione, all'interno

del corpo centrale, di un flusso di aria il più uniforme e controllato possibile. Anche i materiali di costruzione sono stati modificati nel corso degli studi, al fine di garantire inerzia nei confronti del campione prelevato, resistenza ai fattori ambientali esterni e maneggevolezza del dispositivo.

Tra i diversi studi che hanno condotto allo sviluppo e all'ottimizzazione di Wind Tunnel, il lavoro di Ryden et al. (1985) è senza dubbio da segnalare: essi si sono occupati di emissioni di ammoniaca dal suolo, dimostrando un'ottima corrispondenza tra dato ottenuto mediante campionamento con Wind Tunnel e flusso emissivo ricavato tramite l'utilizzo di metodi micrometeorologici. A tal proposito, sono state utilizzate quattro Wind Tunnel, ciascuna delle quali suddivisa in due parti: il tunnel vero e proprio e il condotto metallico a sezione circolare, all'interno del quale si trova un ventilatore alimentato elettricamente; alla massima potenza, è in grado di generare un flusso di aria all'interno della Wind Tunnel che raggiunge i 4.5 m/s. L'aria aspirata dal tunnel viene accelerata per mezzo di una flangia circolare (D), al fine di migliorare la misura, che viene effettuata tramite anemometro (E). La turbolenza in fase gassosa generata dal ventilatore è attenuata per mezzo di un raddrizzatore di flusso con sezione a nido d'ape (H).

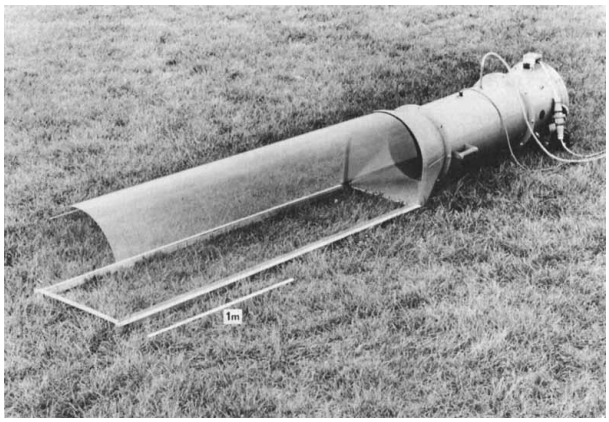


Figura 2-7 La Wind Tunnel di Ryden (Ryden and Lockyer 1985)

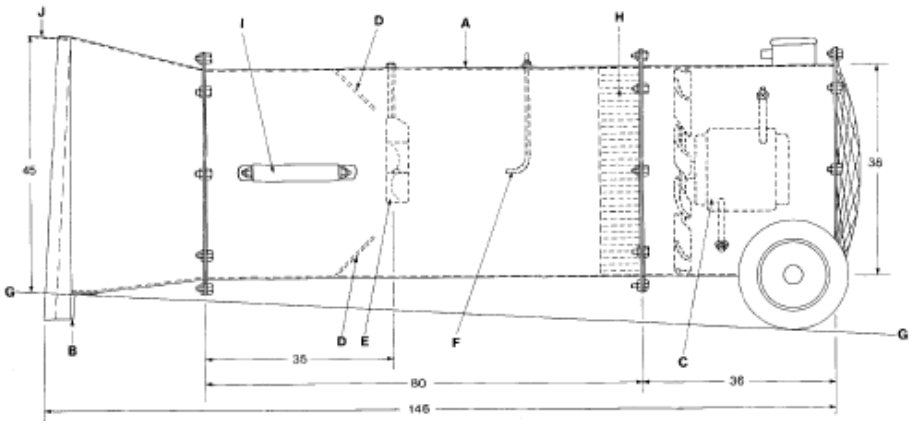


Figura 2-8 Schema della Wind Tunnel di Ryden (Ryden and Lockyer 1985)

In tempi più recenti, Smith e Watts (1994) hanno condotto uno studio volto al confronto dei valori di Odour Emission Rate ottenuti mediante campionamento con due diverse tipologie di Wind Tunnel aventi forma simile, ma diverse dimensioni. La prima cappa da essi considerata (Figura 2-9) ricopre un'area rettangolare di 0.25 m^2. Il flusso di aria all'interno della Wind Tunnel è generato per mezzo di un ventilatore connesso al convergente di uscita. Il campionamento del gas da sottoporre ad analisi viene effettuato all'altezza della sezione convergente, tramite un condotto di prelievo che permette di raccogliere il gas al centro della sezione trasversale del tunnel.

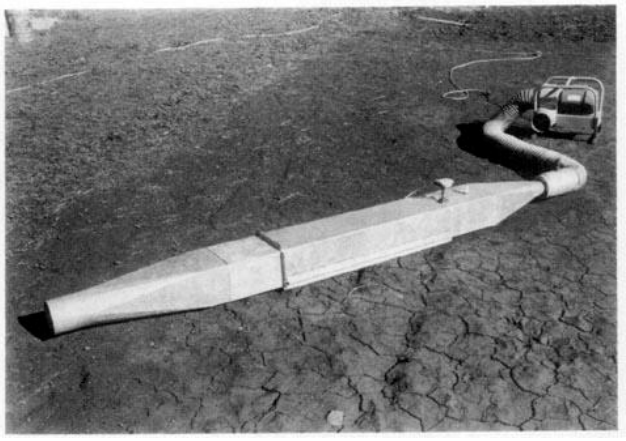


Figura 2-9 La Wind Tunnel di dimensioni minori di Smith (Smith and Watts 1994)

La seconda Wind Tunnel utilizzata da Smith e Watts (Figura 2-10) ricopre un'area emissiva di 1.0 m^2. Anche in questo caso il flusso di aria è generato da un ventilatore

posizionato a valle del tunnel. Il campione gassoso è prelevato all'estremità del convergente di uscita.

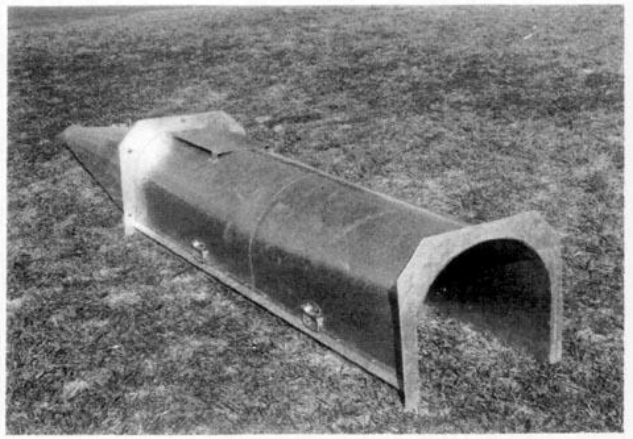


Figura 2-10 La Wind Tunnel di dimensioni maggiori di Smith (Smith and Watts 1994)

Per il campionamento da entrambe le Wind Tunnel, Smith e Watts ritengono adeguato il prelievo in un solo punto, grazie all'effetto di miscelazione del gas causato dalla presenza del convergente. I valori di OER ottenuti mediante l'utilizzo della Wind Tunnel di dimensioni minori sono risultati consistentemente maggiori rispetto a quelli ottenuti con la Wind Tunnel di dimensione maggiore. Il principale fattore responsabile di queste differenze è la diversa altezza delle Wind Tunnel utilizzate, che porta a profili di velocità non del tutto uguali tra loro.

Il lavoro di Bliss et al. (1995) è stato fondamentale per lo sviluppo di una nuova tipologia di Wind Tunnel, le cui caratteristiche costruttive e dimensioni l'hanno resa particolarmente maneggevole per campionamenti su diversi tipi di sorgente areale. Nel loro lavoro, infatti, gli autori hanno analizzato i diversi flussi di velocità all'interno dello strumento e ne hanno modificato le sezioni, la forma, la lunghezza e altre caratteristiche al fine di ottenere un profilo ottimale di velocità e delle prove ripetibili nel tempo.

Questo tipo di Wind Tunnel (Figura 2-11) ad alta portata è composto da un ventilatore che fornisce il flusso di aria, dalla cappa vera e propria e da una pompa da vuoto, che crea una depressione che agevola la raccolta del gas in uscita tramite bag. La cappa presenta una zona divergente al fine di incrementare l'uniformità fluidodinamica del

gas in ingresso. Il campionamento è effettuato tramite un foro nella zona finale contratta della Wind Tunnel, mentre l'aria immessa dall'esterno è convogliata all'interno della cappa per mezzo di un tubo flessibile.

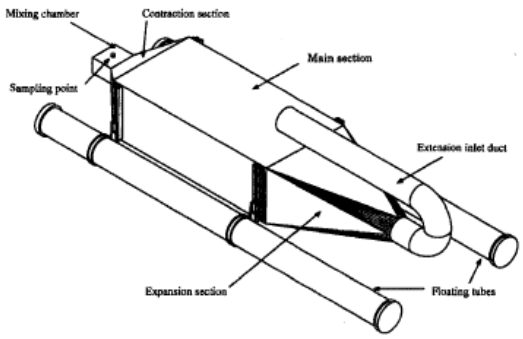


Figura 2-11 La Wind Tunnel di Bliss (Jiang, Bliss, and Schulz 1995)

Le prove fluidodinamiche effettuate in tale lavoro hanno portato ad osservare che il profilo di velocità all'interno della Wind Tunnel è notevolmente modificato al variare della posizione del tubo flessibile di immissione dell'aria. Questo risultato ha quindi condotto gli studi successivi ad elaborare tecniche di immissione del carrier gas più uniformi.

Parker et al. (2008;2010) hanno invece realizzato una Wind Tunnel di dimensioni ridotte rispetto alle tipologie precedentemente descritte, al fine di valutare l'influenza della costante di Henry sulle emissioni di composti organici volatili (VOC).

Figura 2-12 La Wind Tunnel di Parker (David B Parker et al. 2008)

Tale cappa presenta forma rettangolare con un'area esposta alla superficie liquida di 0.046 m^2. La struttura di base della Wind Tunnel è realizzata in acciaio con ricopertura

superiore in Plexiglas. In questa versione di cappa non sono presenti convergente e divergente per il flussaggio dell'aria; il flusso laminare all'interno della cappa è garantito dalla distribuzione dell'aria lungo tutta la sezione del lato di immissione tramite sei fori di diametro di 5 mm, mentre l'uscita del flusso avviene tramite tre fori del diametro di 1.3 cm posizionati sulla superficie superiore di Plexiglas. L'aria neutra in ingresso viene flussata tramite compressore e successivamente fatta passare attraverso un filtro a carboni attivi, al fine di rimuovere gli eventuali VOC presenti nel gas. Grazie alla sua struttura semplificata e compatta, questo tipo di cappa risulta particolarmente pratico per prove sperimentali di laboratorio.

Di particolare importanza anche ai fini del presente lavoro di tesi risulta essere infine la Wind Tunnel sviluppata dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano. Tale cappa è stata progettata nel rispetto della normativa EN 13725:2003, seguendo le indicazioni fornite dalla Linea guida di Regione Lombardia (Capelli et al., 2009). Questo tipo di Wind Tunnel può essere utilizzato sia per campionamenti da superfici liquide che da superfici solide. Il lavoro di Capelli et al. (2009) ha permesso perciò di elaborare un dispositivo con diversi accorgimenti tecnici in grado di migliorare la stabilità fluidodinamica della fase gassosa flussata, rispetto ai modelli già presenti in letteratura.

Tale Wind Tunnel, realizzata in PVC, presenta le seguenti caratteristiche costruttive:

- sviluppo della cappa completamente in orizzontale (lunghezza del corpo centrale di 0.5 m), senza alcuna curva di inversione di flusso in ingresso o in uscita;

- utilizzo di un condotto in ingresso e di un divergente allungati (rispettivamente lunghi 0.35 m e 0.4 m), al fine di garantire un completo sviluppo dello strato limite fluidodinamico;

- utilizzo di alette di deflessione del flusso d'aria all'interno del divergente, in modo che la portata di aria venga suddivisa in filetti omogenei e paralleli tra loro;

- altezza costante lungo tutta la cappa, per evitare alterazioni fluidodinamiche.

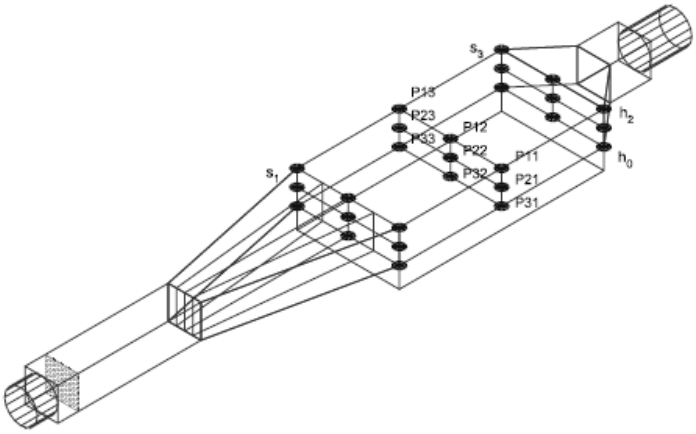


Figura 2-13 Schema dei punti di prelievo nella Wind Tunnel per lo studio di Capelli et al. (2009)

Le caratteristiche fluidodinamiche sono state verificate nel medesimo studio: le misure della velocità del flusso di aria neutra flussata dall'esterno sono state raccolte in 27 punti distribuiti lungo il corpo centrale della cappa; tali prove hanno condotto alla conclusione che il flusso di aria all'interno della Wind Tunnel è effettivamente uniforme. Al fine del mantenimento di condizioni operative ottimali e di una condizione fluidodinamica del gas che lambisce la superficie emissiva di moto laminare con strato limite completamente sviluppato, Capelli et al. indicano come ottimali velocità del flusso comprese tra 1 e 10 cm/s. Come si può osservare in Figura 14, la Wind Tunnel può essere anche munita di appositi galleggianti, per analisi da sorgente areale liquida.

Figura 2-14 La Wind Tunnel del Laboratorio Olfattometrico

Dal lavoro di Hudson e Ayoko (2008b) è possibile osservare l'elevato numero di diverse Wind Tunnel esistenti. Come accennato, in riferimento agli studi precedentemente citati, i risultati possono variare notevolmente in funzione della

tipologia di cappa utilizzata per il campionamento. Per questo motivo risulta di grande importanza lo studio dei fenomeni che regolano la volatilizzazione all'interno delle cappe, allo scopo di rendere confrontabili fra loro i risultati indipendentemente dalla tipologia di dispositivo utilizzata.

2.5 Odore da bacini aerati

In questo capitolo si chiarirà il significato di bacino aerato e si spiegherà l'importanza dello studio dell'emissione di odore da questa tipologia di sorgente. I bacini aerati sono caratterizzati da un flusso verticale di gas entro un liquido, questo processo è associato a un'emissione di odore (P Gostelow, Parsons, and Stuetz 2001a). Esempi di questa tipologia di fonte sono le vasche di trattamento biologico presenti in impianti di depurazione acque reflue.

Qui le sostanze organiche inquinanti disciolte nei liquami vengono degradate attraverso l'azione di particolari microorganismi che, unendosi in colonie su supporti fibrosi, costituiscono i fiocchi che formano il cosiddetto "fango attivo" (Figura 2-15). L'aria necessaria per la sopravvivenza dei microorganismi e l'ossidazione degli inquinanti è insufflata dal fondo della vasca ed è responsabile dell'emissione di odore (P Gostelow, Parsons, and Stuetz 2001a).

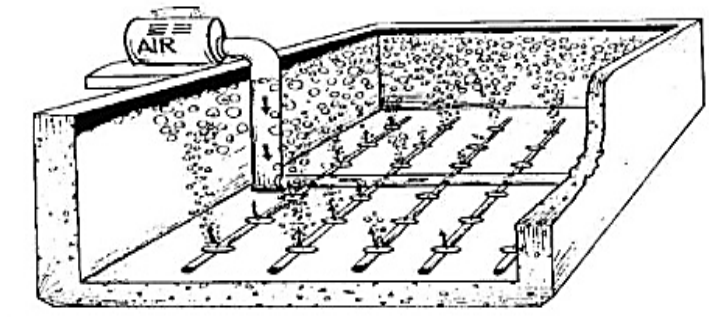


Figura 2-15 Schema di funzionamento di una vasca di aerazione con insufflamento di aria dal fondo.

L'aerazione dei liquami può essere effettuata con:

- metodi ad aerazione meccanica

- metodi ad insufflamento d'aria compressa
- metodi a insufflamento di O2

Nel primo metodo l'aerazione si ottiene frammentando l'acqua in minutissime goccioline che vengono spruzzate nell'atmosfera, dove assorbono O2 dall'aria per poi ricadere dentro la massa liquida.

Il metodo meccanico tradizionale è quello Kessener in cui l'agitazione è prodotta in corrispondenza della superficie della vasca per mezzo di lamine fissate a un asse longitudinale girevole situato lungo un lato, mentre dal lato opposto è situato un deflettore, in modo che il liquame è costretto a girare in modo continuo intorno alla vasca. Abbastanza diffuso è il metodo di aerazione meccanica per mezzo di turbine (preferibili quelle ad alto numero di giri), che ruotano orizzontalmente, immerse a 5–15 cm di profondità.

Nei metodi ad insufflamento d'aria compressa, di solito con efficienza di trasferimento di ossigeno più alta, l'ampliamento della superficie di contatto gas-acqua si ottiene mediante l'introduzione nella massa liquida, a una opportuna profondità, di bollicine d'aria. Il rapporto percentuale tra il peso di O2 assorbito dall'acqua nell'unità di tempo e quello fornito si chiama efficacia di aerazione (E). Tale valore è funzione del diametro delle bolle. I sistemi a bolle minute rendono più facile la dissoluzione di O2 nell'acqua (E elevato) ma hanno un basso potere rimescolante del miscuglio fango-liquame, quelli a bolle grossolane hanno i vantaggi inversi e inoltre risultano più economici. Comunque si ha una prevalenza nell'utilizzo dei metodi a bolle minute rispetto a quelli a bolle grossolane. Di regola le bolle vengono immesse nella vasca attraverso dei diffusori posti sul fondo della stessa.

Nel terzo metodo, molto costoso ma molto efficace, viene utilizzato direttamente O2 stipato in serbatoi allo stato liquido che viene erogato allo stato gassoso mediante insufflatori posti, di solito, sul fondo della vasca di ossidazione. Questo sistema non è utilizzato durante il normale funzionamento dell'impianto, ma solo in casi di emergenza, per esempio per ossigenare velocemente la vasca ed evitare la morte dei microrganismi presenti in caso di un drastico abbassamento di O2.

In un impianto di acque reflue, però, gli odori non vengono emessi da un'unica fonte, molte fasi del processo devono essere analizzate al fine di determinare l'impatto odorigeno complessivo. (Carrera-Chapela et al. 2014)

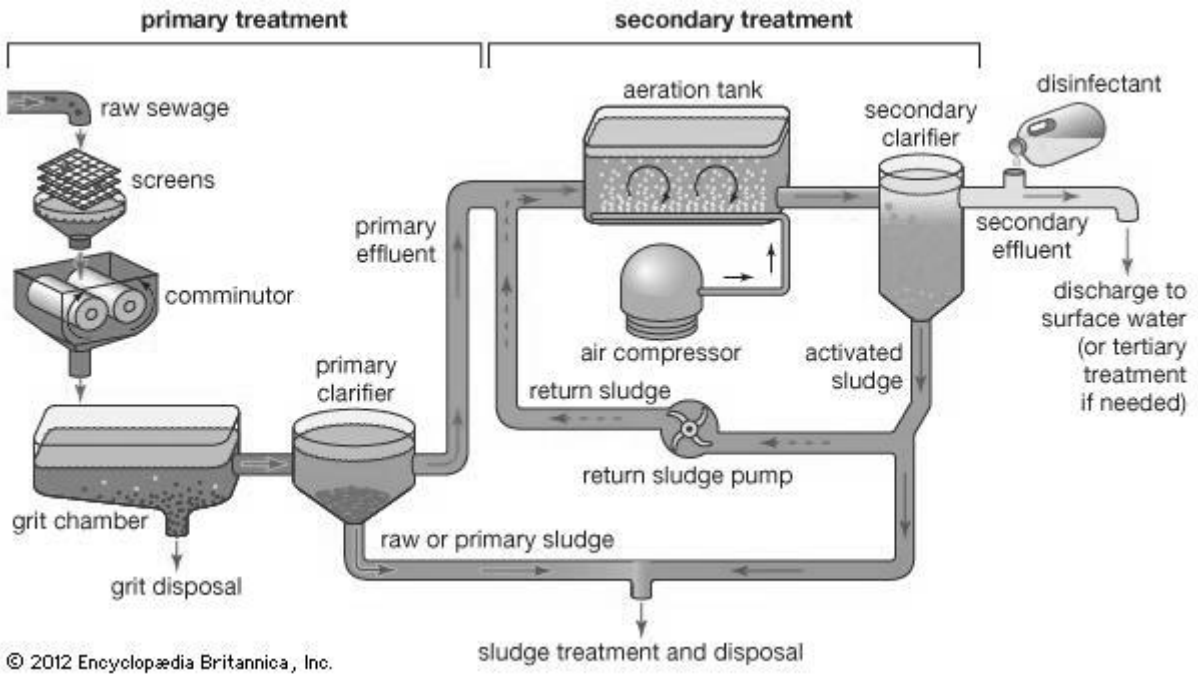


Figura 2-16 Diverse fonti di emissione di voc in un impianto di trattamento acque reflue

Come mostrato in Figura 16 solitamente in un impianto di trattamento delle acque reflue si distinguono due linee specifiche: la linea acque nella quale vengono trattati i liquami grezzi provenienti dalle fognature e la linea fanghi che si occupa dei fanghi separati dal refluo chiarificato durante le fasi di sedimentazione previste nella linea acque. Le fonti di emissione di un WWTP possono essere classificate come segue:

- Sorgenti areali passive, anche chiamate superfici quiescenti, caratterizzate dall'assenza di un flusso d'aria verso l'esterno. Le vasche di sedimentazione primaria e secondaria e quelle di ispessimento sono esempi di fonti passive. Le vasche di sedimentazione primaria promuovono l'emissione di composti odorigeni formati nel sistema fognario in virtù della vasta area a contatto con l'atmosfera. Queste operazioni unitarie sono state identificate come le principali fonti di odore in molti impianti di trattamento delle acque.
- Sorgenti areali aerate, aventi un flusso d'aria in uscita per la presenza di sistemi di aerazione all'interno del serbatoio. Le vasche di trattamento a fanghi attivi sono

esempi di sorgenti areate in cui la concentrazione di odore nella fase liquida viene ridotta grazie all'ossidazione biologica. Tali bacini possono comunque essere fonti di odore significative in quanto il flusso di aria uscente dal bacino favorisce l'emissione di composti odorigeni in atmosfera.

Al fine di campionare in modo corretto l'emissione di odore da una sorgente aerata è necessario identificare la relativa tipologia di fonte e i meccanismi di emissione associati. Come descritto in precedenza, la normativa in materia di odore distingue due tipologie di sorgente areali, quelle attive e quelle passive, ciascuna con le relative tecniche di campionamento. Un bacino aerato, però, non è assimilabile né a una fonte attiva né a una passiva. Per quanto riguarda le sorgenti attive, nel bollettino ufficiale della Regione Lombardia viene fissato un limite inferiore per il flusso d'aria uscente di 50 m3/m2h. Il limite è puramente indicativo, ma generalmente le vasche di aerazione raggiungono velocità di emissione pari a 5-8 m3/m2h. D'altra parte i bacini aerati non possono essere considerati neppure sorgenti passive in quanto la superficie della vasca non è quiescente, ma turbolenta.

Di seguito si analizzeranno i meccanismi di trasferimento di materia dal bacino aerato all'atmosfera.

2.5.1 Meccanismi di emissione di odore

Affinché un odore sia percepito, esso deve innanzitutto essere trasferito dalla fase liquida a quella gassosa, in questo caso l'atmosfera. Sono importanti non solo la presenza di composti odorigeni nel bacino di aerazione, ma anche le condizioni che promuovono il trasferimento di massa.

Si analizzerà dunque l'emissione di odore da bacini aerati concentrandosi sul caso particolare di vasca a fanghi attivi. Assumendo perfetta miscelazione, il bilancio di massa sul bacino è (Santos et al. 2009):

$$V * \frac{dC}{dt} = QC_0 - QC + R_v + R_s + R_{ad} + R_{ab} + R_b$$

Dove:

- C0 è la concentrazione di contaminante nella fase liquida che entra nell'unità;

- C è la concentrazione di contaminante dopo la miscelazione all'interno del fluido;
- V è il volume dell'unità (m3) e Q è la portata di acqua reflua;
- Rv, Rs, Rb, Rad, Rab e Rq rappresentano i tassi di rimozione dei contaminanti mediante volatilizzazione, stripping, biodegradazione, adsorbimento, assorbimento e ossidazione chimica, rispettivamente.

Si passerà ora alla trattazione più approfondita dei meccanismi di volatilizzazione e stripping.

2.5.1.1 Volatilizzazione

Il trasferimento di materia tramite volatilizzazione, studiato per bacini quiescenti, avviene tramite due principali meccanismi: la diffusione, la cui forza motrice è la differenza di concentrazione del composto odorigeno tra la fase liquida e quella gassosa, e la convezione forzata, legata alla velocità del vento.

2.5.1.1.1 Modello a due film

Il modello a due film convenzionale è stato utilizzato molto spesso in letteratura per l'analisi della volatilizzazione di una miscela solvente-soluto (Whitman, 1924; Liss e Slater, 1974; Bianchi, 1997).

Secondo tale modello la molecola di soluto che passa dalla fase liquida alla fase gassosa deve attraversare due film, quello liquido e quello gassoso.

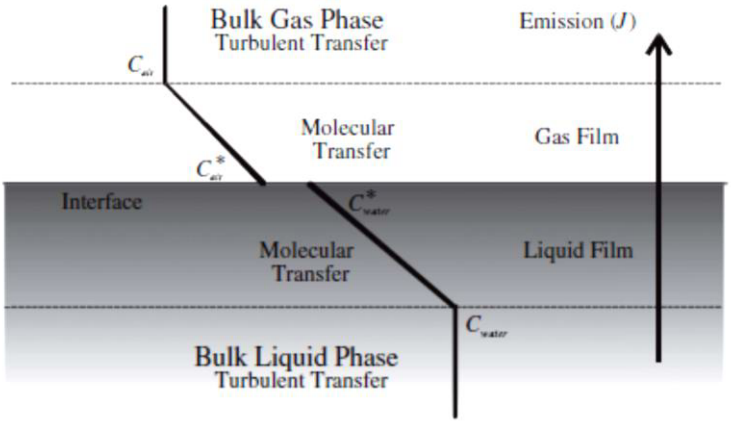


Figura 2-17 Descrizione del processo di trasferimento di massa all'interfaccia gas-liquido (Meri et al. 2012)

Il flusso di massa (J) può quindi essere scritto come il prodotto tra la differenza delle concentrazioni e un coefficiente di trasferimento di massa che differisce per lo strato liquido (kL) e lo strato gassoso (kG). Assumendo condizioni stazionarie il flusso attraverso il film liquido eguaglia il flusso attraverso il film gassoso:

$$J = k_L * (C_{water} - C^*_{water}) = k_G * (C^*_{air} - C_{air})$$

Dove:

- kL è il coefficiente di scambio nel film liquido
- C_{water} è la concentrazione di soluto nella fase liquida
- C_{air} è la concentrazione di soluto nella fase gassosa
- C^*_{water} è la concentrazione del soluto all'interfaccia tra film liquido e film gassoso
- C^*_{air} è la concentrazione del soluto all'interfaccia tra film gassoso e fase vapore

Dal momento che la concentrazione di composto all'interfaccia non può essere misurata direttamente, si presume che si raggiunga l'equilibrio e sia valida la legge di Henry:

$$C^*_{air} = H_{cc} * C^*_{water}$$

Dove H_{cc} è una forma adimensionale del coefficiente di Henry (Sander 2015).

Quindi il flusso può essere scritto come:

$$J = K_L * \left(C_{water} - \frac{C_{air}}{H_{cc}}\right)$$

Dove KL è il coefficiente di scambio massivo totale calcolato come segue:

$$K_L = \left(\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G * H_{cc}}\right)^{-1}$$

In questo modo il coefficiente di trasferimento di massa complessivo KL incorpora sia gli effetti della legge di Henry sia i singoli trasferimenti di massa attraverso i film liquido e gassoso (Meri et al. 2012).

Di seguito analizzeremo i principali fattori che influenzano l'emissione odorigena: le caratteristiche chimico-fisiche degli odoranti, le temperature di aria e sorgente areale e la velocità del vento.

2.5.1.1.2 Caratteristiche chimico-fisiche dei composti odorigeni

La costante di Henry è, per soluzioni diluite, il parametro chimico-fisico che caratterizza il rapporto tra odorante in fase liquida e in fase gas e influenza il trasferimento di massa all'interno dei due film (D. B. Parker et al. 2010).

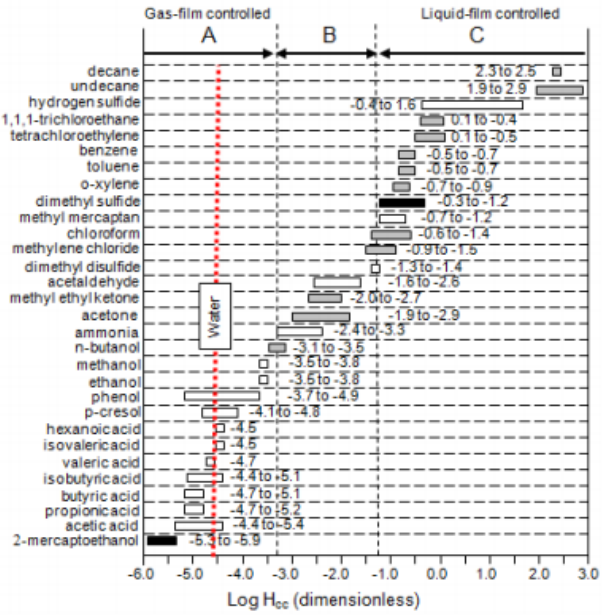


Figura 2-18 Classificazione di composti selezionati in base alla costante di Henry adimensionale (D. B. Parker et al. 2010)

Come mostrato nella figura seguente, alcune molecole sono in grado di attraversare uno dei due film con grande facilità, mentre risultano ostacolate nel passaggio attraverso l'altro film. È quindi necessario distinguere due diversi tipi di molecole:

- le sostanze che risultano essere "gas-phase controlled", ovvero controllate dal film gassoso: per queste il maggiore impedimento nel processo di volatilizzazione risultare essere il passaggio attraverso il film gassoso e il suo percorso è come quello rappresentato concettualmente in figura (molecola A).

- le sostanze definite come "liquid-phase controlled", cioè quelle sostanze che presentano la maggiore resistenza al proprio passaggio nel film liquido e il cui percorso è rappresentato in figura nella molecola C.

- le sostanze con un comportamento intermedio e che quindi presentano resistenze in entrambi i film (molecola B)

La costante di Henry dunque risulta essere fondamentale in questo studio non solo perché compare all'interno delle equazioni del flusso, ma anche come discriminante nella classificazione delle diverse sostanze nei tre gruppi presentati in precedenza (Hudson and Ayoko 2008a).

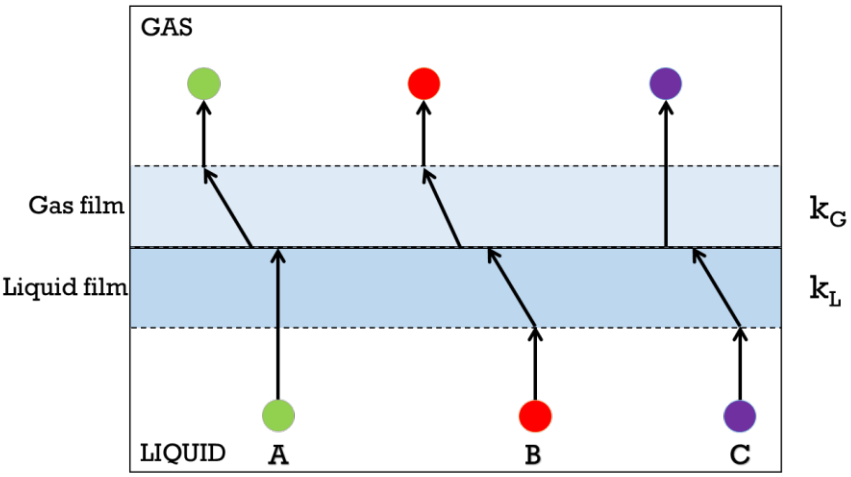


Figura 2-19 Schema di trasferimento di materia nel modello a due film per tre diverse tipologie di composti. Molecola A (gas-film controlled), molecola C (liquid-phase controlled) e molecola B (gas and liquid-film controlled)

2.5.1.1.3 Temperatura della fase liquida

Come detto, anche la temperatura è una grandezza determinante nel fenomeno emissivo, poiché grandezze come la viscosità cinematica, la diffusività molecolare e la stessa costante di Henry, sono dipendenti dalla temperatura.

Catalan et al, nel loro studio (Catalan et al. 2009), hanno misurato le emissioni di composti solforati ridotti (H2S, COS, CH3SH, DMS, CS2, DMDS) dai chiarificatori primari e secondari per rispettivamente 8 e 22 giorni. Le concentrazioni dei singoli RSC (reduced sulphur compounds) su ciascun lato della superficie del chiarificatore (interfaccia gas/ liquido) sono collegate attraverso la legge di Henry. Poiché la costante di legge di Henry varia con la temperatura, ci si può aspettare una dipendenza dei flussi di emissione di RSC con la temperatura. La dipendenza della costante di Henry dalla temperatura è espressa dalla relazione:

$$H(T) = H^{\Theta} e^{\frac{-\Delta H_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^{\Theta}}\right)}$$

Dove:

- H^{Θ} è la costante di Henry calcolata alla temperatura di 25°C
- T^{Θ}= 298K
- ΔH_{sol} corrisponde all'entalpia di dissoluzione [Pa m^3/mol]. I valori del termine $\frac{\Delta H_{sol}}{R}$ sono tabulati per un elevato numero di composti nell'articolo di Sander (2015).

I risultati per il chiarificatore primario suggeriscono che solo il flusso di emissione di CS2 è significativamente correlato con la temperatura, in particolare il flusso di emissione di CS2 aumentava all'aumentare della temperatura. I tassi di emissione di tutti gli altri RSC nel chiarificatore primario non sembravano essere correlati alla temperatura.

I risultati per il chiarificatore secondario, tuttavia, suggeriscono significative correlazioni positive tra temperatura e flussi di emissione di DMS, COS e CS2. Poiché il DMS era il RSC più abbondante emesso dal chiarificatore secondario, il flusso di emissione era anche significativamente correlato con la temperatura.

	H_2S	COS	CH_3SH	DMS	CS_2	DMDS	TRS
Primary clarifier							
Correlation coefficient R	0.14	−0.23	0.14	−0.10	0.77	0.22	0.17
p value	0.74	0.58	0.74	0.81	0.025	0.60	0.70
Secondary clarifier							
Correlation coefficient R	−0.27	0.38	0.087	0.38	0.40	0.0018	0.37
p value	0.23	0.092	0.71	0.082	0.073	0.99	0.10

Figura 2-20 Coefficienti di correlazione di Pearson (R) e p-value tra temperatura della flux chamber e flussi di emissione di RSC.

L'effetto della temperatura è stato studiato anche nello studio di Bliss et al (Jiang, Bliss, and Schulz 1995), hanno analizzato le emissioni di ammoniaca da una superficie d'acqua utilizzando una Wind Tunnel.

In teoria, un aumento della temperatura causerà un'elevata costante di ripartizione all'equilibrio e una minore solubilità dell'ammoniaca in acqua. Questi effetti possono aumentare la pressione parziale dell'ammoniaca nell'aria e di conseguenza il tasso di emissione dell'ammoniaca.

L'effetto della temperatura sull'emissione di ammoniaca è tuttavia trascurabile rispetto alla velocità del vento, il cui effetto potrebbe essere di diversi ordini di grandezza superiore a quello della temperatura.

In questo studio è stato studiato anche il contributo della pressione, e i risultati sottolineano che l'effetto della pressione può essere trascurato.

2.5.1.1.4 Velocità del vento

È stato appurato sperimentalmente (Capelli et al., 2009; Bliss, Jiang & Schulz, 1995; Lucernoni et al., 2017) che il modello più appropriato per la modellazione del coefficiente di scambio di materia k_G all'interfaccia tra il liquido e l'atmosfera all'interno di una Wind Tunnel risulta il modello a singola lastra piana.

La trattazione è basata sulla teoria dello strato limite di Prandtl (Anderson 2005) e individua come contributo predominante allo scambio di materia tra superficie del liquido e fase gas il movimento dell'aria sovrastante la superficie stessa (trasferimento di massa convettivo), piuttosto che la diffusione pura. Una soluzione esatta della teoria porta all'espressione finale per un coefficiente di trasferimento di massa medio su una lunghezza all'interno della zona di flusso laminare. In termini di numero di Reynolds (Re) e numero di Schmidt (Sc), l'espressione è:

$$k_G = 0.664 \frac{D}{L} * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{\frac{1}{3}}$$

Dove:

- L: lunghezza della superficie nella direzione del flusso [m];
- D: diffusività del composto nel liquido considerato [m^2/s].

In seguito alla sostituzione di Re e Sc:

$$k_{C,cal} = 0.664 \frac{D}{L} * \left(\frac{\rho * U * L}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{\mu}{D * \rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Dove:

- U: velocità dell'aria [m/s];
- ρ: densità del fluido [kg/m^3];

- μ: viscosità del fluido [kg/m/s].

Dall'equazione precedente possiamo vedere che il tasso di emissione degli odori è una funzione esponenziale della velocità dell'aria alla potenza 0,5.

2.5.1.2 Stripping

Il trasferimento di massa attraverso le bolle d'aria che si diffondono nel refluo dal sistema di aerazione posto sul fondo della vasca può essere modellato come uno stripping, l'emissione [kg/s] è data da (Santos et al. 2009):

$$R_s = -Q_b * C * H_c * \gamma$$

Dove:

- Q_b è la portata volumetrica delle bolle [m^3/s];
- H_c è la costante di Henry [-];
- C è la concentrazione nel liquido [kg/m^3];
- γ rappresenta il grado di saturazione (equilibrio chimico) raggiunto da una bolla nel momento in cui raggiunge l'interfaccia liquame-atmosfera [-].

Matter-Muller et al. (1981), considerando che le bolle nel liquido fossero parzialmente saturate, hanno presentato la seguente espressione per stimare il grado di saturazione:

$$\gamma = 1 - \exp(-\frac{K_L a\, V}{Q_b H_C})$$

Dove:

- K_L è il coefficiente complessivo di trasferimento di massa [m/s];
- a è l'area interfacciale per unità di volume [m2/m3];
- V è il volume del serbatoio occupato dal liquido [m3].

L'espressione qui riportata per il grado di saturazione delle bolle d'aria nella fase liquida è soltanto una delle relazioni presenti in letteratura, di seguito verranno riportati i diversi modelli considerati per affrontare il problema dell'emissione di materia da bacini aerati e le relative equazioni per il calcolo di γ.

I coefficienti complessivi di trasferimento di massa (K_L) per diversi inquinanti sono correlati ai coefficienti di trasferimento di massa dell'ossigeno da un'espressione formulata da Munz e Roberts (1989):

$$\frac{K_{LC}}{K_{LO2}} = \left(\frac{D_{LC}}{D_{LO2}}\right)^{n} * \left(1 + \frac{1}{\frac{H_C k_G}{k_L}}\right)^{-1}$$

Dove:

- D_{LC} e D_{LO2} sono i coefficienti di diffusione nella fase liquida rispettivamente per il composto e per l'ossigeno [m^2/s]
- n è una costante considerata pari a 0.6 (Corsi et al., 1992).

L'approccio di utilizzare il coefficiente di trasferimento dell'ossigeno e il rapporto delle diffusività molecolari per prevedere i tassi di emissione di composti organici volatili (VOC) in sistemi naturali di acqua e aerazione viene utilizzato quando il coefficiente di trasferimento dell'ossigeno è noto (Hsieh, Babcock Jr, and Stenstrom 1993).

L'area interfacciale specifica, invece, dipende dalla geometria, dalle condizioni operative e dal sistema gas-liquido e può essere espressa tramite la seguente relazione (Ullmann 1998)(Kantarci, Borak, and Ulgen 2005):

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_B}$$

Dove:

- ε_G è l'hold up gassoso, ovvero il rapporto tra il volume di gas e il volume totale
- d_B è il diametro medio delle bolle

La Figura 2-21 mostra che l'area di interfaccia specifica cresce all'aumentare della portata del gas.

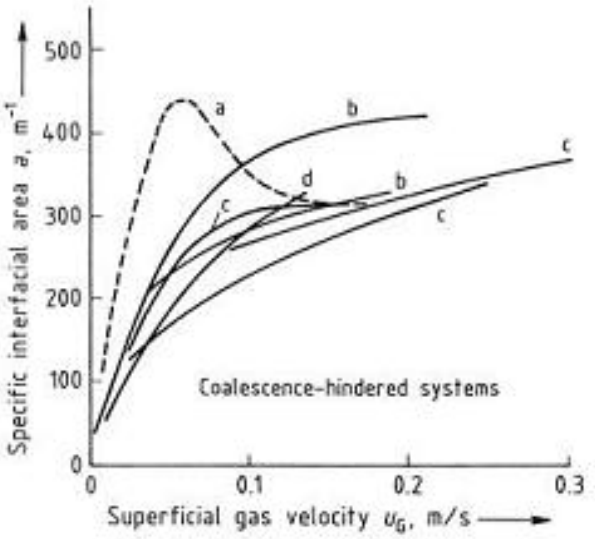


Figura 2-21 Area interfacciale specifica in funzione della velocità superficiale del gas. Le curve si riferiscono a colonne a bolle sperimentali di diverso diametro a) dt=0.102 m; b) dt=0.29 m; c) dt=0.14 m; d) dt= 0.1 m; – – – piatto poroso; — piatto forato (Ullmann 1998)

Nell'espressione sopra citata dell'area interfacciale specifica compaiono altri due parametri che influenzano il trasferimento di materia mediante stripping: l'hold up gassoso e il diametro delle bolle.

L'hold up gassoso rappresenta il rapporto tra il volume di gas e il volume totale del sistema:

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_G + V_L}$$

Esso aumenta al crescere della portata del gas, della pressione di esercizio e della presenza di tensioattivi, mentre diminuisce all'aumentare della viscosità del liquido e della presenza di solidi sospesi.

La dimensione delle bolle, invece, dipende principalmente dal tipo di distributore utilizzato e dal tipo di flusso: in regime omogeneo la distribuzione dei diametri delle bolle è più omogenea, mentre in regime di flusso turbolento la distribuzione diventa eterogenea e compaiono bolle di diametro maggiore (Figura 2-22).

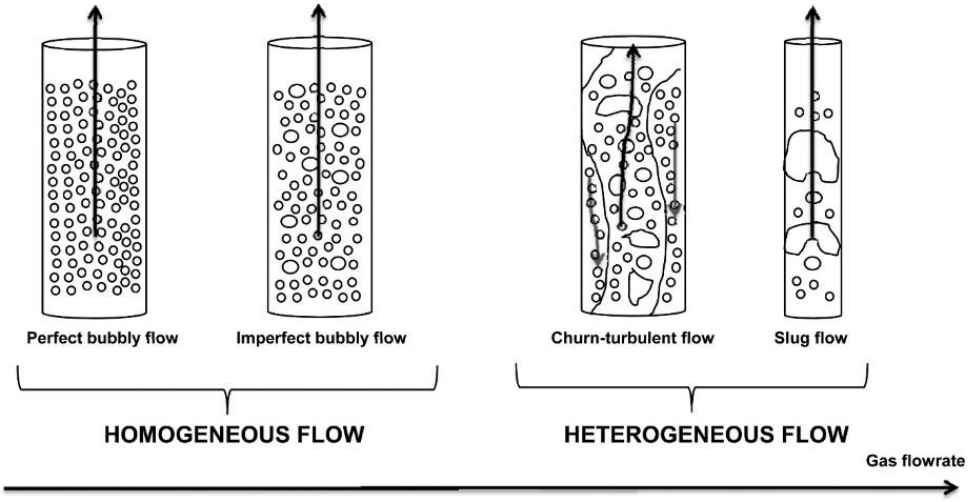


Figura 2-22 Variazione della dimensione delle bolle al variare del regime di flusso (Ullmann 1998)

È possibile notare in Figura 2-23 Velocità di risalita delle bolle per il sistema acqua-aria (Ullmann 1998)Figura 2-23 che la velocità di risalita delle bolle è influenzata dalla dimensione delle stesse, infatti bolle più grandi risalgono più velocemente rispetto a bolle più piccole.

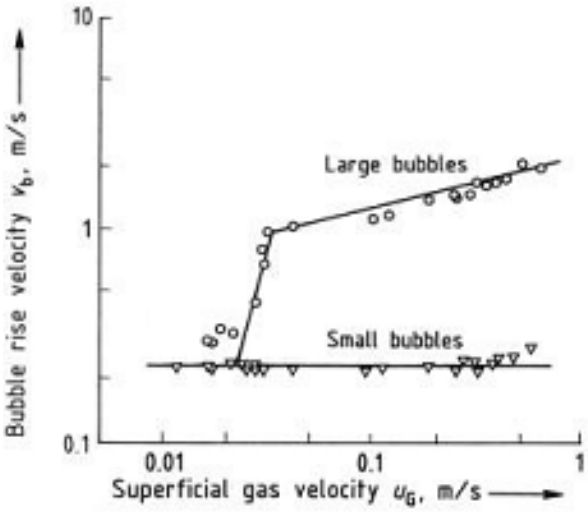


Figura 2-23 Velocità di risalita delle bolle per il sistema acqua-aria (Ullmann 1998)

Esistono evidenze sperimentali che dimostrano la dipendenza tra l'emissione di composti in atmosfera e i parametri sopra citati. Il flusso di aerosol dal bacino di aerazione WWTP, ad esempio, può essere confrontato con le misurazioni di laboratorio per studiare la formazione di aerosol sulla superficie dell'oceano (Tyree et al., 2007; Tyree and Allen, 2008). In tale studio, la concentrazione di sali, la velocità di gorgogliamento superficiale e la dimensione delle bolle hanno influenzato

significativamente il flusso di aerosol dalla superficie della vasca aerata. Ci si aspetta che la presenza di tensioattivi, maggiori dimensioni delle bolle d'aria e portate volumetriche gassose inferiori riducano il flusso di aerosol. (Upadhyay et al. 2013)

Altri fattori possono influenzare l'emissione di odore tramite stripping, tra questi la presenza di tensioattivi nel refluo aerato e le variazioni meteorologiche stagionali in termini di temperatura dell'aria e velocità del vento (J. Chern et al., 2001, Yang et al. 2012).

2.5.1.2.1 Presenza di tensioattivi

I tensioattivi si trovano spesso nelle acque di scarico domestiche e industriali, e sono stati studiati i loro effetti sulla velocità di trasferimento di ossigeno e VOC. La presenza di tensioattivi ha un duplice effetto (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.).

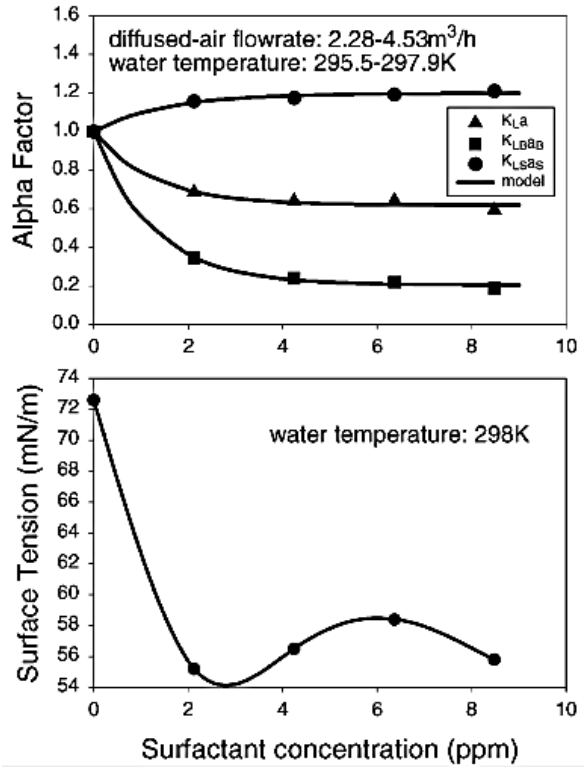


Figura 2-24 Fattori alfa sperimentali e predetti a diverse concentrazioni di tensioattivo. Il fattore alfa è il rapporto tra il coefficiente di trasferimento di massa volumetrico nelle acque reflue e quello in acqua pulita (J. Chern, Chou, and Shang 2001).

Le molecole di tensioattivo possono orientarsi sulla superficie interfacciale delle bolle di gas e creare una barriera alla diffusione di ossigeno e VOC (questa riduzione in

generale è maggiore per gli aeratori a bolle fini); il coefficiente di trasferimento di massa K_{LB} diminuisce quindi in modo significativo. Tuttavia, la presenza di tensioattivi riduce la tensione superficiale e determina una diminuzione delle dimensioni della bolla di gas; aumenta quindi l'area di trasferimento di massa specifica a_{BVOC}. Gli effetti combinati portano a una diminuzione di $K_{LB}a_{BVOC}$ con l'aumento della concentrazione di tensioattivi.

D'altra parte, nella zona di aerazione superficiale, dove l'alta turbolenza del liquido limita la formazione di un film di tensioattivo adsorbito, la riduzione della tensione superficiale può causare un maggior intrappolamento di aria e quindi favorire il trasferimento di ossigeno e VOC.

Nelle acque reflue domestiche, la concentrazione di tensioattivo è in genere inferiore a 8 ppm; pertanto, la presenza di tensioattivo sembra avere poca influenza sull'emissione di VOC da questo tipo di fonti. (J. Chern, Chou, and Shang 2001).

2.5.1.2.2 Variazioni atmosferiche stagionali

Per quanto riguarda le condizioni atmosferiche, Yang et al. (Yang et al. 2012) hanno verificato che in sistemi aperti quiescenti come i bacini di sedimentazione primaria e secondaria, le alte velocità del vento in primavera hanno portato a tassi di emissione di VOC più elevati rispetto a quelli delle altre tre stagioni (Figura 2-25).

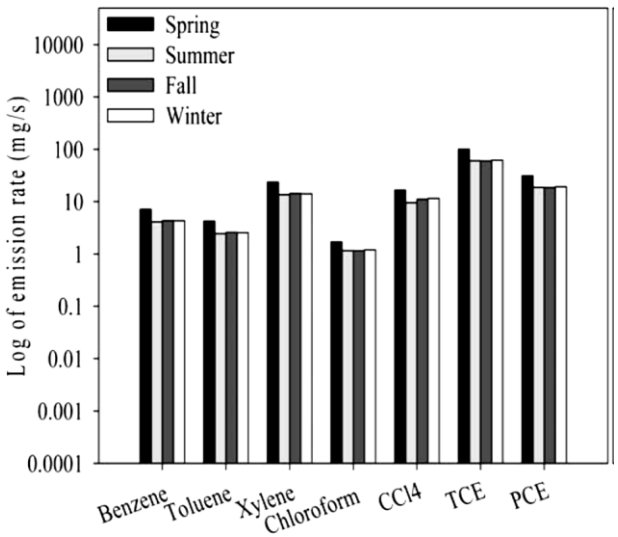


Figura 2-25 I tassi di emissione calcolati di sette VOC nei bacini di sedimentazione primaria dell'impianto di trattamento delle acque reflue (Yang et al. 2012).

Sono stati invece trovati andamenti diversi per il processo di trattamento a fanghi attivi. Una possibile spiegazione è che l'effetto dell'aerazione sui tassi di emissione di VOC era più significativo di quello delle variazioni stagionali, quest'ultime in termini di variazione della temperatura dell'aria e della velocità del vento. L'emissione di VOC, infatti, è risultata più elevata in stagioni più fredde e meno ventose (inverno e autunno), in contrapposizione ai risultati ottenuti per i bacini quiescenti.

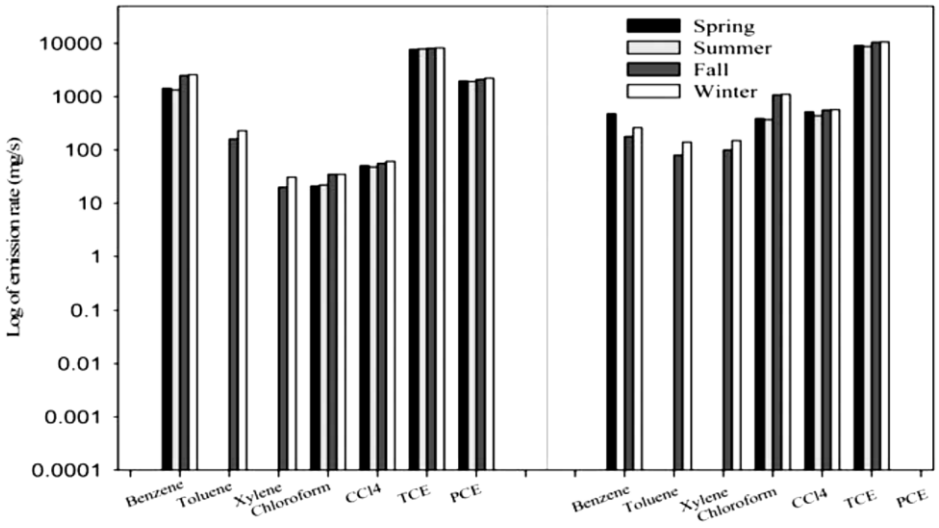


Figura 2-26 I tassi di emissione di VOC calcolati per il processo a fanghi attivi (Yang et al. 2012)

Partendo dall'evidenza teorica e sperimentale che vasche quiescenti e bacini aerati non sono caratterizzati dagli stessi meccanismi di trasferimento di materia e variazioni nei parametri sopra citati, quali temperatura e velocità del vento, non hanno la medesima influenza sulle due diverse tipologie di sorgente, lo scopo di questa tesi è individuare i meccanismi controllanti nell'emissione di odore dalle vasche aerate.

Di seguito si sono analizzati e implementati tre diversi modelli presenti in letteratura per la stima dell'emissioni da questa tipologia di fonte.

2.6 Modelli per la stima delle emissioni di odore

A causa della difficoltà e dell'elevato costo del campionamento e dell'analisi dei VOC, la misurazione diretta delle emissioni di tali composti da impianti di trattamento

acque reflue non è sempre possibile. Si fa quindi ricorso a modelli di trasferimento di massa validi in campo aperto, tra questi il modello EPA, il modello ASCE e il modello Two-Zone.

2.6.1 Modello EPA

Il modello sviluppato dall'Environmental Protection Agency per la stima dell'emissione da vasche aerate considera il contributo di volatilizzazione e stripping. Dal momento che i bacini aerati quali le vasche di trattamento a fanghi attivi contengono microorganismi atti a ridurre la concentrazione di composti organici, si è considerato anche il meccanismo di rimozione biodegradativo (EPA 1994).

2.6.1.1 Volatilizzazione

Il modello utilizzato per stimare le emissioni dalla superficie del liquido si basa su un coefficiente di trasferimento di massa complessivo che incorpora due resistenze al trasferimento di massa in serie: la resistenza in fase liquida e la resistenza in fase gas. Sono disponibili numerose correlazioni per stimare i singoli coefficienti di trasferimento di massa, ed esse dipendono dalle proprietà del composto e dai parametri del sistema.

Per i sistemi acquosi, la relazione che descrive il trasferimento di massa di un costituente volatile dalla superficie del liquido all'aria è:

$$E = K * A * C_L$$

Dove:

- E è l'emissione in atmosferica dalla superficie del liquido [g/s];
- K è il coefficiente di trasferimento di massa complessivo [m/s];
- A è la superficie liquida [m^2];
- C_L è la concentrazione del costituente nella fase liquida [g/m^3].

Il coefficiente di trasferimento di massa complessivo è stimato sulla base del modello a due film già citato che utilizza un coefficiente di trasferimento di massa in fase liquida (k_L in m/s), un coefficiente di trasferimento di massa in fase gas (k_G in m/s) e la

costante di Henry sotto forma di un coefficiente di ripartizione adimensionale (K_{eq}). Le due resistenze agiscono in serie e la resistenza complessiva è espressa come:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G * K_{eq}}$$

Dove:

- K è il coefficiente di trasferimento di massa complessivo [m/s];
- k_L è il coefficiente di trasferimento di massa in fase liquida [m/s];
- k_G è il coefficiente di trasferimento di massa in fase gas [m/s];
- K_{eq} è la costante di equilibrio o coefficiente di ripartizione, concentrazione in fase gas/ concentrazione in fase liquida in cui entrambe le concentrazioni si trovano nelle stesse unità.

La costante di equilibrio è data da:

$$Keq = \frac{H}{R * T}$$

Dove:

- H è la costante di Henry [atm-m^3/ g-mol];
- R è la costante universale del gas [atm-m^3/ g-mol-K];
- T è la temperatura [K].

Diversi modelli matematici sono stati sviluppati per stimare i singoli coefficienti di trasferimento di massa in fase liquida e gassosa. È stato dimostrato che il coefficiente di trasferimento di massa della fase liquida (k_L) è una funzione della diffusività del costituente in acqua, della velocità del vento e della profondità del liquido.

La relazione utilizzata nei nostri calcoli per la stima di k_L è la Mackay e Yeun (1983):

$$k_L = 1.0 * 10^{-6} + 34.1 * 10^{-4} * u_* * (Sc_L)^{-0.5}$$

Dove:

- u* è la friction velocity $u_* = 0.01 * u_{10} * (6.1 + 0.63 * U10)^{0.5}$ [m/s];
- u_{10} è la velocità del vento a 10 m dalla superficie liquida [m/s];

- Sc_L è il numero di Schmidt lato liquido $Sc_L = \frac{\mu L}{DL * Dw}$;
- μ_L è la viscosità dell'acqua [g/ cm-s];
- D_L è la densità dell'acqua [g/cm^3].
- D_w è la diffusività del composto in acqua [cm/s].

Questa relazione è valida per rapporti F/D (fetch-to-depth ratio, ovvero il rapporto tra la lunghezza della vasca in direzione del vento e la profondità del bacino) inferiori a 14 e velocità del vento è maggiori di 3.25 m/s.

Il coefficiente di fase gas (k_G), invece, è stato stimato dalla correlazione di MacKay e Matasugu (Hwang 1982):

$$k_G = 4.82 * 10^{-3} * U^{0.78} * (Sc_G)^{-0.67} * d_e^{-0.11}$$

Dove:

- U è la velocità del vento all'altezza della superficie del bacino [m/s];
- Sc_G è il numero di Schmidt lato gas $Sc_G = \frac{\mu G}{DG * Da}$;
- μ_G è la viscosità dell'aria [g/cm-s];
- D_G è la densità dell'aria [g/cm^3];
- D_a è la diffusività del composto in aria [cm/s];
- de è il diametro effettivo del bacino $d_e = \left(\frac{4*A}{\pi}\right)^{0.5}$ [m];
- A è l'area del bacino [m^2].

2.6.1.2 Stripping

Per stimare le emissioni da sistemi ad aria diffusa, il modello assume che l'aria che attraversa la vasca sotto forma di bolle raggiunge l'equilibrio con la fase liquida. Le emissioni in uscita con l'aria diffusa sono stimate da:

$$E = Q_a * Keq * C_L$$

Dove:

- E è l'emissione [g/s];
- Q_a è la portata d'aria [m^3/s];

- K_{eq} è la costante di equilibrio;
- C_L è la concentrazione nella fase liquida [g/m^3].

Per il calcolo della concentrazione C_L si è assunta l'ipotesi semplificativa di sistema batch in cui l'acqua non entra né esce dal serbatoio di aerazione. Il bilancio di materia su questo sistema è:

$$-V_L * \frac{dC_L}{dt} = K * A * C_L + Q_a * Keq * C_L$$

È dunque possibile ricavare l'espressione della concentrazione CL all'interno del bacino aerato:

$$C_L = C_{L,0} * \exp\left(-\frac{K * A + Q_a * Keq}{V_L} * t\right)$$

Dove:

- $C_{L,0}$ è la concentrazione iniziale di VOC nel liquido [g/m^3];
- t è il tempo di aerazione [s].

L'emissione complessiva del composto in questione è data dalla somma dei contributi di volatilizzazione e di stripping:

$$E = K * A * C_L + Q_a * Keq * C_L$$

2.6.1.3 Biodegradazione

Il modello EPA riferito al caso di vasca a fanghi attivi considera anche la biodegradazione dei composti organici da parte dei microorganismi. Tale meccanismo riduce la concentrazione di VOC all'interno del corpo liquido e di conseguenza la loro emissione in atmosfera. Per calcolare il tasso di rimozione dovuto ai processi biodegradativi è stato utilizzato il modello di Monod:

$$r_B = V * K_{max} * b_i * \frac{C_L}{K_S * C_L}$$

Dove:

- r_B è il tasso di biodegradazione [g/ s];
- V è il volume [m^3];
- b_i è la concentrazione di biomassa [g/ m^3];
- K_{max} è la costante di velocità massima [g / s-g biomassa];
- K_s è la costante di semi-saturazione [g / m^3];

Il bilancio sul batch diventa dunque:

$$-V_L * \frac{dC_L}{dt} = K * A * C_L + Q_a * Keq * C_L + V_L * K_{max} * b_i * \frac{C_L}{K_S * C_L}$$

Da cui ricavare il nuovo valore della concentrazione in fase liquida.

2.6.2 Modello ASCE

Il modello ASCE (American Society of Civil Engineering) è stato sviluppato da Christine Matter-Muller, Christoph Munz, Paul V. Roberts nel 1984. Inizialmente utilizzato per valutare l'efficienza di aerazione sia superficiale che diffusa dei fanghi attivi nei processi ossidativi del trattamento acque reflue, è stato poi impiegato nello studio dell'emissione di VOC. Esso rappresenta un modello semplificato, è una correlazione statistica empirica dei dati di aerazione e ha bisogno di poche informazioni per prevedere la quantità di VOC emessi.

Tale modello utilizza un singolo coefficiente di trasferimento di massa e una concentrazione di ossigeno disciolto a saturazione costante nell'intero serbatoio di aerazione.

Le assunzioni del modello sono (J. M. Chern and Yu 1999):

- Coefficiente globale di trasferimento di massa K_La costante
- Equilibrio all'interfaccia descritto dalla legge di Henry
- Portata e temperatura del gas costante
- Bolle in risalita distribuite uniformemente lungo l'altezza del bacino
- Variazioni di pressione e volume delle bolle d'aria trascurabili
- Fase liquida omogenea

- Concentrazione in fase liquida dipendente dal tempo ma costante per il tempo di residenza di una singola bolla all'interno del bacino
- Concentrazione in fase gas dipendente dal tempo di permanenza della bolla e dall'altezza della stessa rispetto al fondo del bacino

L'emissione di VOC associata allo stripping è calcolata con la relazione seguente:

$$E = Q_a * Keq * C_L * \gamma$$

Dove γ è il grado di saturazione del VOC nella bolla di gas. Questo viene calcolato come segue:

$$\gamma = 1 - \exp\left(-\frac{K_{L\,VOC} a_{VOC} * V}{Q_a * H_C}\right)$$

Dove:

- $K_L a_{VOC}$ è il coefficiente di trasferimento di massa volumetrico del VOC [1/s];
- H_C è la costante di Henry del VOC [-];
- V è il volume del liquido nel serbatoio di aerazione [m^3];
- Q è la portata d'aria diffusa [m^3/s].

Il coefficiente di trasferimento di massa volumetrico del VOC è calcolato a partire dallo stesso coefficiente valutato per il trasferimento di ossigeno molecolare secondo la relazione seguente:

$$K_{L\,VOC} a_{VOC} = \Psi * K_{O2} a_{O2}$$

Dove:

- $K_{LO2} a_{O2}$ è il coefficiente di trasferimento di massa volumetrico dell'ossigeno [1/s];
- Ψ è un coefficiente di proporzionalità [-].

È stato dimostrato che il coefficiente di trasferimento di massa volumetrico dell'ossigeno dipende dalla temperatura, dalla portata di aria insufflata e da parametri tabulati secondo la seguente relazione:

$$K_{O2} a_{O2} = (k1 + k2 * Q^{k3}) * \theta^{T-293.15}$$

I parametri di correlazione adimensionali k1, k2, k3 e Θ per l'ossigeno sono stati stimati tramite esperimenti di aerazione in batch e sono tabulati.

Il coefficiente di proporzionalità Ψ, invece, è dato dalla relazione:

$$\Psi = \frac{14.86^{n}}{Vc^{0.6288*n}} * \left(1 + \frac{kL}{kG * Hc}\right)^{-1}$$

Dove:

- Vc è il volume critico del VOC [cm^3/mol];
- n è una costante con valori compresi tra 0.5 e 1. Dipende dalle condizioni idrodinamiche del sistema, per bacini ad aerazione diffusa è circa 0.5

Il rapporto k_L/k_G dipende dal grado di miscelazione in fase liquida e in fase gassosa e nei nostri calcoli è stato assunto pari a 2.5 come nell'articolo di riferimento (J. M. Chern and Yu 1999).

In un sistema di aerazione batch in cui l'acqua non entra né esce dal serbatoio di aerazione, la concentrazione di VOC in fase liquida può essere calcolata con la seguente equazione:

$$C_L = C_{L,0} * \exp\left(-\frac{Q_a * H_C}{V_L} * \gamma * t\right)$$

Dove:

• $C_{L,0}$ è la concentrazione di VOC disciolta iniziale [g/m^3];

• t è il tempo di aerazione è [s].

2.6.3 Modello Two-Zone

Dapprima sviluppato da Mc Whirter per il trasferimento di ossigeno, il modello Two-Zone è stato poi applicato alle emissioni di VOC da Jia-Ming Chern e Cheng-Fu Yu.

Secondo il modello Two-Zone nei sistemi di aerazione diffusa esistono due zone di trasferimento di massa distinte: una zona di trasferimento di massa dal liquido alle bolle di gas al di sotto della superficie turbolenta e una zona di trasferimento di massa superficiale (J.-M. Chern and Yu 1995).

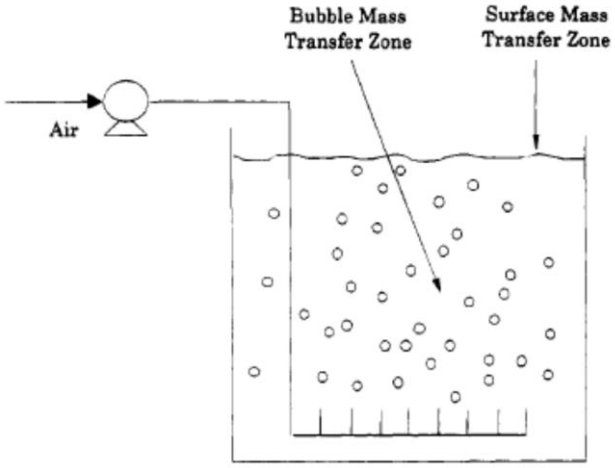


Figura 2-27 Le due zone di trasferimento di massa secondo il modello Two-zone (J. M. Chern and Yu 1995)

Le ipotesi del modello sono:

- Flusso a pistone per le bolle in risalita
- Concentrazione uniforme della fase liquida nel serbatoio
- Portata molare del gas costante
- Trasferimento di azoto trascurabile rispetto al trasferimento di ossigeno
- Processi di trasferimento di ossigeno e VOC in fase liquida controllati dalla resistenza in fase liquida

Si consideri il bilancio di massa di un VOC rispetto al volume di controllo illustrato in Figura 2-28. L'equazione che descrive il bilancio per un VOC nella fase gassosa è:

$$\varepsilon * A * \frac{P - Pw}{R * T} * \frac{\partial y_{VOC}}{\partial t_B} = -G * \frac{\partial y_{VOC}}{\partial Z} + K_{LB} * a_{BVOC} * (1 - \varepsilon) * A * (C_{VOC} - C^*_{VOC})$$

Dove:

- ε è l'hold up gassoso
- A è la sezione trasversale del bacino aerato [m^2];

- P è la pressione del gas alla profondità $P = P_0 - P_W + \rho * g * (1 - \varepsilon) * (Z_S - Z)$
- P_0 è la pressione atmosferica
- ρ è la densità dell'acqua
- g è la costante di accelerazione di gravità
- P_W è la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura T
- R è la costante universale dei gas
- y_{VOC} è la frazione molare di VOC nella bolla d'aria
- t_B è il tempo di risalita della bolla
- G è la portata molare dell'azoto
- $K_{LB}a_{BVOC}$ è il coefficiente volumetrico di trasferimento di massa del VOC nella zona di trasferimento di massa della bolla di gas
- C^*_{VOC} è la concentrazione all'equilibrio di VOC disciolto in acqua

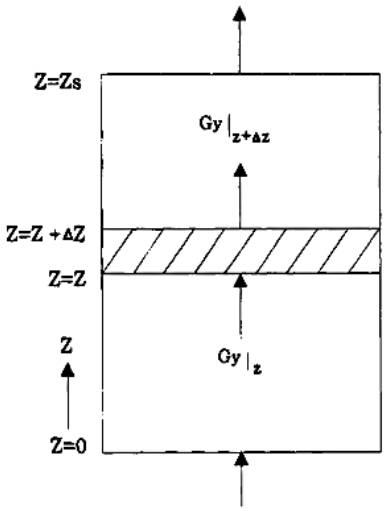


Figura 2-28 Bilancio di massa di un VOC in un sistema ad aerazione diffusa (J. M. Chern and Yu 1995).

L'ipotesi di stazionarietà riduce l'equazione alla seguente espressione:

$$\frac{\partial y_{VOC}}{\partial Z} = \frac{K_{LB} * a_{BVOC} * (1 - \varepsilon) * A}{G} * (C_{VOC} - C^*_{VOC})$$

Sostituendo nell'equazione precedente l'espressione di C^*_{VOC}, si ottiene:

$$\frac{\partial y_{VOC}}{\partial Z} = -K1 * (a - 2b * Z) * y_{VOC} + K2 * C_{VOC}$$

Dove:

- K1, K2, a, b sono parametri definiti come:

$$K_1 = \frac{K_{LB} * a_{BVOC} * (1 - \varepsilon) * A}{R * T * H_C * G}$$

$$K_2 = \frac{K_{LB} * a_{BVOC} * (1 - \varepsilon) * A}{G}$$

$$a = P_0 - P_W + \rho * g * (1 - \varepsilon) * Z_S$$

$$b = \frac{\rho * g * (1 - \varepsilon)}{2}$$

Assumendo che l'aria in ingresso non contenga VOC, ovvero che a Z=0, y_{VOC}=0, allora è possibile integrare:

$$y_{VOC} = \frac{K_2 * C_{VOC}}{2} * \sqrt{\frac{\pi}{K_1 * b}} * \exp\left(K_1 * b * \left(Z - \frac{a}{2b}\right)^2\right) * \left\{erf\left(\frac{a}{2b} * \sqrt{K_1 * b}\right) + erf\left[\left(Z_s - \frac{a}{2b}\right) * \sqrt{K_1 * b}\right]\right\}$$

Il grado di saturazione di un VOC nella zona di trasferimento di massa della bolla viene calcolato come segue:

$$\gamma = \frac{P_0 - P_W}{R * T * Hc} * \frac{K_2}{2} * \sqrt{\frac{\pi}{K_1 * b}} * \exp\left(K_1 * b * \left(Z - \frac{a}{2b}\right)^2\right) * \left\{erf\left(\frac{a}{2b} * \sqrt{K_1 * b}\right) + erf\left[\left(Z_s - \frac{a}{2b}\right) * \sqrt{K_1 * b}\right]\right\}$$

Come nel modello ASCE, i coefficienti di trasferimento volumetrico di massa vengono calcolati a partire da quelli dell'ossigeno. Nel modello Two-Zone, però, si considerano due coefficienti di trasferimento di massa distinti per le due zone: cambiano i parametri di correlazione adimensionali k1, k2, k3 e Θ per l'ossigeno e il rapporto k_G/k_L nel calcolo di Ψ. Tale rapporto viene considerato pari a 150 per la superficie e 2.5 per il corpo liquido. Ciò significa che nella zona superficiale la resistenza al trasferimento

di massa in fase gas si assume trascurabile rispetto alla resistenza in fase liquida, mentre la resistenza in fase gas nella zona delle bolle viene considerata significativa.

In un serbatoio di aerazione batch, il bilancio di massa non stazionario è:

$$-\frac{dC_{VOC}}{dt} = K_{LB} * a_{BVOC} * (C_{VOC} - \bar{C}^*_{VOC}) + K_{LS} * a_{SVOC} * (C_{VOC} - C^*_{VOCS})$$

Dove:

- $K_{LS}a_{SVOC}$ è il coefficiente volumetrico di trasferimento di massa superficiale del VOC
- C^*_{VOCS} è la concentrazione di VOC disciolta all'equilibrio sulla superficie dell'acqua
- $\bar{C}^*_{VOC}$ è la concentrazione media di VOC disciolti nel liquido = $\frac{1}{Zs} * \int_0^{Zs} C^*_{VOC}\, dZ$

Sostituendo l'espressione di $\bar{C}^*_{VOC}$ nell'equazione precedente otteniamo:

$$-\frac{dC_{VOC}}{dt} = K_{LB} * a_{BVOC} * \frac{C_{VOC}}{2Zs} * \sqrt{\frac{\pi}{K_1 * b}} * \exp\left(K_1 * b * \left(Z - \frac{a}{2b}\right)^2\right) * \left\{erf\left(\frac{a}{2b} * \sqrt{K_1 * b}\right) + erf\left[\left(Zs - \frac{a}{2b}\right) * \sqrt{K_1 * b}\right]\right\} + K_{LS} * a_{SVOC} * (C_{VOC} - C^*_{VOCS})$$

Se la pressione parziale del VOC nell'aria atmosferica sopra il serbatoio di aerazione è zero, allora C^*_{VOCS} = 0 e l'equazione precedente può essere integrata per la concentrazione di VOC disciolto con le condizioni iniziali t = 0 e CVOC = CVOC0:

$$C_{VOC} = C_{VOC0} * \exp\left\{-\left[\frac{K_{LB} * a_{BVOC}}{2Z_S} * \sqrt{\frac{\pi}{K_1 * b}} * \exp\left(K_1 * b * \left(Z - \frac{a}{2b}\right)^2\right) * \left\{erf\left(\frac{a}{2b} * \sqrt{K_1 * b}\right) + erf\left[\left(Z_s - \frac{a}{2b}\right) * \sqrt{K_1 * b}\right]\right\} + K_{LS} * a_{SVOC}\right] * t\right\}$$

L'emissione è data ancora una volta dalla relazione:

$$E = Q_a * Keq * C_L * \gamma$$

Il modello ASCE utilizza un singolo coefficiente di trasferimento di massa volumetrico e il modello Two-Zone considera il trasferimento di massa sia nella zona della bolla che nella zona di aerazione superficiale.

Per verificare il modello Two-Zone è stata effettuata una serie di test di aerazione in batch in assenza di impurità e i risultati, visibili in Figura 2-29, hanno mostrato che il modello fornisce una previsione più accurata delle concentrazioni di VOC disciolti allo stato non stazionario rispetto al modello ASCE. Poiché il contributo di trasferimento di massa dalla superficie di aerazione superficiale è totalmente trascurato, infatti, il modello ASCE sottovaluta i tassi di emissione di VOC.

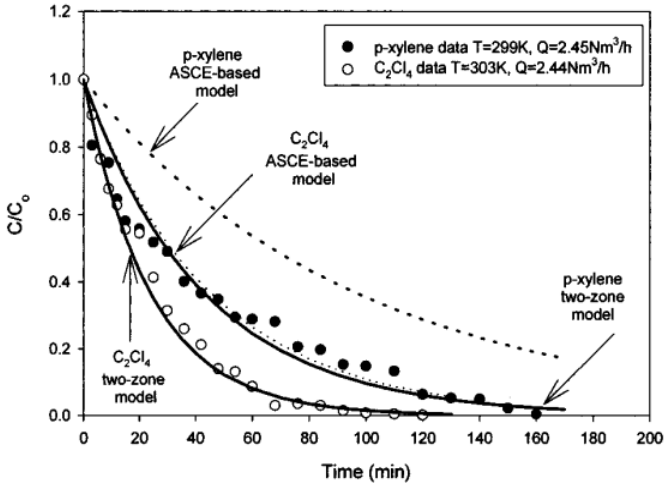


Figura 2-29 Andamento teorico e sperimentale della concentrazione adimensionale di tetracloroetilene (J. M. Chern and Yu 1999).

Sia il modello ASCE sia il modello di trasferimento di massa Two-Zone prevedono che la concentrazione di VOC disciolto diminuisca esponenzialmente con il tempo di aerazione. Inoltre, entrambi i modelli predicono in modo soddisfacente che le concentrazioni adimensionali di VOC diminuiscono all'aumentare della portata d'aria insufflata.

Nel modello Two-zone l'emissione di VOC è composta da due termini: il termine di trasferimento legato alle bolle e il termine di trasferimento superficiale. Il termine di trasferimento delle bolle è indipendente dalla concentrazione di VOC disciolta all'equilibrio sulla superficie dell'acqua, mentre il termine di trasferimento di superficie dipende dalla concentrazione di VOC di equilibrio(J. Chern and Chou 2002).

3. MATERIALI E METODI

3.1 Scopo delle prove

In campo è prassi effettuare un numero limitato di prelievi, in quanto un campionamento in continuo, ammesso sia possibile, risulta essere alquanto dispendioso. Di conseguenza, le prove devono essere mirate, consistenti e rappresentative della situazione reale. A fronte di ciò, è sicuramente importante avere una piena comprensione dei fenomeni di trasferimento di materia e lo sviluppo di un modello che permetta una correlazione corretta tra pochi campionamenti e emissioni annuali.

L'obiettivo delle prove in vasca aerata è quello di verificare l'influenza dei principali parametri operativi sull'emissione di differenti composti, in condizione di regime laminare, all'interno di una Wind Tunnel: i parametri identificati e quindi analizzati sono velocità dell'aria, chiamata velocità del vento in riferimento alle condizioni in campo aperto, e la portata di aria diffusa all'interno del corpo liquido.

In particolare, quest'ultimo fattore è ora totalmente trascurato dalla normativa in materia di odore, la quale assimila i bacini aerati a fonti quiescenti. Una migliore conoscenza del comportamento del sistema al variare di questi parametri potrebbe permettere di ottenere un modello consistente, in grado di correlare, nelle diverse condizioni, i dati ottenuti in laboratorio o in fase di campionamento, ossia in ambienti chiuso e ristretto, con i valori reali derivanti dalle emissioni in campo.

3.2 Strumentazione

In questo capitolo verrà descritta la strumentazione utilizzata per le prove effettuate nel Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano da aprile a giugno 2018.

3.2.1 Wind Tunnel

La Wind Tunnel utilizzata al fine dello svolgimento delle prove sperimentali è del tipo elaborato dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano, secondo le indicazioni fornite dalla normativa EN 13725:2003. L'obiettivo è quello di ottenere, in fase di campionamento, un flusso laminare completamente sviluppato di gas aria che lambisce orizzontalmente la superficie liquida emissiva.

L'ingresso dell'aria flussata all'interno della Wind Tunnel avviene per mezzo di un condotto al quale è applicato un tappo di chiusura. Al centro di tale tappo è presente una valvola di imbocco del diametro di 8 mm, alla quale viene collegato il tubo di immissione aria. Il condotto di ingresso è di sezione circolare nel primo tratto, con lunghezza di 50 mm e diametro di 80mm, e sezione quadrata nel secondo, di lunghezza 350 mm lato di 80 mm, per permettere l'inserimento del gas nel divergente senza la formazione di ulteriori turbolenze.

Il divergente ha lunghezza pari a 400 mm e si sviluppa orizzontalmente passando da una sezione quadrata di 80 mm x 80 mm ad una rettangolare di 250 mm x 80 mm, mantenendo un'altezza costante (pari a 80 mm). All'interno di tale divergente sono posizionate tre alette che hanno la funzione di deflettere il fluido in ingresso, in modo da uniformarlo e renderlo parallelo alla superficie da campionare. L'assenza del divergente potrebbe portare a situazioni fluidodinamiche più complesse, in cui il flusso d'aria non è completamente sviluppato e quindi anche non completamente parallelo alla superficie emissiva.

La lunghezza e la larghezza del corpo centrale della cappa sono rispettivamente di 500 mm x 250 mm. L'altezza rimane invece uguale a quella del condotto di ingresso e del divergente (80 mm). In questo punto della Wind Tunnel viene inserita una vaschetta di polipropilene, per garantire resistenza alle sostanze chimiche che deve contenere, la cui forma è tale da incastrarsi nella Wind Tunnel, limitando quindi al minimo le perdite.

Il convergente di uscita del flusso permette il passaggio da una sezione rettangolare di 250 mm x 80 mm ad una sezione quadrata di 80 mm x 80 mm. La brusca convergenza del flusso di aria in uscita dal corpo centrale della cappa ne provoca una miscelazione che consente di uniformare la concentrazione di odore.

Il condotto di uscita ha dimensioni abbastanza ridotte al fine di minimizzare l'ingombro del sistema di campionamento. In uscita infatti non vi è la necessità di mantenere i filetti fluidi omogenei o paralleli tra loro, mentre al contrario è auspicabile una situazione di turbolenza e di perfetta miscelazione dell'aria uscente, per evitare problemi di ripetibilità in fase di prelievo. La lunghezza del convergente in uscita è pari a 100 mm, mentre il condotto di uscita è di sezione quadrata nel primo tratto lungo 100 mm e di sezione circolare nell'ultimo tratto, lungo anch'esso 100 mm. Il tutto è serrato nuovamente da un tappo delle medesime dimensioni di quello presente in ingresso, dalla cui valvola centrale si ha lo sbocco del gas.

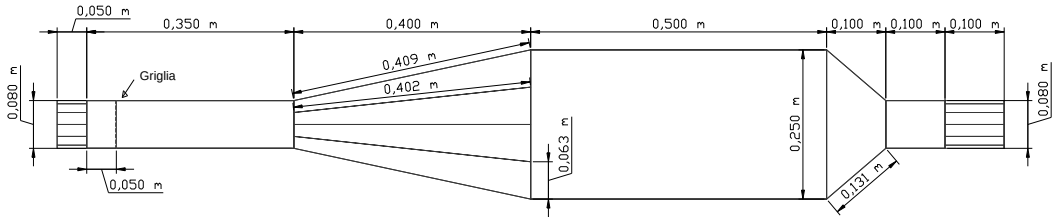


Figura 3-1 Schema della Wind Tunnel utilizzata

Per minimizzare le perdite gassose dalla cappa, tutti gli spigoli e i fori della Wind Tunnel sono stati sigillati con apposito nastro isolante, così come i punti di incastro tra la cappa e la vaschetta. Per le prove in laboratorio, il tappo di uscita è stato rimosso, poiché esso, avendo una valvola di prelievo circolare di piccolo diametro, avrebbe introdotto una perdita di carico non trascurabile. Tuttavia, rimane la necessità di avere in uscita dalla cappa un flusso il più omogeneo possibile, come detto in precedenza. Si è infatti notato che, essendo la sezione di sbocco senza tappo di grande diametro, un prelievo diretto tramite siringa per gas-cromatografo da tale punto porterebbe alla raccolta di un campione non omogeneo e influenzabile da fattori esterni. Per ovviare a questo problema, al termine della sezione di uscita è stato quindi applicato un tubo in polietilene con medesimo diametro di 8 cm e della lunghezza di 107.5 cm. Il raccordo tra sezione di uscita della Wind Tunnel e tubo è stato rinforzato con apposito nastro isolante, al fine di evitare ogni dispersione (sia per motivi di perdita di flusso, ma soprattutto per problemi di sicurezza, al fine di minimizzare le emissioni di sostanze in laboratorio), mentre lo sbocco finale del tubo è libero sotto apposita cappa di

laboratorio. Tale tubo presenta un foro di diametro 10 mm sulla superficie laterale ad una distanza di 57 cm dal raccordo con la Wind Tunnel: in esso è stato inserito un tubicino di teflon, fissato e sigillato con pellicola Parafilm e nastro isolante. In questo modo, si è ottenuto un punto di prelievo fisso e non affetto da errori di posizionamento, essendo il tubicino fisso e privo di libertà di movimento; inoltre, la distanza dalla cappa fornisce la garanzia che il flusso d'aria sia ormai omogeneo. In ogni caso, per minimizzare la variabilità nel prelievo, esso non è stato fatto direttamente con una siringa, ma con un apposito bag riempito per mezzo di una pompa da vuoto, entrambi descritti più nel dettaglio in seguito.

3.2.1 Vasca con diffusori d'aria

La vasca utilizzata è stata costruita su misura per la Wind Tunnel a disposizione del Laboratorio Olfattometrico e ha dunque una sezione orizzontale rettangolare di 485 mm x 240 mm, mentre l'altezza è stata scelta di 500 mm per permettere alle bolle in risalita di percorrere un tratto sufficiente allo scambio di massa con il liquido contenente il composto odorigeno. Tale vasca è in polipropilene e nella parte superiore sono presenti dei fori con attacchi per il sistema di aerazione costruito poi in laboratorio. A ciascuno dei quattro fori è stata collegata una valvola a regolazione con la quale si è gestita la portata d'aria insufflata attraverso ogni diffusore, in modo che l'aerazione fosse il più possibile uniforme sulla sezione.

Figura 3-2 La vasca con sistema di aerazione tramite diffusori utilizzata

I diffusori utilizzati sono costituiti da un disco poroso di diametro 9 cm in vetro sinterizzato con pori da 40 μm a 100 μm inserito in una struttura in vetro pyrex. I gorgogliatori sono stati vincolati al fondo della vasca da dei supporti a elle in ottone e collegati al sistema di aerazione tramite tubi in teflon.

Figura 3-3 Il diffusore di aria utilizzato

3.2.2 Gascromatografo

Lo strumento utilizzato per l'analisi dei campioni prelevati dalla Wind Tunnel è un gascromatografo GC-FID. Mediante l'utilizzo di una siringa da gas, si inietta una specifica quantità di gas campionato in uscita dalla Wind Tunnel, che lo strumento provvede ad analizzare. Il risultato è un cromatogramma, da cui è possibile ricavare informazioni circa le concentrazioni di sostanza che si è andata ad iniettare, attraverso l'impiego di una appropriata retta di calibrazione.

Il modello di gascromatografo reperibile in laboratorio e da noi utilizzato è "Master GC – fast gas chromatograph" con colonna capillare, di lunghezza 20m, diametro 0.18mm e spessore del film 1μm.

Figura 3-4 Il gascromatografo utilizzato

Il rilevatore utilizzato è di tipo FID (Flame Ionization Detector), ossia a ionizzazione di fiamma. Il funzionamento dello strumento è basato sulla rivelazione degli ioni formatisi dalla combustione dei composti organici, all'interno di una fiamma ad idrogeno. Il quantitativo di ioni prodotti è direttamente proporzionale alla concentrazione di sostanza, presente nel campione introdotto.

All'interno del gascromatografo, sono presenti due elettrodi, uno positivo e uno negativo: quest'ultimo viene utilizzato come collettore degli ioni positivi generati dalla fiamma, che acquisiranno da esso gli elettroni mancanti; ciò comporta la generazione di una debole corrente elettrica tra i due elettrodi, che viene misurata da un amperometro. Sul cromatogramma viene quindi registrata l'intensità di questo segnale.

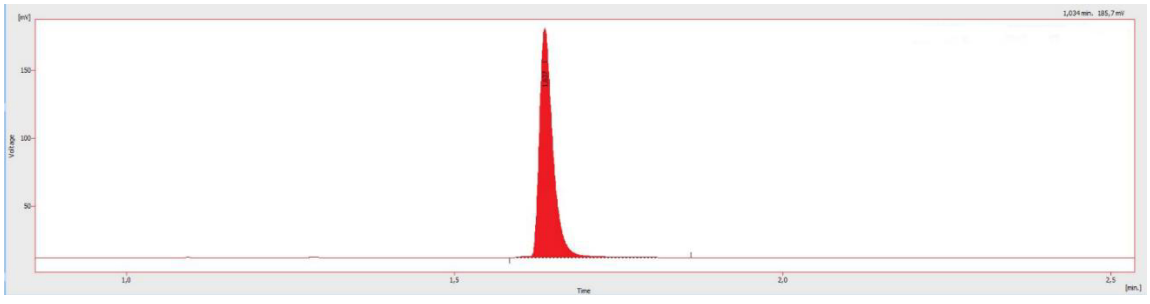


Figura 3-5 Esempio di cromatogramma

È previsto anche l'utilizzo di un carrier gas, che deve presentare un contenuto molto basso di impurità (acqua, composti dell'ossigeno o idrocarburi), per non falsare la misurazione. Nel nostro caso si è usato l'elio.

3.2.3 Strumentazione ausiliaria

Oltre alla Wind Tunnel utilizzata in fase di campionamento e al gascromatografo usato per l'analisi dei gas in uscita dalla cappa, diversi strumenti e apparecchiature ausiliari si sono resi necessari durante le prove sperimentali, sia in fase di immissione dell'aria neutra che in fase di raccolta e analisi del campione.

3.2.3.1 Rotametri a galleggiamento per misura di portate gassose

Il rotametro a galleggiamento permette di misurare portate gassose ed è stato utilizzato per regolare l'aria neutra insufflata all'interno della Wind Tunnel. Nel corso della sperimentazione, si sono utilizzati diversi strumenti di questo tipo; di seguito l'elenco con le caratteristiche di ciascuno.

Figura 3-7 Primo rotametro utilizzato. Campo di applicabilità nominale tra 0.5 Nm^3/h e 4.25 Nm3/h. Sensibilità 0.25 Nm^3/h

Figura 3-6 Secondo rotametro utilizzato. Campo di applicabilità nominale tra 9 NL/h e 102 NL/h. Sensibilità 1 NL/h

Per quanto riguarda invece il gas neutro flussato all'interno della Wind Tunnel nel corso delle prove, esso deriva dal compressore del laboratorio. In fase di analisi, non sono mai stati rilevati inquinanti di qualunque tipo nel flusso d'aria in quantità tale da influire in alcun modo con la prova, che può quindi essere considerata neutra ai fini

dell'esperimento. I tubi di giunzione per l'immissione dell'aria proveniente dalla bombola sono realizzati in Teflon con diametro interno di 8 mm e sono dello stesso tipo di quelli utilizzati nella realizzazione del bag di prelievo.

3.2.3.2 Controllore di flusso di massa digitale

Questo strumento ha la stessa funzione di un rotametro a galleggiamento, ma ha la capacità di regolazione e non soltanto di misura del flusso gassoso. È stato utilizzato per regolare la portata d'aria diretta ai quattro gorgogliatori.

Figura 3-8 Controllore di flusso di massa digitale utilizzato

3.2.3.3 Bag di Nalophan®

Esso è costituito da un bag nel quale è inserito un tubo di Teflon del diametro esterno di 8 mm provvisto di tappo. L'estremità superiore e il raccordo tra bag e tubicino sono fissati per mezzo di una fascetta autobloccante. Si è scelto di utilizzare bag in Nalophan® in quanto garantiscono bassa permeabilità alle sostanze odorigene, quantomeno quelle utilizzate, per tempi sufficienti ad effettuare le analisi.

Figura 3-9 Bag olfattometrico utilizzato. Volume 3 L

3.2.3.4 Pompe elettriche a depressione per gas.

Tali strumenti sono stati appositamente progettati per il prelievo mediante bag: il sacchetto viene posto all'interno della struttura della pompa, mentre il tubicino di Teflon rimane all'esterno per mezzo di un foro posizionato ad una estremità dello strumento. In questo modo la depressione che si viene a creare all'interno della pompa agevola l'ingresso dell'aria nel bag tramite il tubicino di imbocco, consentendone il riempimento. Per evitare complicazioni fluidodinamiche, le pompe sono state sempre operate a bassa prevalenza, garantendo tempi lunghi nel prelievo e il minor possibile disturbo al flusso di gas.

Figura 3-10 Pompa a depressione utilizzata

3.2.3.5 Siringa per iniezione in gascromatografo

Figura 3-11 Siringa per gascromatografo. Sensibilità 10 µL. Portata 0.5 mL.

A completamento della strumentazione vi sono infine:

- termometro da liquido a mercurio;
- elementi di vetreria;
- pompa con pipetta.

3.3 Composti

Sono stati utilizzati diversi composti durante gli esperimenti per due motivazioni principali: da un lato per tentare di evidenziare le differenze nel comportamento di molecole che variavano per peso molecolare, solubilità in acqua, volatilità e punto di ebollizione, per citare i parametri più importanti, dall'altro per tentare di trovare un comportamento generale, applicabile a tutti i composti o almeno classi di essi.

I composti utilizzati in soluzione con acqua sono acetone, classificato come composto dal comportamento intermedio (Parker, 2010) e butanolo, gas-phase controlled. Tutti i composti sono stati scelti perché conformi ai seguenti criteri:

- bassa tossicità per inalazione alle concentrazioni utilizzate, per minimizzare i rischi per gli operatori;
- possibilità di rappresentare molecole e classi di molecole realmente rinvenibili in sorgenti emissive;
- facile reperibilità.

3.3.1 Scelta dei composti

Uno degli aspetti di maggiore rilevanza in fase di impostazione delle prove sperimentali è senza dubbio la scelta dei composti da utilizzare nella soluzione liquida evaporante all'interno della Wind Tunnel. Tali composti devono infatti rispondere a diversi requisiti al fine di poter essere utilizzati nelle prove effettuate in laboratorio e fornire un dato rappresentativo, che possa essere confrontato con i risultati ottenuti mediante l'applicazione dei modelli di volatilizzazione nelle medesime condizioni.

A tale proposito i composti selezionati devono rispondere a quattro principali requisiti:

- Sicurezza

Poiché durante le prove sperimentali è necessario l'utilizzo di grandi quantità dei composti liquidi selezionati particolare attenzione deve essere rivolta nella scelta dei reagenti. Ad essi infatti è richiesta una buona volatilità, in modo da essere facilmente rilevabili mediante analisi chimica, ma allo stesso tempo è necessario che tali sostanze, in particolar modo per inalazione, non siano pericolose per l'operatore che effettua la prova. A tal proposito in scheda di sicurezza (Tabella 3.1 e Tabella 3.2) sono riportati due valori, introdotti dalla American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), che definiscono le soglie di esposizione limite per il composto considerato: il TLV-TWA e il TLV-STEL. Il primo di questi (TLV-TWA – Threshold Limit Value-Time Weighted Average) viene definito come la concentrazione media ponderata nel tempo di una giornata lavorativa, alla quale si ritiene che quasi tutti i lavoratori possano essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, senza effetti negativi. Il TLV-STEL (Threshold Limit Value-Short Term Exposure Limit) è invece definito come l'esposizione media ponderata su un periodo di tempo di 15 minuti che non deve mai essere superata nella giornata lavorativa.

- Rilevabilità mediante gas-cromatografo

Diversi tipi di composto sono stati presi in considerazione in fase di pianificazione delle prove sperimentali e in molti casi sono stati riscontrati problemi di rilevabilità al gascromatografo, per il metodo di funzionamento del FID (ad esempio, ci sono stati problemi in analisi con l'acido acetico, successivamente scartato). È anche necessario

valutare se i composti selezionati riescono a fornire picchi sufficientemente definiti anche alle concentrazioni più basse alle quali si prevede di dover analizzare i campioni sperimentali.

- Struttura della molecola e stato fisico nelle condizioni operative

I composti selezionati per le prove sperimentali devono anche essere in grado di fornire campioni che siano effettivamente rappresentativi delle reali condizioni di volatilizzazione che si verificano nel caso di prelievi sul campo da sorgenti areali liquide. È pertanto necessario selezionare sostanze che abbiano temperatura di ebollizione superiore a quella ambiente durante tutto lo svolgimento delle prove. Al fine di ottenere un cromatogramma con picco di interesse ben definito è necessario che i composti selezionati, oltre ad avere un'elevata rilevabilità al FID, abbiano una tensione di vapore alla temperatura operativa che sia sufficientemente elevata da garantire una concentrazione attesa di sostanza evaporata che non scenda mai al di sotto della soglia di rilevabilità dello strumento. Allo stesso tempo è però necessario che i liquidi selezionati non siano eccessivamente volatili, al fine di evitare una massiccia volatilizzazione del composto che condurrebbe a condizioni operative instabili a causa della rapida variazione di concentrazione all'interno della soluzione.

Dagli studi di Fingas (Fingas 1998) è possibile ricavare informazioni circa un eventuale limite superiore del peso molecolare dei composti che possono essere utilizzati.

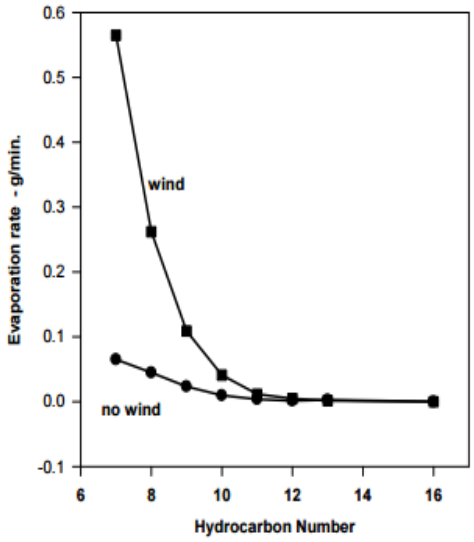


Figura 3-12 Flusso emissivo di idrocarburi lineari con lunghezza di catena compresa tra 1 e 16 atomi di carbonio in condizioni di vento e calma di vento

Nelle sue ricerche, egli ha evidenziato che l'influenza della velocità del vento sulla volatilizzazione dei composti diminuisce all'aumentare del numero di carboni della sostanza. Come è ben visibile nell'immagine sottostante, a partire da un numero di carboni pari a 10, la differenza nella velocità di evaporazione in presenza e in assenza di vento diventa trascurabile, rimanendo il flusso emissivo costante in entrambe le situazioni. Un'altra limitazione connessa all'utilizzo di composti a catena carboniosa lunga è la loro bassa solubilità in acqua, creando problemi quindi nell'ottenimento della soluzione acquosa.

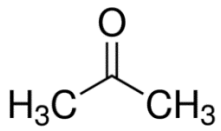
La dipendenza del flusso emissivo dalla velocità del vento diventa invece via via sempre maggiore al diminuire della lunghezza di catena degli idrocarburi considerati. Ciò può essere spiegato constatando che i composti ad elevato peso molecolare hanno tensione di vapore sempre minore e questo determina, superata una certa massa molare, l'impossibilità di raggiungere la condizione di saturazione all'interfaccia gas-liquido. Questa condizione porta quindi a rendere quasi ininfluente l'effetto del vento, poiché diventa controllante il processo diffusivo tra superficie liquida e strato limite

Sulla base delle considerazioni fin qui effettuate, i composti selezionati per lo svolgimento delle prove sono stati acetone e butanolo. Per ciascuno di essi viene allegata la relativa scheda di sicurezza; segue anche una tabella che riassume le proprietà rilevanti dei composti.

3.3.2 Acetone

Tabella 3-1 Scheda tecnica e principali proprietà dell'acetone

ACETONE	
Nome IUPAC	Propanone
Nome alternativo	Dimetilchetone
N° CAS	67-64-1

Formula bruta	C_3H_6O
Formula di struttura	
Massa molecolare	58,1 uma
Aspetto	Liquido incolore di odore caratteristico
Proprietà fisiche	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	56 °C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-94 °C
Densità (@ 20 °C)	0,79 g/cm^3
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0,24 atm
Solubilità in acqua	Completamente miscibile
Indicazioni di sicurezza	
Flash point	-18 °C
Temp. di autoignizione	465 °C
Limiti di infiammabilità in aria	2,6 – 13,0 % vol
Limiti di esposizione	

TLV – TWA	500 ppm
TLV – STEL	750 ppm
Classificazione secondo il regolamento (CE) 1272:2008	
H225 Liquido e vapori facilmente infiammabili. H319 Provoca grave irritazione oculare. H336 Può provocare sonnolenza o vertigini.	
Simboli di rischio	
 GHS02 GHS07	

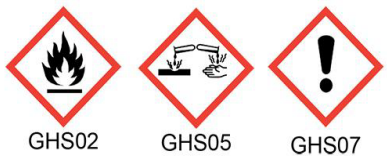
L'acetone risulta essere particolarmente adatto per le prove di volatilizzazione effettuate nel presente lavoro: esso ha una tensione di vapore sufficientemente elevata da poter fornire valori di concentrazione in fase gas facilmente rilevabili al gascromatografo anche nelle condizioni di prova a minor emissione.

I principali rischi legati all'utilizzo dell'acetone risiedono nell'inalazione dei vapori sviluppati: per tale motivo viene raccomandato l'utilizzo sotto cappa a flusso laminare, oltre che all'utilizzo dei dispositivi di protezione individuale.

3.3.3 Butanolo

Tabella 3-2 Scheda tecnica e principali caratteristiche del butanolo

BUTANOLO	
Nome IUPAC	1 - butanolo
Nome alternativo	Alcol n-butilico n-butanolo
N° CAS	71 – 36 - 3
Formula bruta	$C_4H_{10}O$
Formula di struttura	
Massa molecolare	74.12 uma
Aspetto	Liquido incolore
Proprietà fisiche	
Temp di ebollizione (@ 1 atm)	119 °C
Temp. di fusione (@ 1 atm)	-89 °C
Densità (@ 20 °C)	0.81 g/cm^3
Tensione di vapore (@ 20 °C)	0.066 atm
Solubilità in acqua(@20°C)	77 g/L
Indicazioni di sicurezza	

Flash point	35 °C
Temp. di autoignizione	340 °C
Limiti di infiammabilità in aria	1.4 % - 11.3 % vol.
Limiti di esposizione	
TLV – TWA	100 ppm
TLV – STEL	-
Classificazione secondo il regolamento (CE) 1272:2008	
H226 Liquido e vapori infiammabili. H302Nocivo se ingerito. H315 Provoca irritazione cutanea. H318 Provoca gravi lesioni oculari. H335 Può irritare le vie respiratorie. H336 Può provocare sonnolenza o vertigini.	
Simboli di rischio	
	

Dal punto di vista della sicurezza, il butanolo può essere assimilato all'acetone, sebbene meno volatile.

3.4 Prove preliminari

3.4.1 Rette di calibrazione dei composti

Il risultato di un'analisi ad un gascromatografo è un cromatogramma i cui picchi corrispondono alle diverse sostanze presenti nel campione. L'integrale di questi picchi calcolato rispetto alla linea di base dello strumento (ossia la linea in assenza di composti) è correlato alla concentrazione della specie. Tuttavia, la risposta della macchina è un valore espresso in mV*s, la cui utilità è abbastanza limitata, se non convertito in un'unità di concentrazione (ppm o kg/m^3 sono le unità di misura utilizzate da noi). Questa correlazione è espressa da una retta di calibrazione, che viene costruita analizzando campioni a concentrazione nota e quindi correlando l'area sottesa ai picchi con tale valore di concentrazione. I valori di concentrazione noti sono ottenuti seguendo per ogni composto le seguenti procedure. Si sono create in laboratorio delle soluzioni liquide binarie acqua-composto le cui concentrazioni sono note e decrescenti: i rapporti volumetrici sono stati scelti in modo da ottenere curve di calibrazione valide per le concentrazioni attese durante le prove con Wind Tunnel. Le soluzioni sono poi state poste in bag per due ore, al fine di raggiungere l'equilibrio liquido-vapore. In questo modo, la concentrazione in fase vapore può essere calcolata sfruttando la termodinamica, ovvero l'equazione VLE nella forma

$$P * y = P_{sat}(T) * x * \gamma(T, P, x)$$

Dove:

- P è la pressione del sistema, cioè quella atmosferica;
- y è la frazione molare del composto in fase gassosa e corrisponde alla nostra incognita;
- $P_{sat}(T)$ è la tensione di vapore alla temperatura del sistema;
- x è la frazione molare del composto in fase liquida e rappresenta il dato noto;
- $\gamma(T,P,x)$ è il coefficiente di attività.

La pressione di vapore ($P_{sat}(T)$) è stata calcolata utilizzando l'equazione di Antoine, con i parametri specifici di ciascun composto:

$$log_{10}\left(P_{sat}(T)\right) = \left(A - \frac{B}{T + C}\right)$$

La temperatura è espressa in K, mentre la pressione di vapore è espressa in bar.

Per il calcolo del coefficiente di attività γ, invece, è stata utilizzata l'applicazione online interattiva del modello termodinamico AIOMFAC (Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients) (Zuend et al. 2008, Zuend et al. 2011, "www.aiomfac.caltech.edu" n.d.).

L'equazione ci permette di ricavare facilmente il valore di frazione molare del composto in fase gas.

Con la siringa da gas si è proceduto a prelevare un quantitativo prefissato di volume gassoso (200μL), che si è iniettato nel gas cromatografo. Dai vari cromatogrammi, si sono ricavate le corrispettive aree; i valori ottenuti in mV*s sono quindi stati correlati al corrispettivo valore in ppm noto. I risultati sono quindi riportati su un grafico (mV*s-ppm) e dalla loro regressione lineare si ricava la retta di calibrazione. I valori di riferimento usati sono quelli che sono più rappresentativi dei valori di concentrazione attesi dalle prove, permettendo di così avere rette che siano il più precise possibile nel caso in studio.

Si riportano, per ciascun composto, le rette di calibrazione, con le rispettive equazioni caratteristiche e i valori dei singoli punti del grafico.

3.4.1.1 Retta di calibrazione del butanolo

La soluzione di partenza per la realizzazione dei bag ha un rapporto volumetrico butanolo/acqua pari a $12mL/L_{SOLUZIONE}$. Sono state realizzate poi altre tre soluzioni a diluizione crescente e per ognuna delle quattro miscele create sono stati riempiti due bag, in modo da avere un minimo controllo sulla ripetibilità della misura.

Di seguito sono riportati i risultati:

Tabella 3-3 Valori ottenuti dall'analisi al gas cromatografo dei campioni utilizzati per la retta di taratura del butanolo

% soluzione iniziale	C [ppm]	A [mV*s]
100%	9.67E+02	150.708
100%	9.67E+02	160.427
50%	4.89E+02	51.051
50%	4.89E+02	69.869
15%	1.49E+02	24.448
15%	1.49E+02	11.215
1%	9.98E+00	3.465
1%	9.98E+00	2.625

È stata ottenuta una retta di calibrazione di equazione $y = 6.0808x + 43.536$, con R^2 di 0.9722.

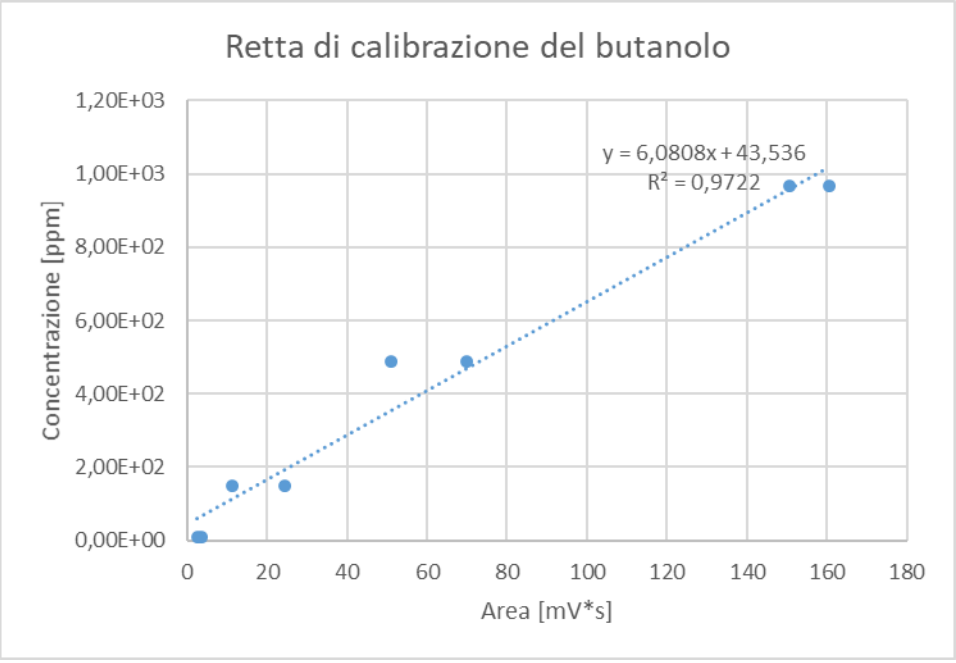


Figura 3-13 Retta di calibrazione del butanolo

3.4.1.2 Retta di calibrazione dell'acetone

La soluzione di partenza per la preparazione dei bag ha un rapporto volumetrico di 27mL/$L_{SOLUZIONE}$. Anche in questo caso sono state poi preparate altre tre miscele a diluizione crescente.

Di seguito i risultati:

Tabella 3-4 Valori ottenuti dall'analisi al gas cromatografo dei campioni utilizzati per la retta di taratura dell'acetone

% soluzione iniziale	C [ppm]	A [mV*s]
100%	21467.73	632.61
100%	21467.73	610.278
50%	11009.27	195.199
50%	11009.27	315.993
15%	3362.012	93.855
15%	3362.012	104.671
3%	676.5195	18.79
3%	676.5195	18.461

La retta di calibrazione ottenuta ha equazione $y = 34.022x + 666.46$, con R^2 pari a 0.9918.

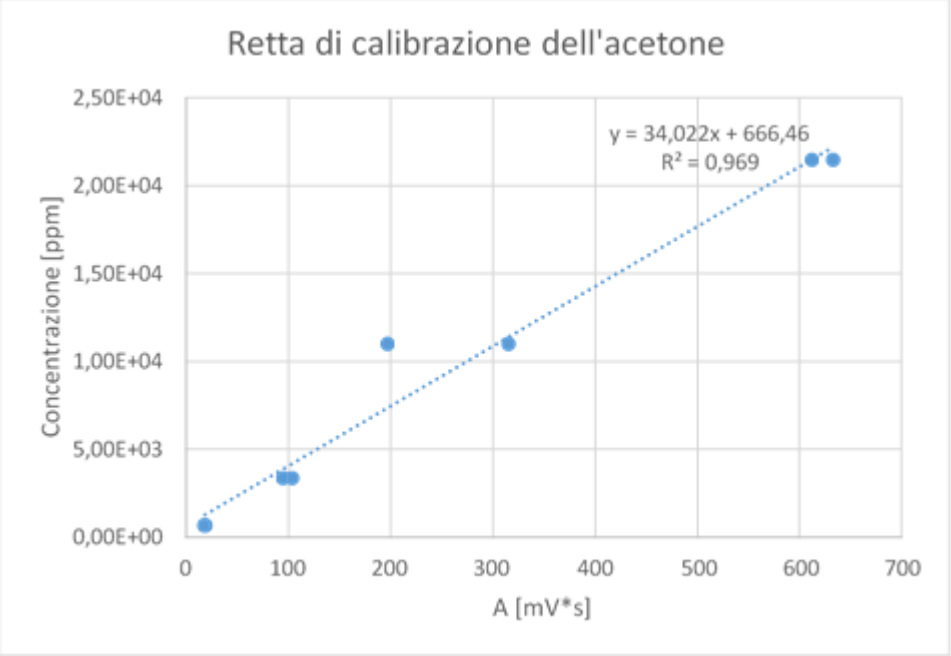


Figura 3-14 Retta di calibrazione dell'acetone

3.5 Svolgimento delle prove

Questo tipo di prove è stato effettuato in un periodo di tempo che va da aprile a giugno 2018. Lo scopo è stato misurare il valore di concentrazione del composto (acetone o butanolo) nell'aria in uscita dalla Wind Tunnel.

La soluzione acqua-composto è stata preparata direttamente nella vasca con i gorgogliatori versando ripetutamente un volume noto di acqua distillata e successivamente il volume di composto corrispondente alla concentrazione stabilita fino al completo riempimento della vasca di capienza circa 50 L. Si è regolata la portata d'aria in uscita dai diffusori attraverso il flussimetro digitale e le valvole a regolazione grossa collegate alla vasca per rendere il flusso in superficie il più omogeneo possibile e si è poi chiuso il serbatoio aerato con la Wind Tunnel. In uscita dalla cappa è stato montato il tubo di polietilene, precedentemente descritto, la cui estremità libera è stata posizionata sotto la cappa aspirata per ragioni di sicurezza. Il collegamento tra Wind Tunnel e tubo è stato ogni volta chiuso con nastro telato, assicurando perdite minime di composto.

Il flusso d'aria attraverso la Wind Tunnel, invece, è stato regolato grazie a un rotametro collegato, per mezzo di tubi in teflon, da una parte al sistema di aria compressa che asserve al laboratorio e dall'altra all'imbocco della Wind Tunnel. La configurazione finale è illustrata in

Figura 3-15 Apparato sperimentale (1)

Figura 3-16 Apparato sperimentale (2)

Il campionamento è stato effettuato sfruttando una pompa da vuoto: il bag è stato posizionato nella pompa, mantenendo il tubo di teflon libero e quest'ultimo è stato collegato al punto di prelievo.

L'aspirazione è stata mantenuta a bassa prevalenza, soprattutto nelle prove a velocità minore, per minimizzare i fenomeni di disturbo fluidodinamico all'interno della Wind Tunnel, portando a tempi di prelievo di circa 30 secondi. In seguito, i bag sono stati

immediatamente chiusi e analizzati in tempi rapidi, solitamente non superiori all'ora. L'analisi è stata svolta bucando il bag con la siringa da gas, prelevando 200 µl e iniettandoli immediatamente nel gascromatografo. Ciascun bag è stato analizzato una volta sola.

Per minimizzare fenomeni di impoverimento della soluzione per evaporazione eccessiva del composto, si è proceduto ad effettuare prima le prove a bassa velocità, aumentandola poi verso i valori maggiori. Per ciascuna velocità, si è aspettato un tempo tale che permettesse di raggiungere una situazione di stazionarietà fluidodinamica, pari, nel nostro studio, a 10 ricambi completi d'aria; sono stati poi prelevati, per ciascuna velocità, 3 campioni, prima di regolare il rotametro sulla portata successiva.

Figura 3-17 Prelievo del campione

Dopo il campionamento a quattro diverse velocità dell'aria attraverso la Wind Tunnel, si è effettuata una prova a statico: la portata insufflata attraverso la cappa è stata portata a zero, si è staccato il tubo in uscita dalla Wind Tunnel e chiuso il foro con l'apposito tappo. La vasca aerata è stata lasciata con il solo flusso d'aria uscente dai gorgogliatori per la durata di un'ora, tempo stimato per il raggiungimento dell'equilibrio tra la fase liquida e quella vapore, dopodiché sono stati prelevati altri tre campioni utilizzando un punto di prelievo posto sul corpo centrale della cappa.

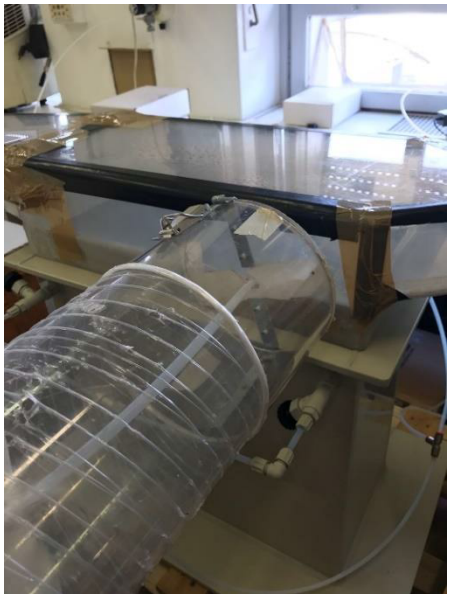


Figura 3-18 Prelievo del campione statico

Le concentrazioni di butanolo e acetone utilizzate per le prove sono state 5mL/L_{H2O} e 50mL/L_{H2O} rispettivamente. Il butanolo presenta un limite di solubilità in acqua, tuttavia, la turbolenza creata all'accensione dell'aria diffusa dal fondo vasca è stata sufficiente per la miscelazione. Non è stato però possibile lavorare a concentrazioni molto elevate, anche per questa ragione. L'acetone, invece, non ha dato nessun problema in fase di miscelazione.

3.6 Descrizione del modello teorico utilizzato

Per il calcolo delle curve teoriche si è sviluppato un modello che include i principali meccanismi di trasferimento di materia tra la vasca aerata e la fase gassosa all'interno della Wind Tunnel a partire da modelli già esistenti per superfici quiescenti (Lucernoni et al. 2017). I modelli esposti nello stato dell'arte sono stati utilizzati per valutare il contributo all'emissione derivante dall'aerazione. La base per il calcolo della concentrazione in uscita è la scrittura del bilancio massivo sul sistema, con l'ipotesi di condizioni stazionarie:

$$Q_{out} * C_{out} = Q_{in} * C_{in} + K_{c,ave} * (C_i - C_{bulk})A + Q_B * C_B + \dot{M}_{aerosol}$$

Dove:

- Q_{out} è il flusso di aria uscente dalla cappa [m^3/s];
- C_{out} è la concentrazione del composto all'uscita della Wind Tunnel [kg/m^3];
- Q_{in} è il flusso di aria neutra insufflato sulla superficie del liquido attraverso la cappa [m^3/s];
- C_{in} è la concentrazione del composto nel flusso in ingresso alla Wind Tunnel [mol/m^3], la quale è nulla nel caso di aria neutra;
- C_i è la concentrazione all'interfaccia liquido-vapore [mol/m^3];
- $K_{c,ave}$ è il coefficiente di trasporto massivo convettivo, mediato sulla lunghezza caratteristica di scambio [m/s];
- C_{bulk} è la concentrazione del composto emesso nel bulk della fase gassosa all'interno della cappa [mol/m^3], che viene assunta come pari al 50% della concentrazione di uscita, essendo essa la media tra la concentrazione in entrata e quella in uscita: $C_{bulk} = \frac{C_{in}+C_{out}}{2} = \frac{C_{out}}{2}$;
- A è l'area di base della Wind Tunnel [m^2];
- Q_B è l'aria insufflata attraverso i diffusori posti sul fondo vasca [m^3/s];
- C_B è la concentrazione del composto all'interno delle bolle di aria in risalita attraverso il liquido [kg/m^3];
- $\dot{M}_{aerosol}$ è il contributo di aerosol in testa al liquido [kg/s].

L'espressione per la concentrazione in uscita risulta:

$$C_{out} = \frac{K_{c,ave} * C_i * A + Q_B * C_B + \dot{M}_{aerosol}}{\left(Q_{out} + \frac{K_{c,ave} * A}{2}\right)}$$

Il valore del coefficiente di trasporto massivo viene calcolato a partire della singola superficie emissiva, con la seguente formula (Lucernoni et al. 2017):

$$K_{c,ave} = 0.664 * \left(\frac{D_G^4}{{L_{WT}}^3 * \nu}\right)^{\frac{1}{6}} * u^{\frac{1}{2}}$$

Dove:

- D_G è la diffusività in aria del composto considerato [m^2/s];
- L_{WT} è la lunghezza della Wind Tunnel [m];

- ν è la viscosità cinematica dell'aria [m^2/s];
- u è la velocità del flusso di aria neutra all'interno della Wind Tunnel [m/s].

La concentrazione all'interfaccia è calcolata con la seguente formula:

$$C_i = \frac{P_{sat}(T_{liq}) * x * \gamma * PM}{R * T_{liq}}$$

Dove:

- P_{sat} è la pressione di saturazione del composto [Pa], calcolata con l'equazione di Antoine;
- x è la frazione molare di composto in fase liquida [-];
- γ è il coefficiente di attività del composto in soluzione [-];
- PM è il peso molecolare del composto [kg/mol];
- R è la costante universale dei gas [J/mol/K];
- T_{liq} è la temperatura del liquido [K].

È stato poi sviluppato un modello di trasferimento di materia per la bolla in risalita attraverso la soluzione acquosa, come schematizzato in Figura 3-19.

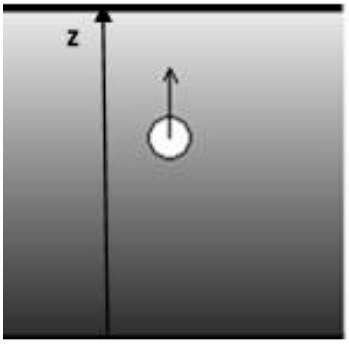


Figura 3-19 Rappresentazione schematica del moto della bolla di gas all'interno della vasca

Le ipotesi del modello sono:

- coefficiente di trasferimento di massa costante;
- portata di aria diffusa costante;
- bolle in risalita distribuite uniformemente lungo l'altezza della vasca;
- fase liquida omogenea e concentrazione di soluto nel liquido costante;

- concentrazione in fase gas dipendente dal tempo di residenza della bolla nella vasca;
- processi di trasferimento di VOC dalla fase liquida alla bolla controllati dalla resistenza in fase liquida;
- equilibrio all'interfaccia descritto dalla Raoult modificata per non idealità della fase liquida.

Il bilancio di massa sulla bolla di gas può essere scritto come:

$$\frac{dm_b}{dz} v_b = J_b A_b$$

Dove:

- m_b è la massa della bolla [kg];
- v_b è la velocità di risalita della bolla [m/s];
- J_b è il flusso massivo dal liquido alla bolla [kg/s/m^2];
- A_b è la superficie della bolla [m^2].

Il bilancio di quantità di moto sulla bolla:

$$\frac{d(m_b v_b)}{dz} v_b = -F_g + F_A - F_F$$

Dove:

- F_g è la forza peso della bolla [N];
- F_A è la spinta di Archimede [N];
- F_F è la forza di attrito viscoso [N].

Considerando che:

$$F_A - F_g = \frac{\pi}{6} d_b^3 g(\rho_L - \rho_G)$$

$$F_F = \frac{\pi}{8} f d_b^2 \rho_L v_b^2 \qquad f = \begin{cases} \frac{24}{Re} & Re < 0.3 \\ \frac{18.5}{Re^{0.6}} & Re \geq 0.3 \end{cases}$$

Dove:

- d_b è il diametro della bolla [m];
- g è l'accelerazione di gravità [m/s2];
- ρ_L è la densità del liquido [kg/m^3];
- ρ_G è la densità della bolla[kg/m^3];
- f è il coefficiente di attrito [-].

L'equazione di bilancio della quantità di moto può essere riscritta come:

$$\rho_G \pi \frac{d_b^3}{6} \frac{dv_b}{dz} v_b = \frac{\pi}{6} d_b^3 g(\rho_L - \rho_G) - \frac{\pi}{8} f d_b^2 \rho_L v_b^2 - J\pi d_b^2 v_b$$

Il bilancio di massa specifico sul soluto è:

$$\frac{dm_c^b}{dz} v_b = J_b A_b$$

Dove:

- $m^b{}_c$ è la massa di soluto nella bolla [kg];

Risolvendo il bilancio di quantità di moto riscritto insieme a quello di materia riferito al soluto, si ottengono $v_b(z)$ e $m^b{}_c$. Come mostrato in Figura 3-20, risolvendo il sistema di equazioni di bilancio sulla bolla descritto in precedenza utilizzando un diametro di primo tentativo, è possibile osservare che la bolla raggiunge subito l'equilibrio e la velocità rimane circa costante lungo l'atezza della vasca.

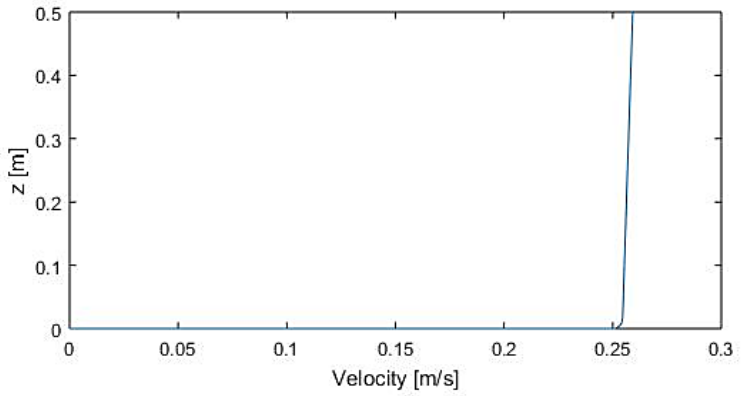


Figura 3-20 Andamento della velocità di risalita in funzione dell'altezza della vasca

Data questa evidenza si è assunta l'ipotesi semplificativa di considerare che la risultante delle forze agenti sulla bolla fosse nulla. La velocità di risalita della bolla coincide dunque con la velocità di Stokes e il diametro può essere calcolato come segue:

$$d_b = \sqrt{18 * \frac{v_b * \mu_L}{(\rho_L - \rho_G) * g}}$$

Dove:

- μ_L è la viscosità del liquido [kg/m/s].

Un valore medio della velocità di risalita della bolla è stato calcolato come rapporto tra l'altezza della vaschetta e il tempo di residenza della bolla nella stessa, quest'ultimo misurato sperimentalmente.

Per la soluzione del problema è necessario definire il flusso di massa J_b. La bolla è perfettamente miscelata grazie al ricircolo interno derivante dallo sforzo di taglio che agisce sul bordo della stessa durante la risalita (Matter-Müller et al., 1981); quindi, la concentrazione al suo interno è uniforme (cioè nessuna resistenza al trasferimento di massa è presente).

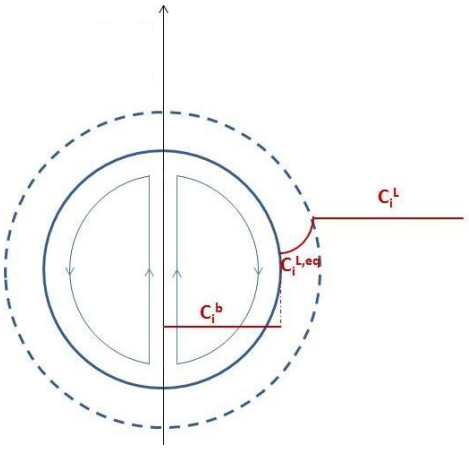


Figura 3-21 Andamento della concentrazione all'interfaccia tra la bolla e la soluzione acquosa

Come abbozzato in Figura 3-21, il gradiente di concentrazione nello strato limite liquido attorno alla bolla è dato dalla differenza tra la concentrazione di soluto nel liquido, C_L e quella in equilibrio con la concentrazione di soluto nella fase vapore all'interno della bolla:

$$J_b = K_{c,L} * \left(C_L - \frac{C_B}{K_{eq}} \right)$$

Dove:

- $K_{c,L}$ è il coefficiente di scambio massivo [m/s];
- C_L è la concentrazione del composto nel liquido, assunta costante [kg/m^3];
- K_{eq} è una costante di equilibrio adimensionale $K_{eq} = \frac{P_{sat}(T_{liq}) * x * \gamma * PM}{R * T_{liq} * C_L}$;

Il coefficiente di scambio massivo nel liquido $K_{c,L}$ è stato calcolato come segue:

$$K_{c,L} = \frac{Sh_b * D_L}{d_b}$$

Dove:

- Sh_B è il numero di Sherwood per la bolla $Sh_b = 2 + 0.552 * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{\frac{1}{3}}$;

- D_L è la diffusività del composto nel liquido [m^2/s].

Dall'integrazione del bilancio di massa specifico per il soluto, ipotizzando che il volume della bolla sia costante, si ottiene:

$$C_B = K_{eq} * C_L * (1 - e^{-\frac{6*K_{c,L}*\tau}{d_b}})$$

Dove:

- τ è il tempo di residenza della bolla nel liquido [s];

La quantità K_{eq} C_L, invece, rappresenta ancora una volta la concentrazione all'interfaccia gas-liquido, chiamata C_i. La massima concentrazione di soluto nella bolla, infatti, è quella in equilibrio con la fase liquida.

Infine è possibile calcolare il contributo derivante dagli aerosol in testa al liquido. La massa di composto associata a tale ingresso è stata calcolata grazie alle espressioni validate da Zhang et al. (Zhang, Chen, and Zhou 2012). È stato dimostrato che in sistemi gas-liquidi, il numero di goccioline prodotte dallo scoppio della bolla aumenta man mano che la dimensione della bolla diminuisce. Esiste dunque un diametro critico al di sopra del quale la bolla non produce alcuna goccia scoppiando sulla superficie del liquido. Tale diametro è calcolato tramite la seguente relazione:

$$d_{cr} = \frac{10^{0.1914} * {\sigma_L}^{0.5517}}{\rho_L^{0.483} * g^{0.517} * \mu_L^{0.0688}}$$

Dove σ_L è la tensione superficiale del liquido [kg/s^2].

Il numero delle gocce prodotte da una singola bolla che colpisce la superficie del liquido è stimato tramite l'espressione che segue:

$$n_g = 7.9 * e^{-\frac{d_B}{0.338*d_{cr}}} - 0.41$$

Per diametri delle bolle compresi tra 0.1 mm e 0.9 mm, il diametro delle gocce è circa un decimo di quello della bolla che le ha prodotte. Noto il diametro delle gocce, è

possibile calcolare il loro volume e nota la concentrazione di soluto nel liquido, si può stimare la massa del componente portata in fase gas da ciascuna goccia. La portata massiva complessiva legata al trascinamento da parte degli aerosol è data dal prodotto tra la massa di soluto in una singola goccia, il numero di gocce prodotte da ciascuna bolla e il numero di bolle:

$$\dot{M}_{aerosol} = N_{bolle} * n_g * m_g$$

Dove:

- N_{bolle} è il numero di bolle nell'unità di tempo calcolato come il rapporto tra la portata di aria insufflata tramite i diffusori e il volume di una singola bolla $N_{bolle} = \frac{Q_b}{V_b}$ [1/s];

- m_g è la massa di soluto per goccia di liquido trascinata [kg].

La concentrazione in uscita (C_{out}) calcolata teoricamente con questo approccio sarà confrontata con la concentrazione da noi misurata durante le prove in laboratorio.

Utilizzando la concentrazione in uscita, è stato poi valutata l'emissione (Emission Rate, [kg/s]) come segue:

$$ER = C_{out} * Q_{out}$$

Nei grafici presenti al capitolo successivo, nei quali sono riportati i risultati sperimentali ottenuti, l'emissione calcolata tramite il modello teorico è suddiviso nei suoi diversi contributi: emissione dovuta a volatilizzazione superficiale, emissione per stripping da parte delle bolle ed emissione dovuta al trascinamento di aerosol. In questo modo è messa in luce l'importanza relativa dei diversi meccanismi di trasferimento di materia all'interno della vasca aerata.

4. RISULTATI

4.1 Prove con composti in soluzione

Come discusso nei capitoli precedenti, l'obiettivo della tesi è lo studio del comportamento di composti in soluzione con acqua, poiché questo è il caso più rappresentativo della situazione reale. In particolare, verranno discussi i risultati ottenuti per soluzioni di acetone in acqua a 50 mL/L_{H2O} e butanolo in acqua a 5 mL/L_{H2O} a temperature vicine ai 20 °C. Le prove sono state effettuate per ciascuna soluzione a tre diverse portate di aria insufflata attraverso i diffusori (50 L/h, 100 L/h e 200 L/h).

Acetone e butanolo possono essere definiti come "gas-phase controlled", ovvero sia la concentrazione che l'emissione di odore presentano una dipendenza dalla velocità del vento sulla superficie liquida. I profili da noi ottenuti rispecchiano questa dipendenza, anche se la velocità della corrente gassosa risulta essere solo uno dei fattori controllanti.

I risultati dettagliati sono consultabili in Appendice, mentre vengono qui riportati solo i grafici relativi a concentrazione in uscita e ER. Vengono inoltre riportate, su ciascun grafico, la linea teorica ottenuta con il modello precedentemente illustrato.

4.1.1 Prova con acetone

Acetone con portata di aria diffusa di 50 L/h

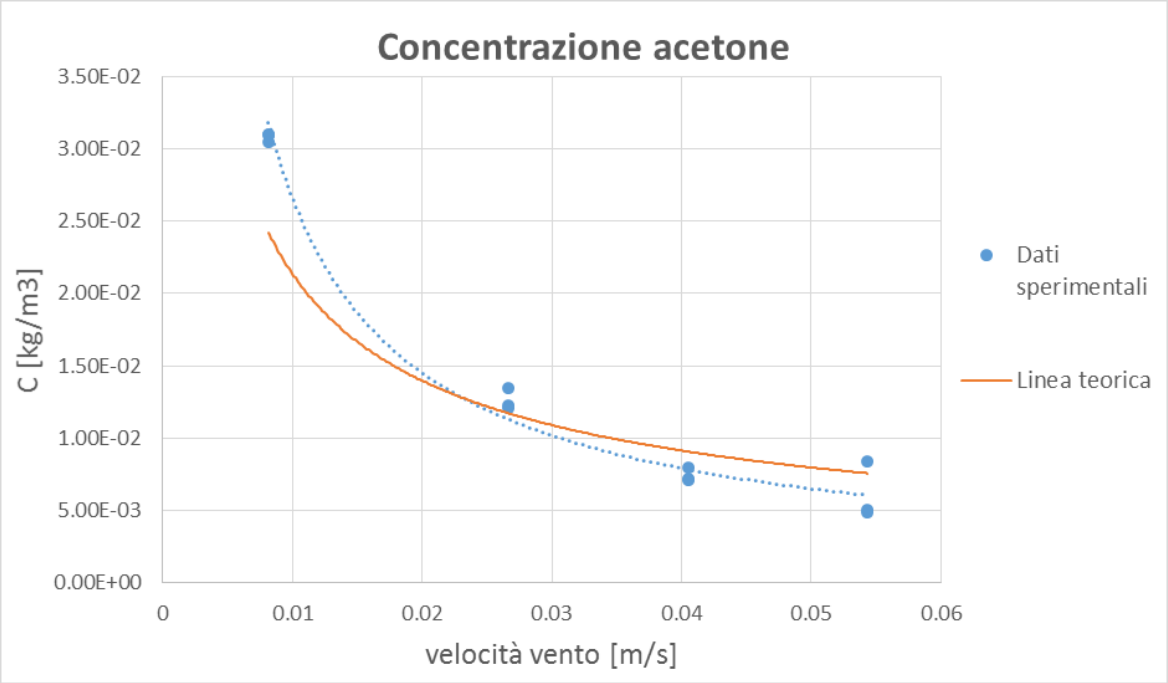


Figura 4-1 Concentrazione di acetone uscente con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h

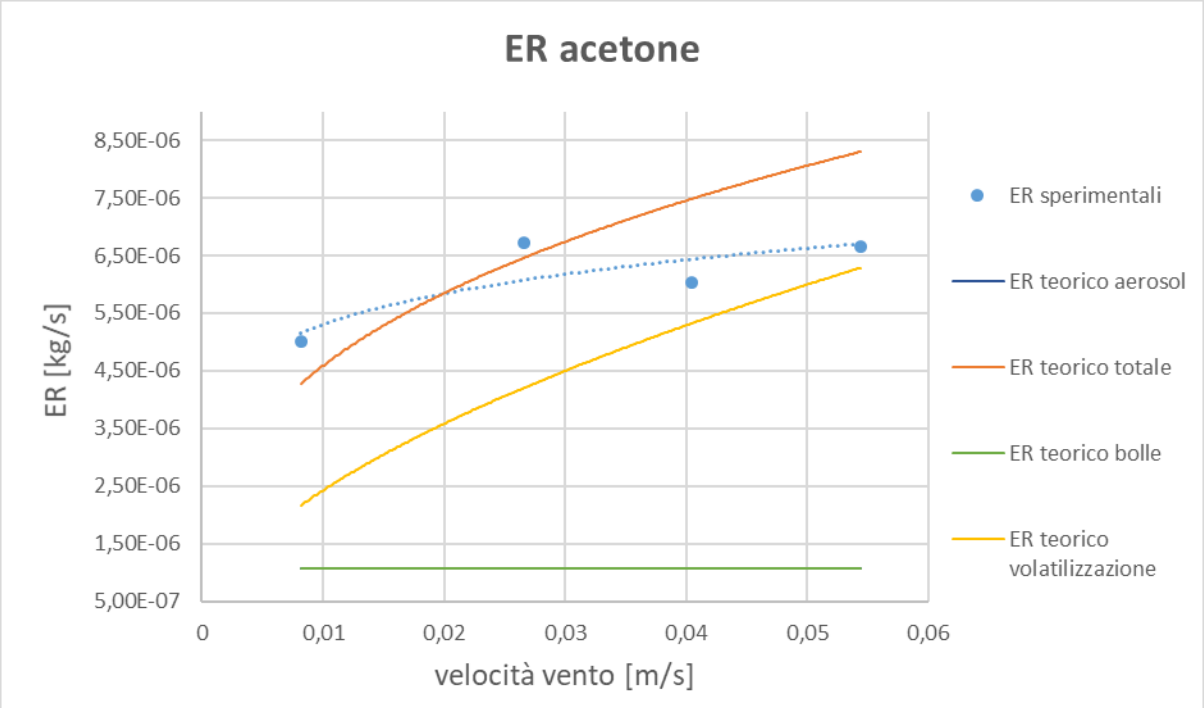


Figura 4-2 ER di acetone con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h

Acetone con portata di aria duffusa di 100 L/h

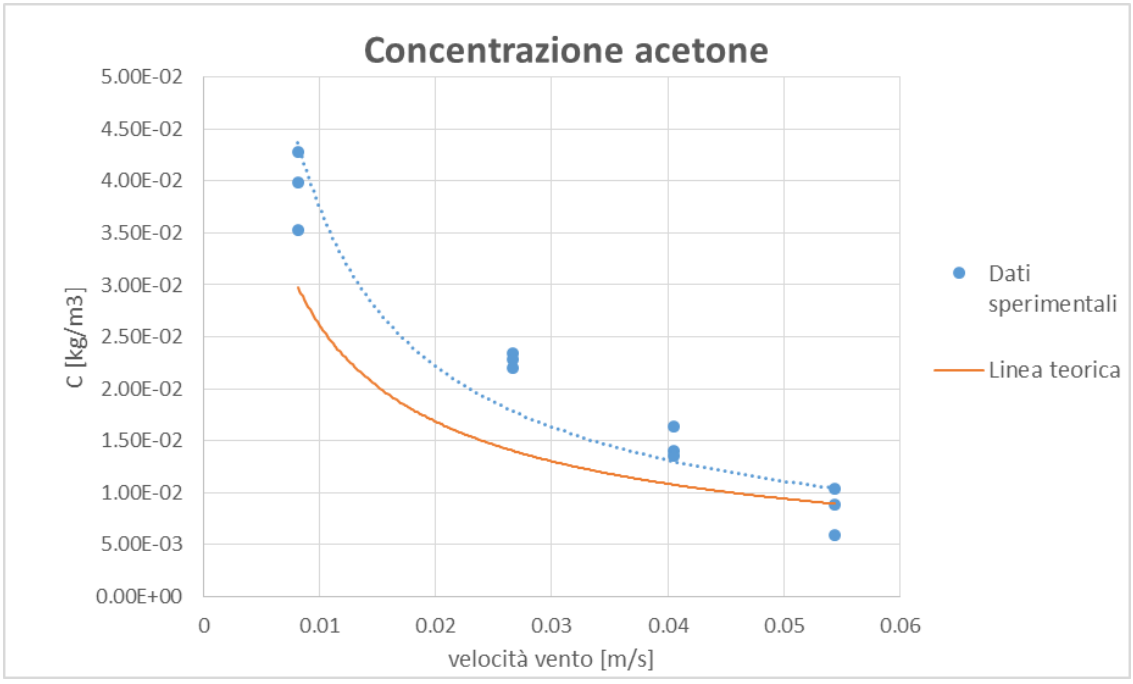


Figura 4-3 Concentrazione di acetone uscente con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h

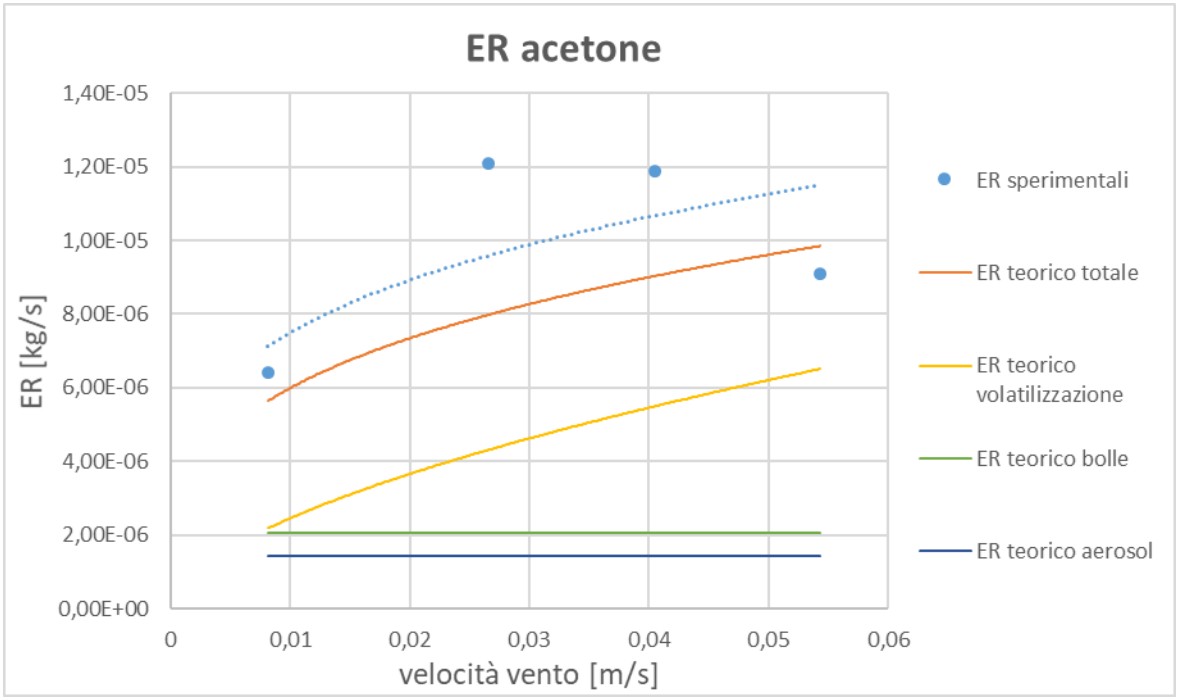


Figura 4-4 ER di acetone con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h

Acetone con portata di aria diffusa di 200 L/h

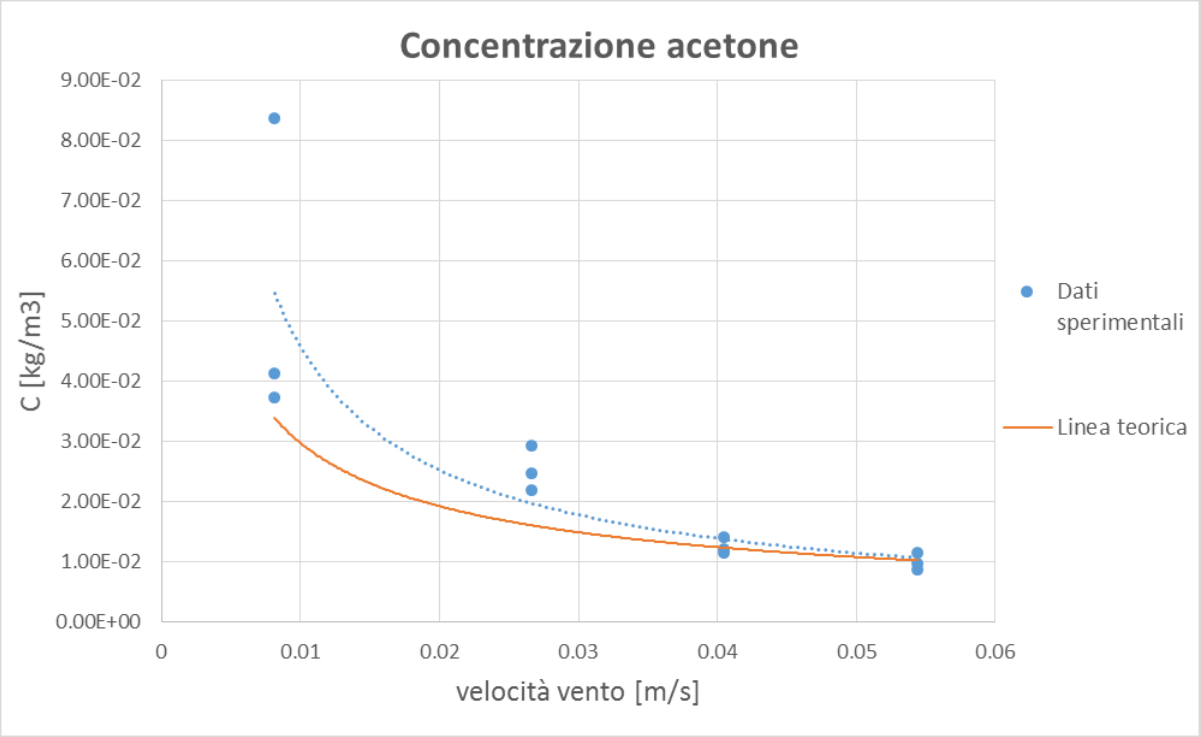


Figura 4-5 Concentrazione di acetone uscente con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h

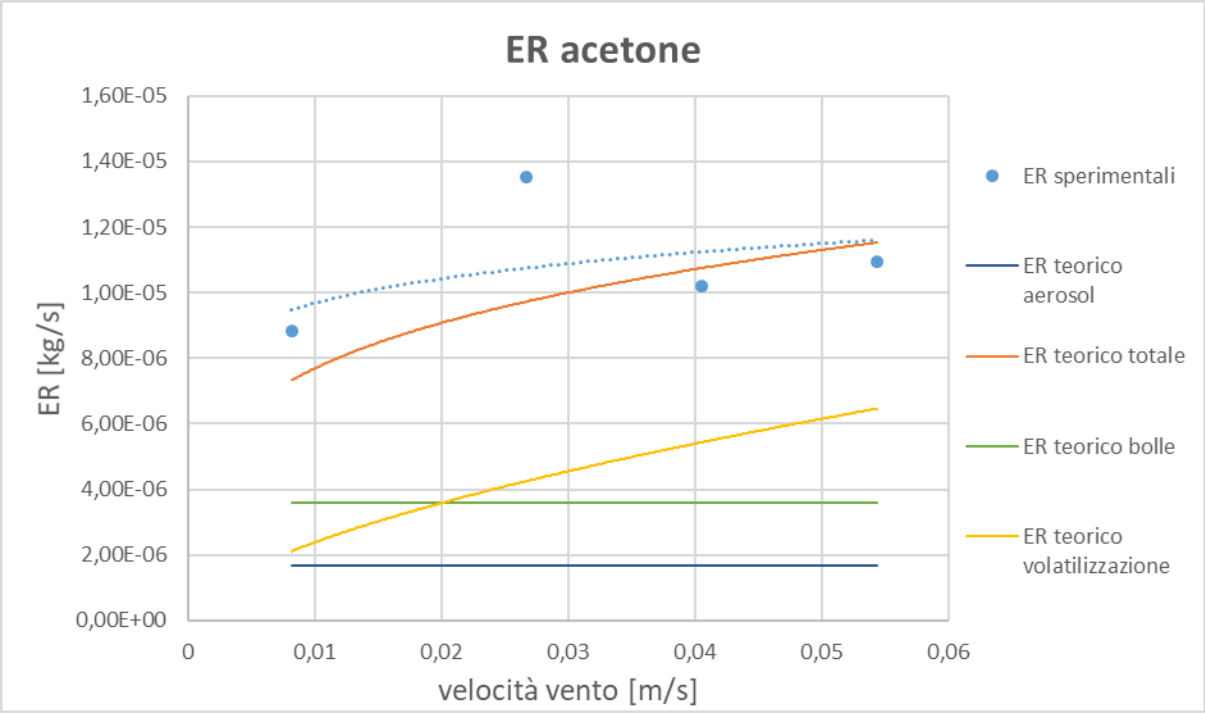


Figura 4-6 ER di acetone con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h

Confronto tra dati sperimentali di acetone con portata di aria diffusa di 100 L/h, 50 L/h e 200 L/h

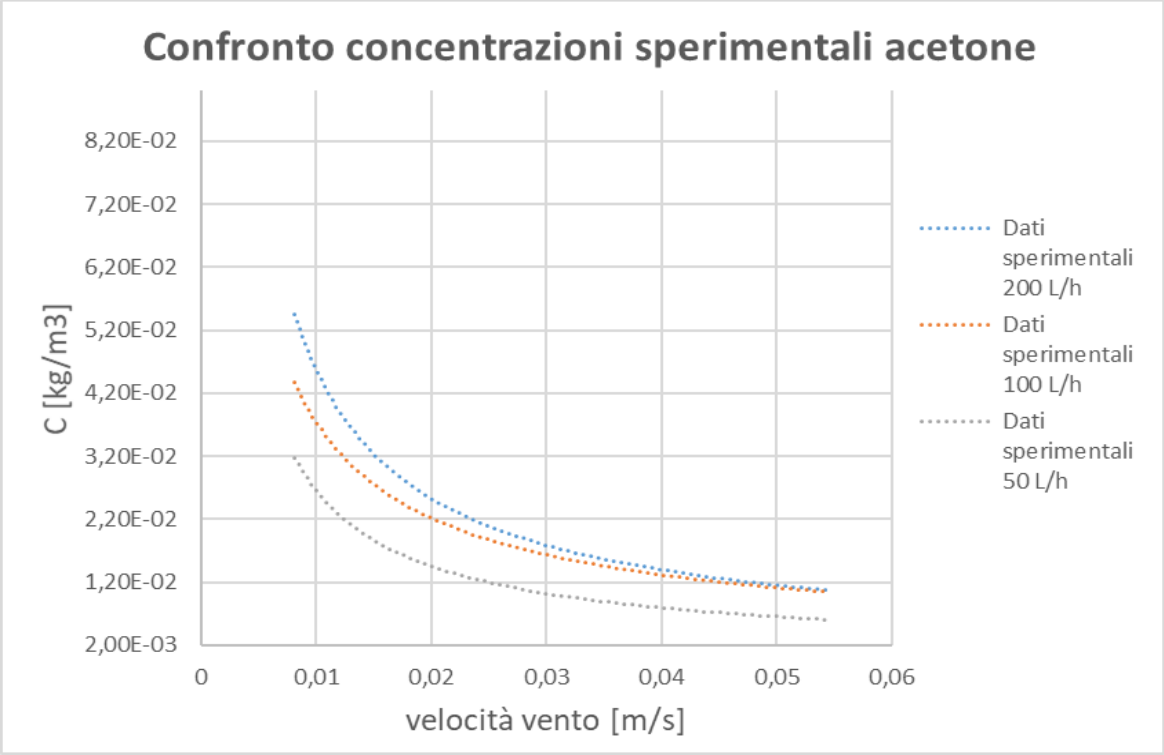


Figura 4-7 Confronto tra concentrazioni sperimentali di acetone a diverse portate di aria dai diffusori

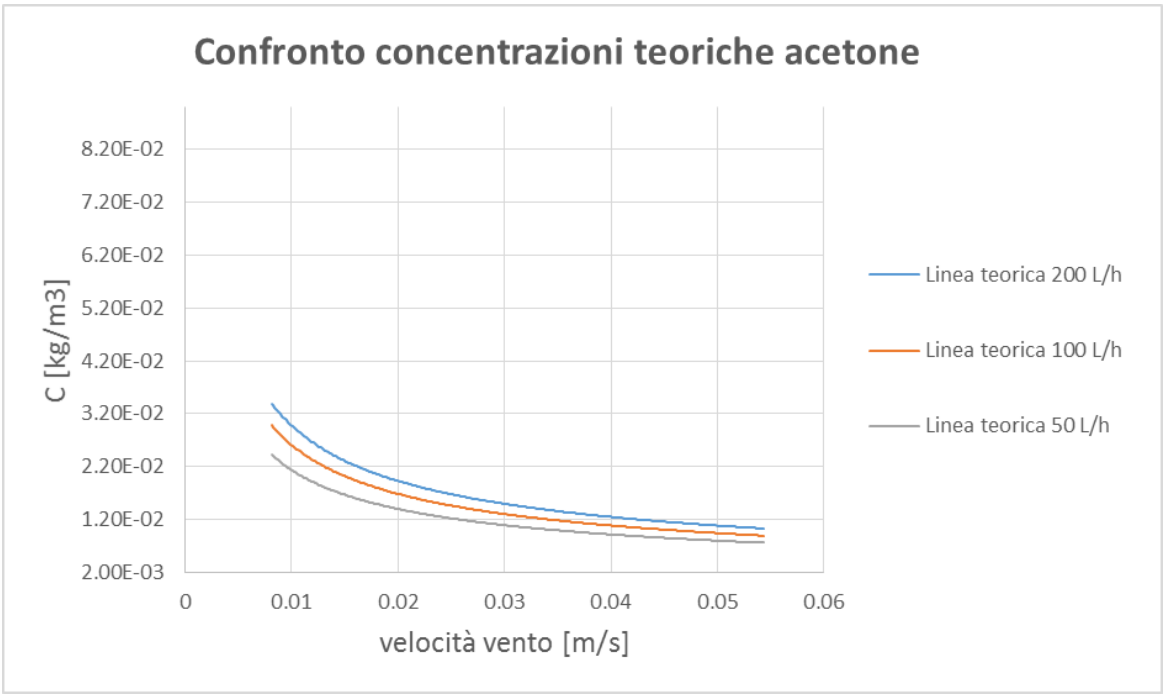


Figura 4-8 Confronto tra concentrazioni sperimentali di acetone a diverse portate di aria dai diffusori

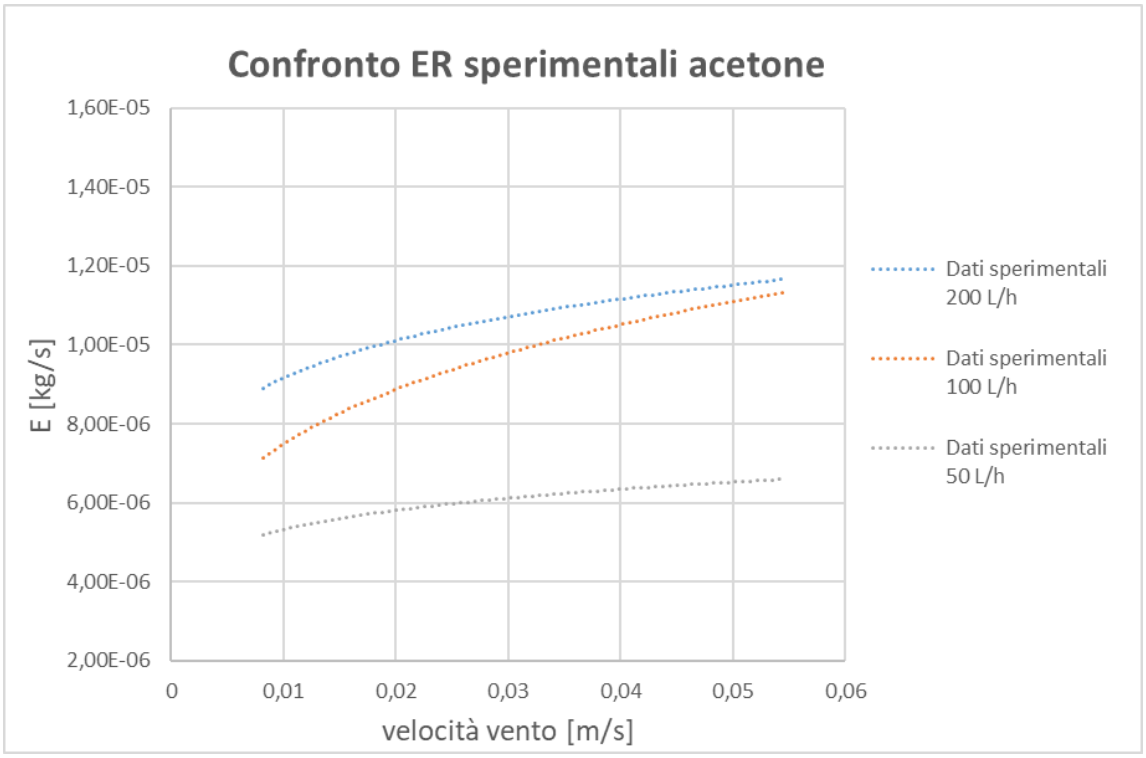


Figura 4-9 Confronto tra ER sperimentali di acetone a diverse portate di aria dai diffusori

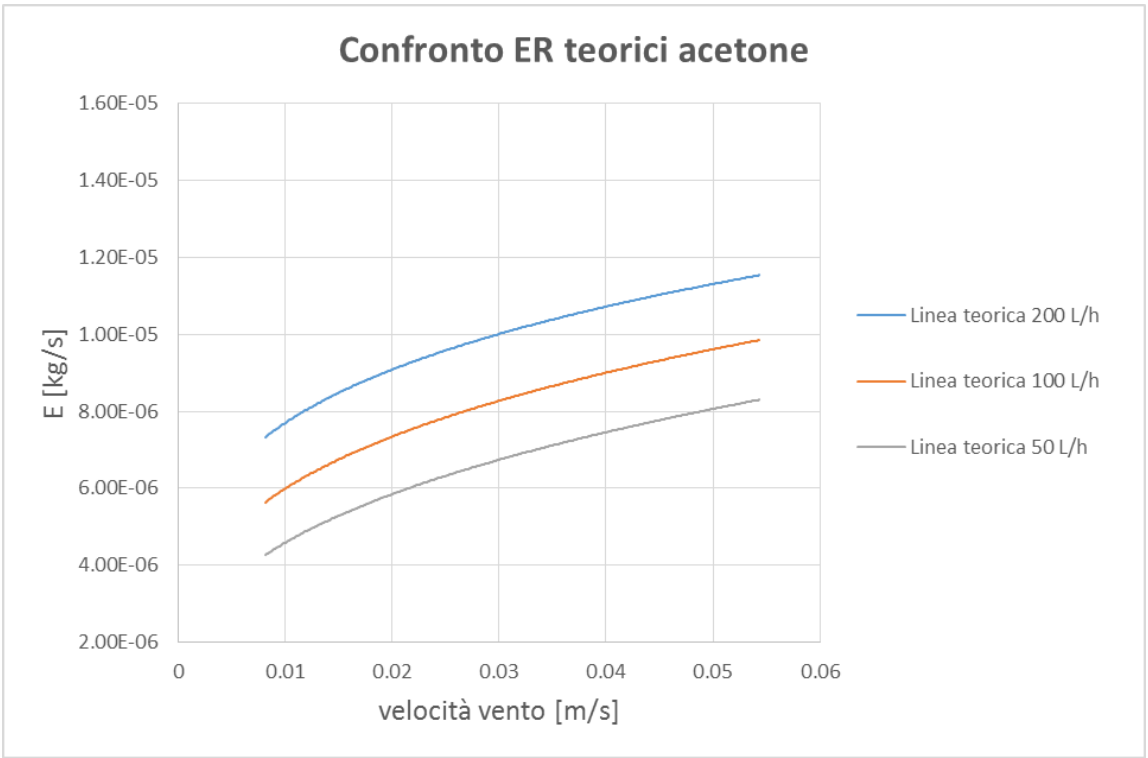


Figura 4-10 Confronto tra andamento teorico del ER di acetone a diverse portate di aria dai diffusori

4.1.2 Prova con butanolo

Butanolo con portata di aria diffusa di 50 L/h

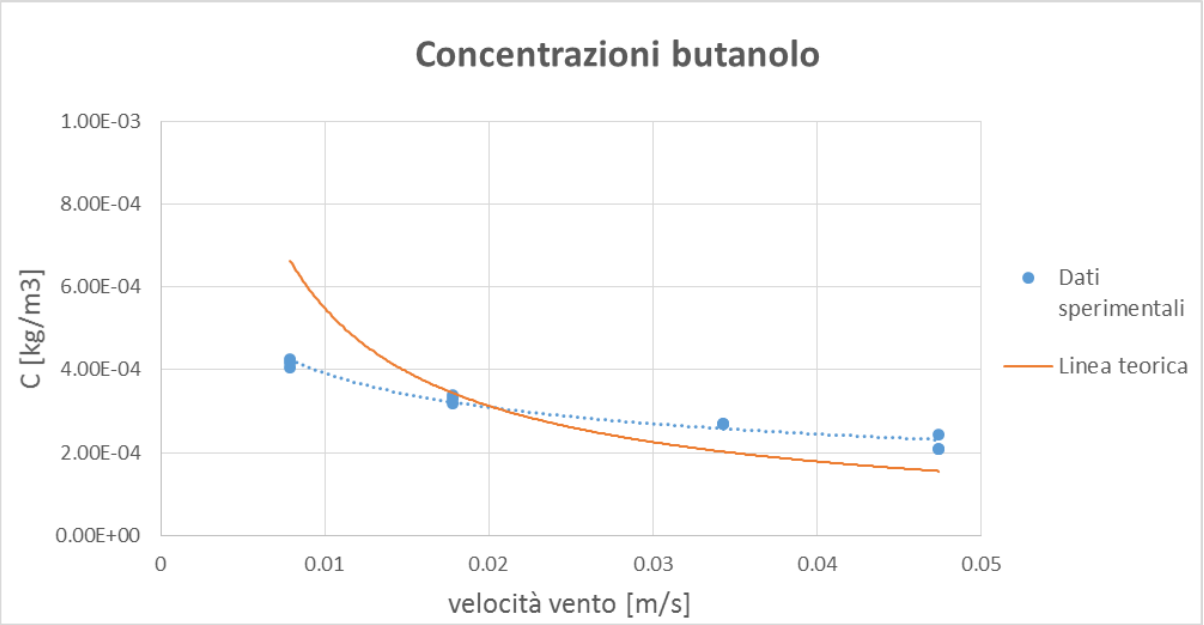


Figura 4-11 Concentrazione di butanolo uscente con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h

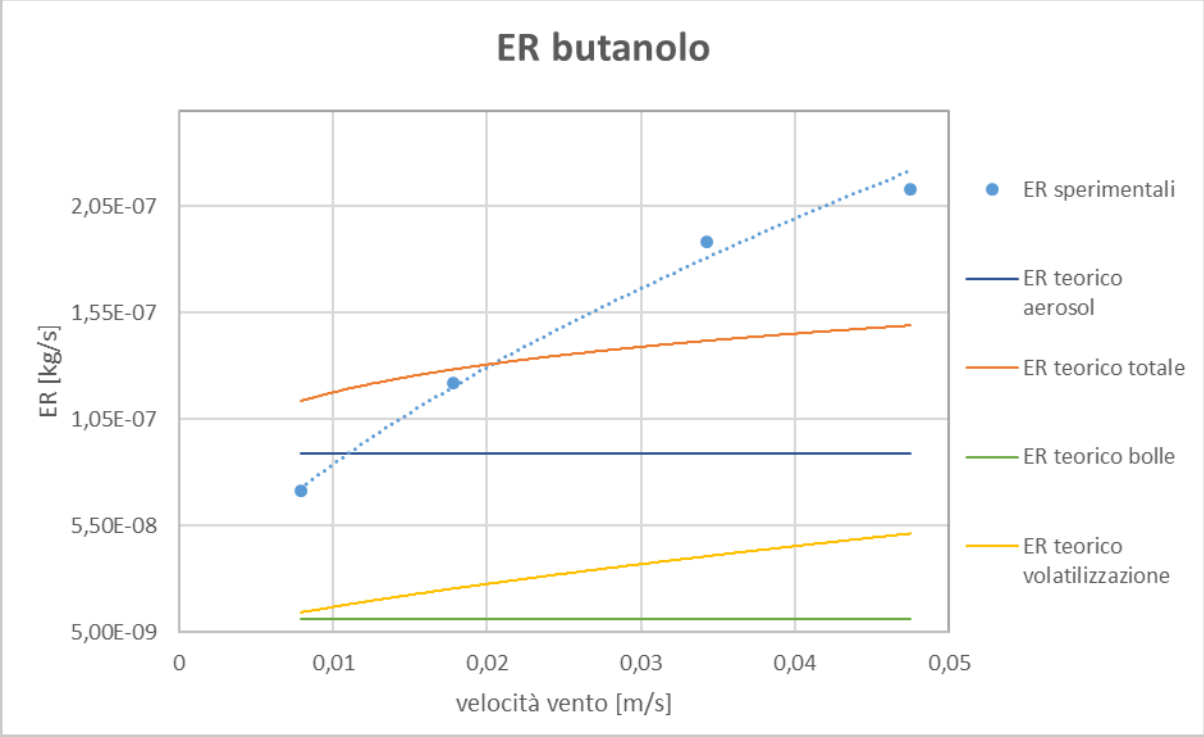


Figura 4-12 ER di butanolo con portata d'aria ai diffusori di 50 L/h

Butanolo con portata di aria diffusa di 100 L/h

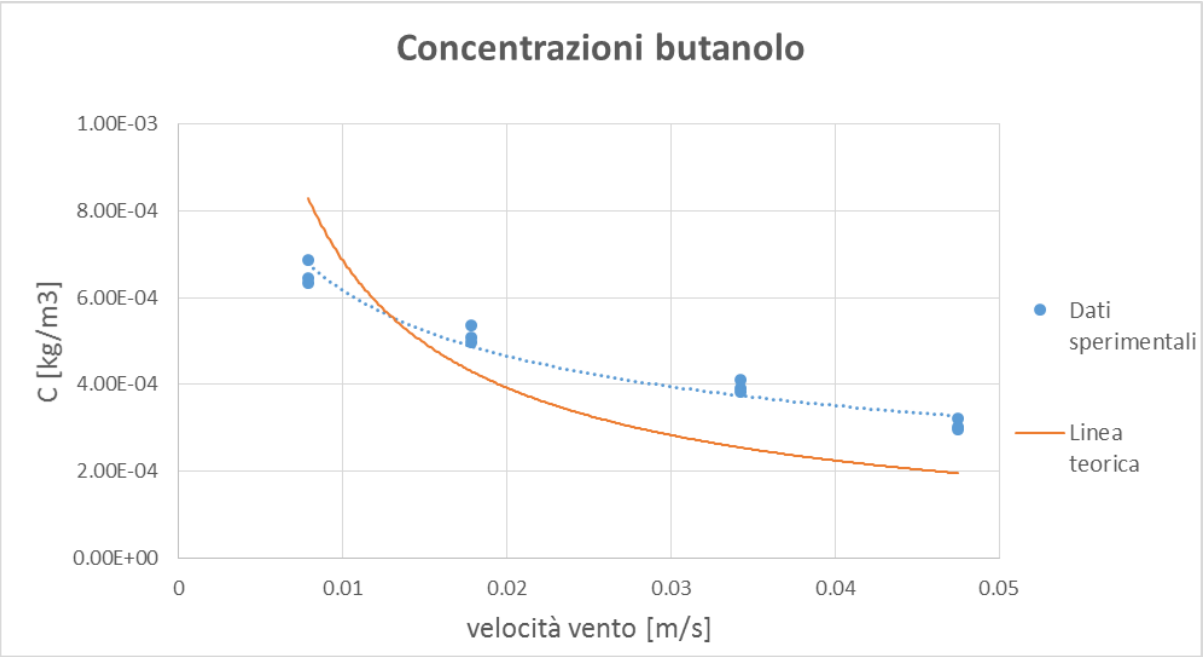


Figura 4-13 Concentrazione di butanolo uscente con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h

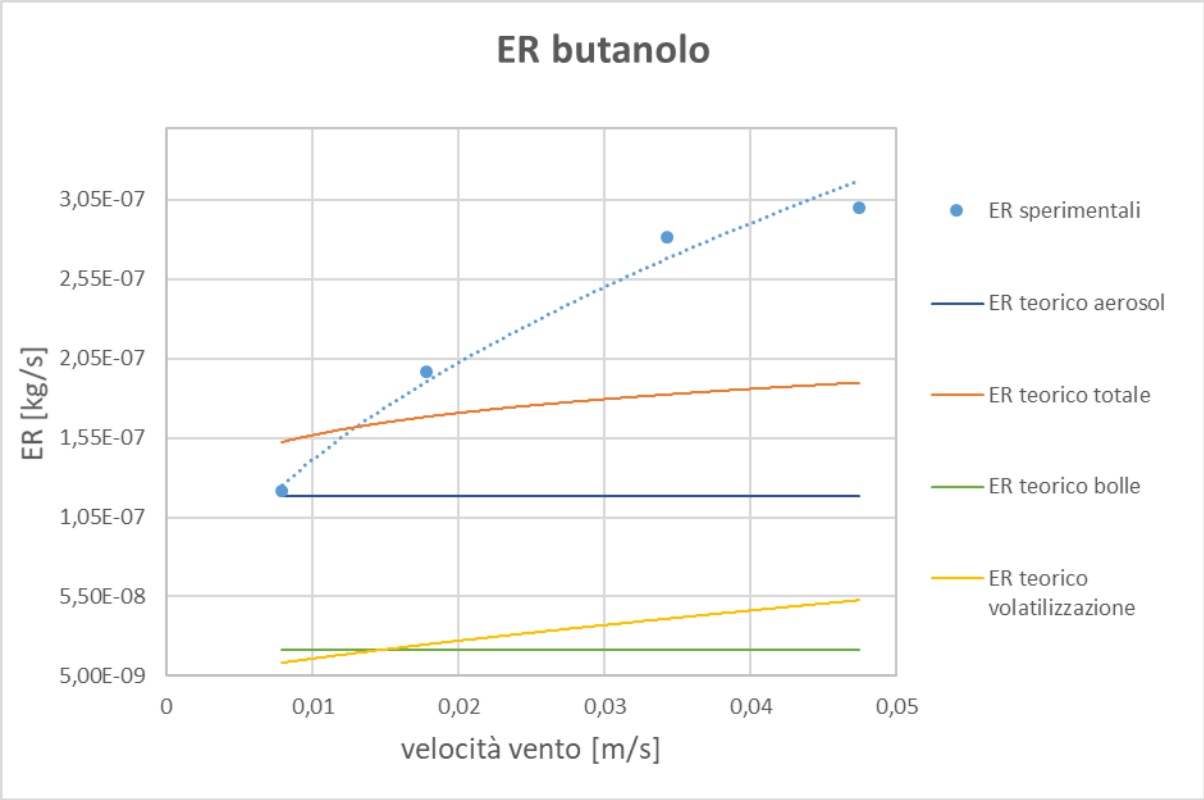


Figura 4-14 ER di butanolo con portata d'aria ai diffusori di 100 L/h

Butanolo con portata di aria diffusa di 200 L/h

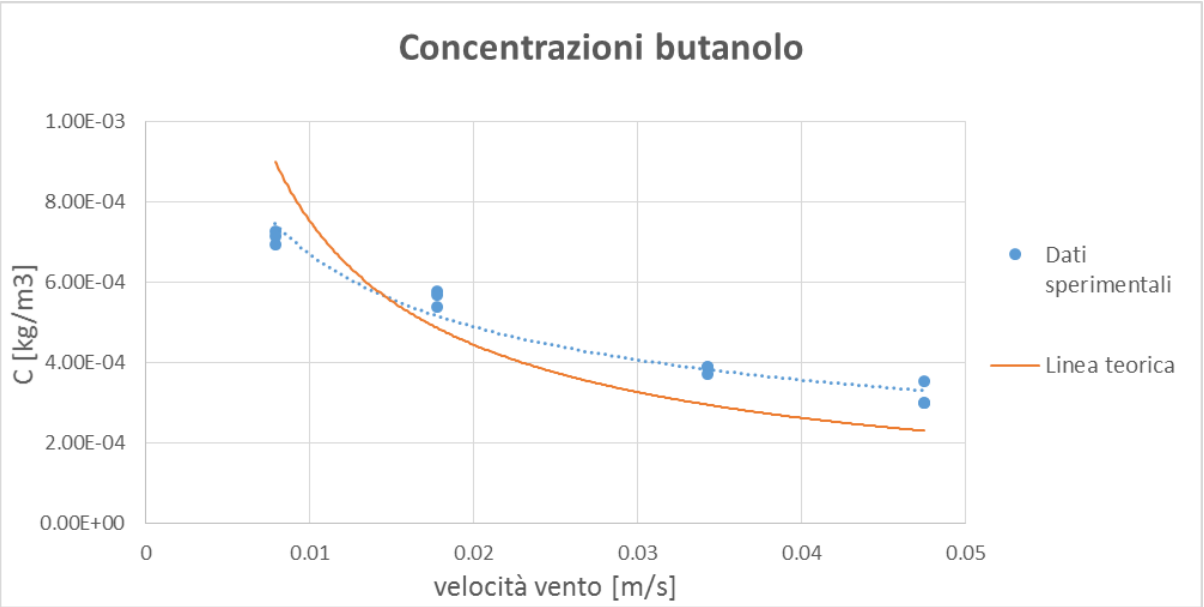


Figura 4-15 concentrazione di butanolo uscente con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h

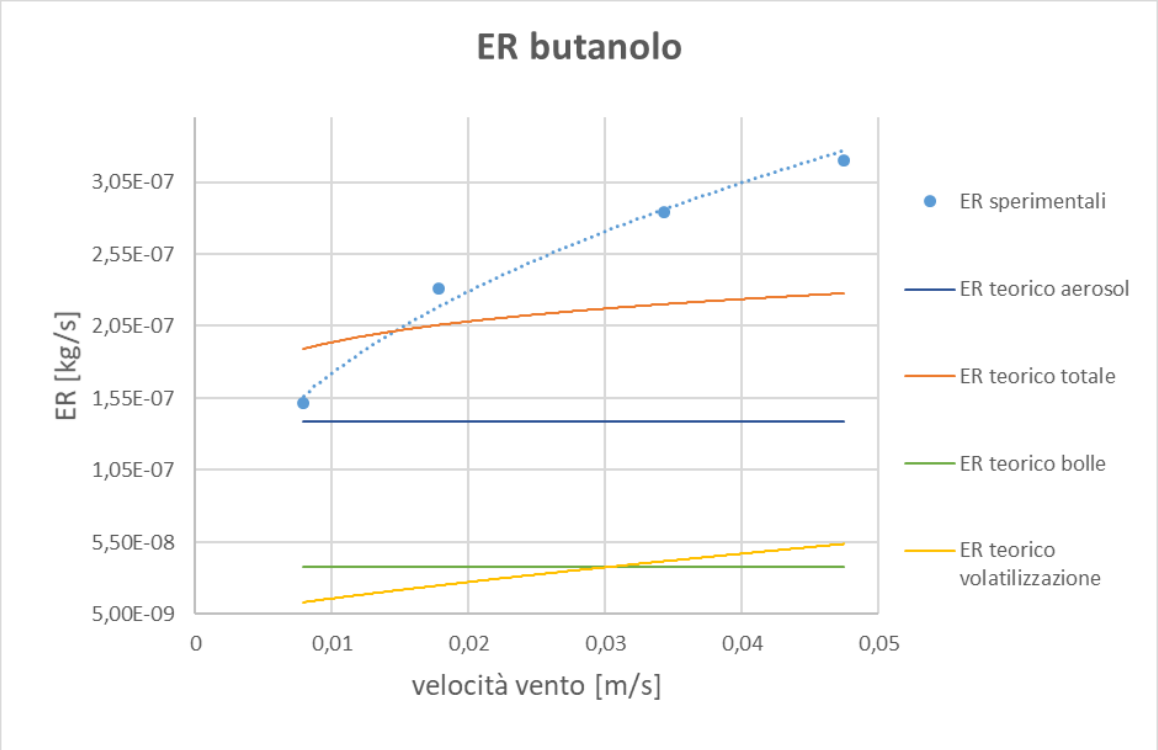


Figura 4-16 ER di butanolo con portata d'aria ai diffusori di 200 L/h

Confronto tra dati sperimentali di butanolo con portata di aria diffusa di 100 L/h, 50 L/h e 200 L/h

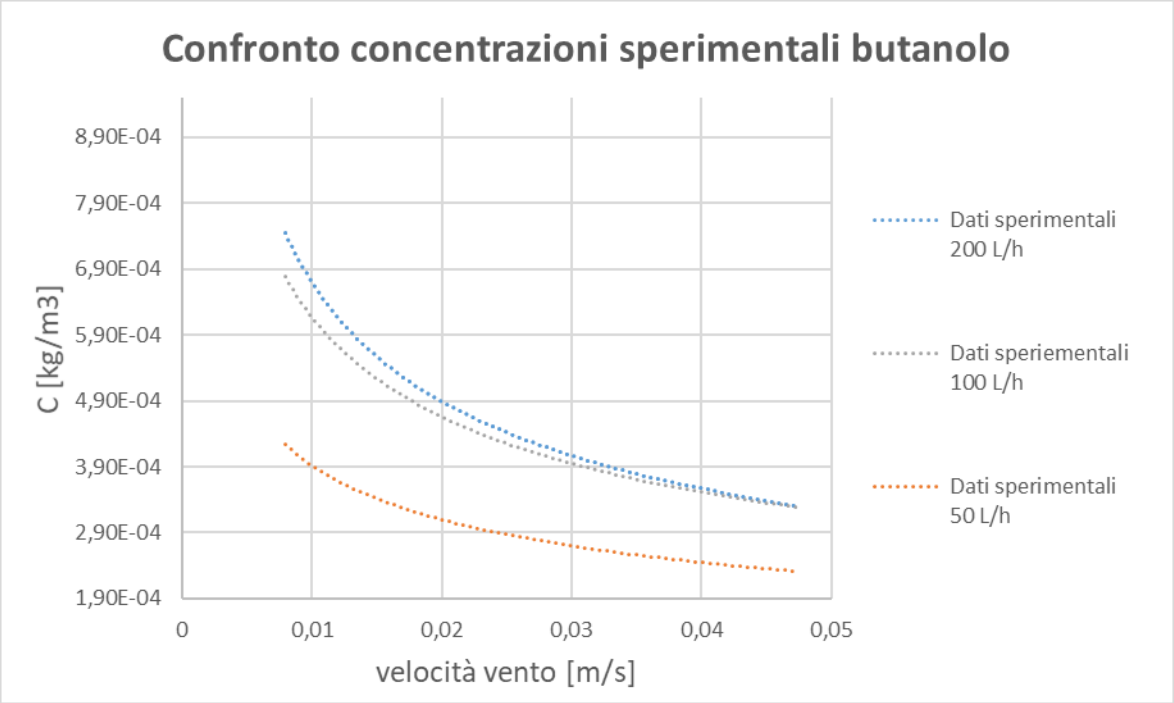


Figura 4-17 Confronto tra concentrazioni sperimentali di butanolo a diverse portate di aria dai diffusori

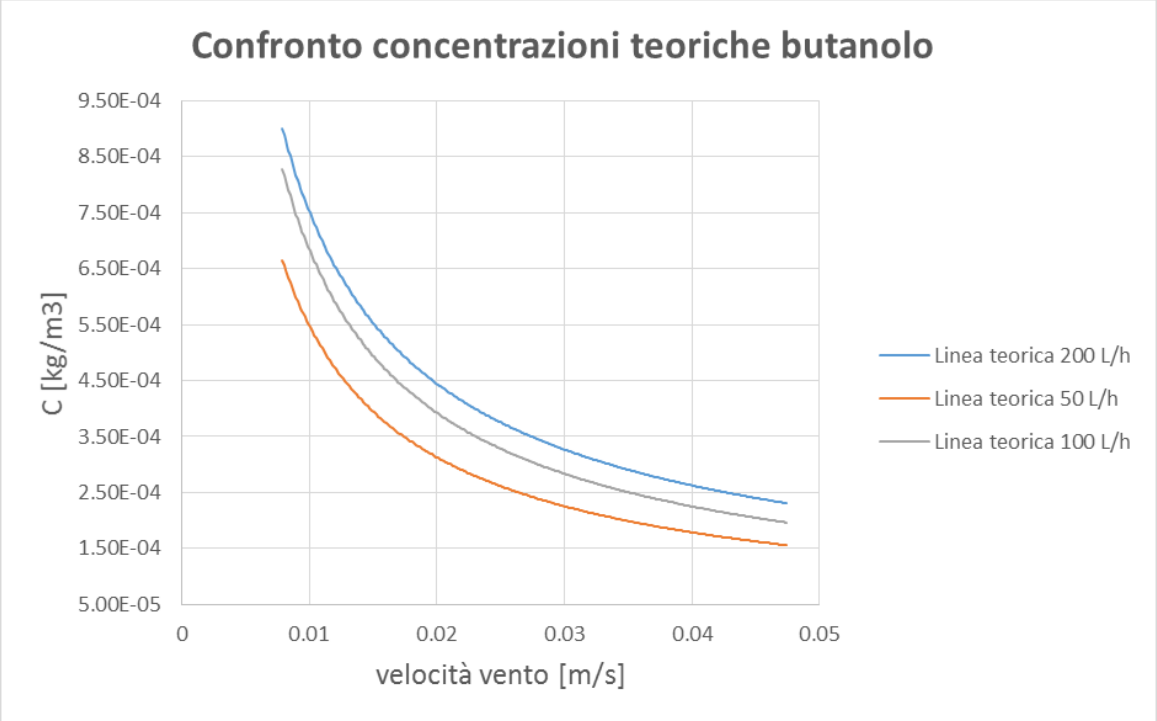


Figura 4-18 Confronto tra andamento teorico della concentrazione di acetone a diverse portate di aria dai diffusori

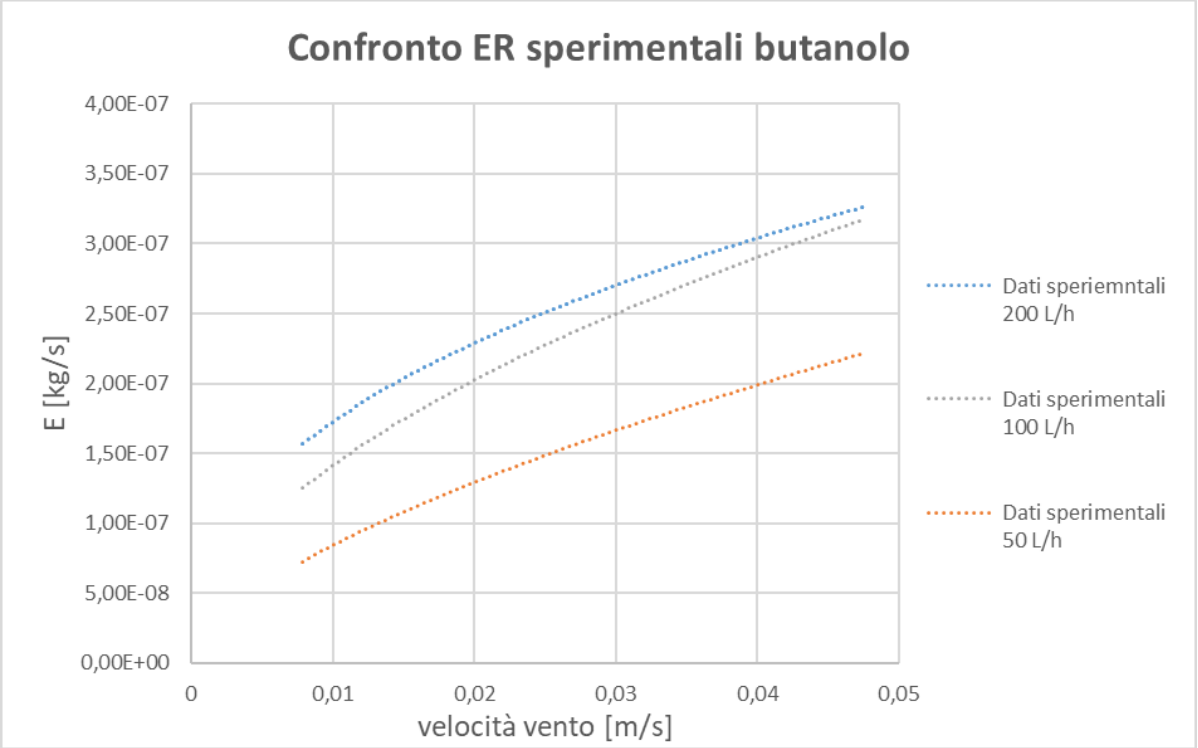


Figura 4-19 Confronto tra ER sperimentali di butanolo a diverse portate di aria dai diffusori

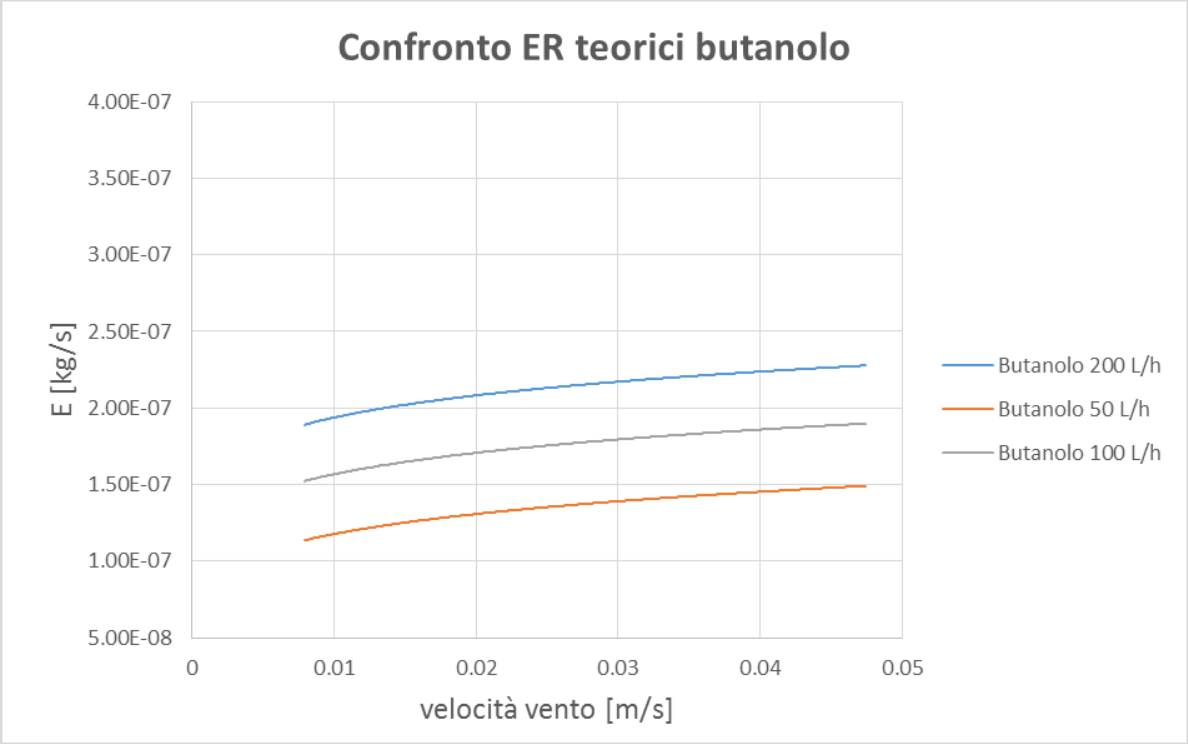


Figura 4-20 Confronto tra andamento teorico del ER di acetone a diverse portate di aria dai diffusori

4.1.3 Discussione dei risultati

Osservando i dati di concentrazione dell'acetone, è possibile notare che le curve sperimentali presentano una buona aderenza alle linee teoriche calcolate con il modello descritto nel capitolo precedente. Fanno eccezione i valori a bassa velocità i quali sono maggiori rispetto a quelli teorici e rendono il profilo sperimentale più ripido rispetto a quello atteso sulla base del modello. A basse velocità, infatti, può verificarsi un accumulo vapore acqueo in testa al liquido: l'acetone, altamente solubile, si scioglie nelle goccioline d'acqua e il flusso emissivo risultante dalla superficie liquida è maggiore (Raimundo et al. 2014).

Queste discrepanze si riflettono sul ER che, come già discusso, è puramente un valore calcolato a partire dalla concentrazione ($ER=C_{out}*Q_{out}$): l'andamento di tale grandezza appare più costante rispetto alla curva teorica. In ogni caso, il tasso di emissione del composto è influenzato in misura minore dall'aumento della velocità del vento: una portata d'aria attraverso la Wind Tunnel maggiore è compensata da una concentrazione di acetone minore per effetto di diluizione. Come anticipato, i grafici mostrano l'andamento dei vari termini che contribuiscono all'emissione: la portata massiva legata alle bolle in risalita e quella dovuta all'evaporazione degli aerosol sono ovviamente costanti, mentre il contributo dovuto alla volatilizzazione superficiale cresce all'aumentare della velocità del vento. Quest'ultimo flusso determina l'andamento crescente del ER in funzione della portata insufflata attraverso la Wind Tunnel.

Si sono inoltre confrontate le curve sperimentali di concentrazione e ER per le tre diverse portate di aria diffusa (50 L/h, 100 L/h e 200 L/h). È possibile notare che entrambe le grandezze crescono all'aumentare della portata d'aria attraverso i diffusori, in linea con la previsione del modello, come visibile dal grafico di confronto dei profili teorici.

Anche nel caso del butanolo, le curve di concentrazione sperimentali non si discostano significativamente dalla linea teorica anche se i profili ottenuti sembrano più piatti di quelli previsti dal modello: i valori registrati a bassa velocità del vento sono inferiori a quelli teorici, mentre ad alte velocità le concentrazioni sperimentali sono più alte di

quelle previste. Il butanolo è definito un composto “gas-phase controlled” (Parker et al. 2010), dunque a velocità del vento minori il suo trasferimento in fase gassosa incontra una maggiore resistenza. Il fenomeno di accumulo di vapore acqueo a basse velocità, non causa, come nel caso dell’acetone, un maggior flusso emissivo di soluto in atmosfera e ciò può esser dovuto alla minor solubilità del butanolo in acqua.

Tale discostamento dal modello si riflette sull’andamento del ER, il cui profilo cresce dunque più rapidamente di quello teorico. Anche per il butanolo l’emissione è suddivisa nei contributi di volatilizzazione, stripping e trascinamento: è interessante notare come il termine legato al trascinamento di aerosol costituisca la frazione più consistente dell’emissione totale (in media il 68%). Considerando anche il termine di stripping si ha che il contributo legato all’aria insufflata attraverso i diffusori costituisce circa l’80% dell’emissione complessiva: trascurando tale apporto si sottostima significativamente il ER totale.

Dal confronto tra le curve di concentrazione e ER sperimentali per le diverse portate di aria diffusa è possibile osservare che, come per l’acetone, anche per il butanolo le due grandezze crescono all’aumentare della portata gassosa attraverso i gorgogliatori, in linea con la previsione del modello.

Il differente comportamento del butanolo rispetto all’acetone può essere legato alle diverse proprietà dei due composti in soluzione con acqua: solubilità limitata a 77 g/L (a 20°C) e temperatura di ebollizione di 118°C per il butanolo, a fronte di una completa miscibilità e una temperatura di ebollizione di 56°C per l’acetone.

Il fatto che per la quasi totalità dei casi le curve sperimentali di concentrazione e emissione in fase gassosa siano più alte dei profili teorici attesi può derivare dalla scelta di calcolare il coefficiente di scambio materiale per volatilizzazione con la relazione per lastra piana indefinita in regime di moto laminare, come nel caso di superficie quiescente. Il pelo libero della nostra vasca, infatti, è caratterizzato da una turbolenza dovuta all’aerazione diffusa e ciò favorisce il trasferimento dei composti disciolti dalla fase liquida a quella gassosa: i valori del coefficiente di trasferimento di massa $K_{c,ave}$ calcolato con una relazione valida in regime di moto turbolento sono maggiori e così anche la concentrazione e l’emissione in atmosfera (Bergman et al. 2011).

5. CONCLUSIONI

La presente tesi si è concentrato sullo studio dell'emissione di composti volatili da vasche aerate, sistemi largamente diffusi e utilizzati per il trattamento di acque reflue municipali e industriali. All'interno di questi bacini le sostanze organiche inquinanti disciolte nei liquami vengono degradate tramite ossidazione grazie alla presenza di un sistema di aerazione. Dal momento che i VOC trasferiti dal liquido in atmosfera sono spesso composti odorigeni, queste vasche possono essere considerate sorgenti areali di odore.

Il lavoro esposto si è concentrato in particolare su due aspetti: l'analisi della dipendenza dell'emissione da diversi parametri operativi e lo sviluppo di un modello teorico comprensivo dei principali meccanismi di trasferimento di materia.

L'indagine della relazione tra tasso emissivo e variabili del sistema condotta tramite prove sperimentali presso il Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano ha confermato che, in linea con quanto verificato da studi precedenti sull'emissione da superfici quiescenti (Capelli et al. 2009, Lucernoni et al. 2017), la concentrazione di soluto in fase gassosa decresce all'aumentare della velocità dell'aria all'interno della Wind Tunnel, per effetto di diluizione. Il ER invece è influenzato in misura minore dalla variazione della velocità del vento: una portata d'aria attraverso la Wind Tunnel maggiore è compensata da una concentrazione di composto nella corrente gassosa minore. Per quanto riguarda il contributo dell'aria diffusa, l'aumento della portata di aria insufflata attraverso i gorgogliatori causa una concentrazione e un'emissione maggiori di soluto in atmosfera.

Il modello da noi sviluppato considera che il componente in soluzione venga trasferito in fase gassosa tramite tre meccanismi emissivi: la volatilizzazione, legata al flusso orizzontale di aria attraverso la cappa, lo stripping, proporzionale alla portata di aria diffusa e il trascinamento di aerosol da parte delle bolle in risalita. La bontà di tale modello sembra confermata dal fatto che le curve sperimentali di concentrazione del soluto in fase gassosa, rappresentate in funzione della velocità dell'aria nella Wind

Tunnel, presentano una buona aderenza alle linee teoriche. Inoltre, teoria e prove sperimentali concordano nel prevedere un aumento dell'emissione di composto al crescere della portata di aria diffusa.

La presenza dell'aerazione comporta due flussi emissivi aggiuntivi rispetto al caso di superficie quiescente, lo stripping e il trascinamento di aerosol, i quali sembrano costituire, soprattutto nel caso del butanolo, una frazione rilevante dell'emissione totale e la loro omissione comporta una grave sottostima del fenomeno.

Alla luce di questi risultati, si ritiene opportuno che la normativa in materia di odore distingua i bacini aerati, quali le vasche di ossidazione presenti nelle linee di trattamento acque reflue, dalle sorgenti quiescenti, in modo da gestire in maniera più efficace i problemi legati alle emissioni odorigene da questa tipologia di fonti emissive. Futuri sviluppi di questo lavoro posso includere prove sperimentali con diversi composti o facendo variare altri parametri che influenzano l'emissione, quali la temperatura della soluzione liquida o l'umidità dell'aria, così da migliorare il modello sviluppati per vasche aerate.

6. APPENDICE

Table 6-1 Risultati della prova con soluzione di acetone 50 mL/L_{H2O}. Portata di aria diffusa pari a 100 L/h. Temperatura del liquido uguale a 24 °C.

Qair_nom [NL/h]	Qair_eff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	Cout_exp [kg/m3]	ER_exp [kg/s]	Cout_mod [kg/m3]	ER_mod [kg/s]
500	586.8	0.0081	417.02	3.53E-02	5.76E-06	2.97E-02	5.67E-06
500	586.8	0.0081	472.76	3.98E-02	6.49E-06	2.97E-02	5.67E-06
500	586.8	0.0081	508.71	4.28E-02	6.97E-06	2.97E-02	5.67E-06
1500	1917.5	0.0266	269.31	2.34E-02	1.25E-05	1.41E-02	7.87E-06
1500	1917.5	0.0266	252.36	2.20E-02	1.17E-05	1.41E-02	7.87E-06
1500	1917.5	0.0266	262.05	2.28E-02	1.21E-05	1.41E-02	7.87E-06
2250	2915.5	0.0405	153.56	1.40E-02	1.13E-05	1.08E-02	9.01E-06
2250	2915.5	0.0405	182.72	1.64E-02	1.33E-05	1.08E-02	9.01E-06
2250	2915.5	0.0405	148.32	1.36E-02	1.10E-05	1.08E-02	9.01E-06
3000	3913.5	0.0544	89.57	8.83E-03	9.60E-06	8.93E-03	9.96E-06
3000	3913.5	0.0544	108.18	1.03E-02	1.12E-05	8.93E-03	9.96E-06
3000	3913.5	0.0544	73.2	5.89E-03	6.40E-06	8.93E-03	9.96E-06

Table 6-2 Risultati della prova con soluzione di acetone 50 mL/L_{H2O}. Portata di aria diffusa pari a 50 L/h. Temperatura del liquido uguale a 23 °C.

Qair_nom [NL/h]	Qair_eff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	Cout_exp [kg/m3]	ER_exp [kg/s]	Cout_mod [kg/m3]	ER_mod [kg/s]
500	586.8	0.0081	355.1	3.04E-02	4.96E-06	2.43E-02	4.29E-06
500	586.8	0.0081	361.98	3.10E-02	5.05E-06	2.43E-02	4.29E-06
500	586.8	0.0081	361.38	3.09E-02	5.04E-06	2.43E-02	4.29E-06
1500	1917.5	0.0266	146.45	1.35E-02	7.18E-06	1.17E-02	6.39E-06
1500	1917.5	0.0266	131.7	1.23E-02	6.54E-06	1.17E-02	6.39E-06
1500	1917.5	0.0266	129.22	1.21E-02	6.44E-06	1.17E-02	6.39E-06
2250	2915.5	0.0405	69.61	7.24E-03	5.87E-06	9.07E-03	7.47E-06
2250	2915.5	0.0405	67.74	7.09E-03	5.74E-06	9.07E-03	7.47E-06
2250	2915.5	0.0405	79.03	8.01E-03	6.49E-06	9.07E-03	7.47E-06
3000	3913.5	0.0544	83.88	8.40E-03	9.13E-06	7.61E-03	8.38E-06
3000	3913.5	0.0544	40.88	4.91E-03	5.34E-06	7.61E-03	8.38E-06
3000	3913.5	0.0544	42.54	5.05E-03	5.48E-06	7.61E-03	8.38E-06

Table 6-3 Risultati della prova con soluzione di acetone 50 mL/L_{H2O}. Portata di aria diffusa pari a 200 L/h. Temperatura del liquido uguale a 24 °C.

Qair_nom [NL/h]	Qair_eff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	Cout_exp [kg/m3]	ER_exp [kg/s]	Cout_mod [kg/m3]	ER_mod [kg/s]
500	586.8	0.0081	490.54	4.13E-02	6.73E-06	3.37E-02	7.38E-06
500	586.8	0.0081	442.85	3.74E-02	6.10E-06	3.37E-02	7.38E-06
500	586.8	0.0081	1015.34	8.38E-02	1.37E-05	3.37E-02	7.38E-06
1500	1917.5	0.0266	342.04	2.93E-02	1.56E-05	1.63E-02	9.58E-06
1500	1917.5	0.0266	286.85	2.48E-02	1.32E-05	1.63E-02	9.58E-06
1500	1917.5	0.0266	252.49	2.20E-02	1.17E-05	1.63E-02	9.58E-06
2250	2915.5	0.0405	130.12	1.21E-02	9.81E-06	1.24E-02	1.07E-05
2250	2915.5	0.0405	154.44	1.41E-02	1.14E-05	1.24E-02	1.07E-05
2250	2915.5	0.0405	123.65	1.16E-02	9.39E-06	1.24E-02	1.07E-05
3000	3913.5	0.0544	123.89	1.16E-02	1.26E-05	1.02E-02	1.17E-05
3000	3913.5	0.0544	100.13	9.69E-03	1.05E-05	1.02E-02	1.17E-05
3000	3913.5	0.0544	89.81	8.85E-03	9.62E-06	1.02E-02	1.17E-05

Table 6-4 Risultati della prova con soluzione di butanolo 5 mL/L_{H2O}. Portata di aria diffusa pari a 100 L/h. Temperatura del liquido uguale a 20.5 °C.

Qair_nom [NL/min]	Qair_eff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	Cout_exp [kg/m3]	ER_exp [kg/s]	Cout_mod [kg/m3]	ER_mod [kg/s]
15	569.1	0.0079	26.71	6.33E-04	1.18E-07	8.24E-04	1.53E-07
15	569.1	0.0079	27.35	6.44E-04	1.20E-07	8.24E-04	1.53E-07
15	569.1	0.0079	29.6	6.86E-04	1.28E-07	8.24E-04	1.53E-07
30	1281.1	0.0178	19.5	4.98E-04	1.91E-07	4.35E-04	1.67E-07
30	1281.1	0.0178	20.04	5.08E-04	1.95E-07	4.35E-04	1.67E-07
30	1281.1	0.0178	21.47	5.35E-04	2.05E-07	4.35E-04	1.67E-07
55	2467.6	0.0343	13.8	3.91E-04	2.79E-07	2.55E-04	1.82E-07
55	2467.6	0.0343	13.28	3.82E-04	2.72E-07	2.55E-04	1.82E-07
55	2467.6	0.0343	14.85	4.11E-04	2.93E-07	2.55E-04	1.82E-07
75	3416.9	0.0475	8.73	2.97E-04	2.90E-07	1.96E-04	1.91E-07
75	3416.9	0.0475	10.15	3.23E-04	3.16E-07	1.96E-04	1.91E-07
75	3416.9	0.0475	9.02	3.02E-04	2.95E-07	1.96E-04	1.91E-07

Table 6-5 Risultati della prova con soluzione di butanolo 5 mL/L_{H2O}. Portata di aria diffusa pari a 50 L/h. Temperatura del liquido uguale a 20 °C.

Qair_nom [NL/min]	Qair_eff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	Cout_exp [kg/m3]	ER_exp [kg/s]	Cout_mod [kg/m3]	ER_mod [kg/s]
15	569.1	0.0079	14.51	4.05E-04	6.97E-08	6.64E-04	1.14E-07
15	569.1	0.0079	15.16	4.18E-04	7.18E-08	6.64E-04	1.14E-07
15	569.1	0.0079	15.52	4.24E-04	7.30E-08	6.64E-04	1.14E-07
30	1281.1	0.0178	10.49	3.30E-04	1.22E-07	3.44E-04	1.27E-07
30	1281.1	0.0178	9.93	3.20E-04	1.18E-07	3.44E-04	1.27E-07
30	1281.1	0.0178	10.96	3.39E-04	1.25E-07	3.44E-04	1.27E-07
55	2467.6	0.0343	7.27	2.70E-04	1.89E-07	2.02E-04	1.41E-07
55	2467.6	0.0343	7.21	2.69E-04	1.88E-07	2.02E-04	1.41E-07
55	2467.6	0.0343	7.26	2.70E-04	1.89E-07	2.02E-04	1.41E-07
75	3416.9	0.0475	4.05	2.10E-04	2.02E-07	1.56E-04	1.50E-07
75	3416.9	0.0475	4.04	2.10E-04	2.02E-07	1.56E-04	1.50E-07
75	3416.9	0.0475	5.94	2.45E-04	2.36E-07	1.56E-04	1.50E-07

Table 6-6 Risultati della prova con soluzione di butanolo 5 mL/L_{H2O}. Portata di aria diffusa pari a 200 L/h. Temperatura del liquido uguale a 21 °C.

Qair_nom [NL/min]	Qair_eff [L/h]	v [m/s]	A [mV*s]	Cout_exp [kg/m3]	ER_exp [kg/s]	Cout_mod [kg/m3]	ER_mod [kg/s]
15	569.1	0.0079	30.1	6.95E-04	1.48E-07	8.90E-04	1.90E-07
15	569.1	0.0079	31.1	7.13E-04	1.52E-07	8.90E-04	1.90E-07
15	569.1	0.0079	31.73	7.25E-04	1.55E-07	8.90E-04	1.90E-07
30	1281.1	0.0178	23.87	5.79E-04	2.38E-07	4.96E-04	2.04E-07
30	1281.1	0.0178	23.32	5.68E-04	2.34E-07	4.96E-04	2.04E-07
30	1281.1	0.0178	21.74	5.39E-04	2.22E-07	4.96E-04	2.04E-07
55	2467.6	0.0343	13.75	3.90E-04	2.89E-07	2.96E-04	2.20E-07
55	2467.6	0.0343	13.74	3.90E-04	2.89E-07	2.96E-04	2.20E-07
55	2467.6	0.0343	12.78	3.72E-04	2.75E-07	2.96E-04	2.20E-07
75	3416.9	0.0475	8.94	3.00E-04	3.02E-07	2.28E-04	2.29E-07
75	3416.9	0.0475	11.85	3.54E-04	3.56E-07	2.28E-04	2.29E-07
75	3416.9	0.0475	8.97	3.01E-04	3.02E-07	2.28E-04	2.29E-07

7. BIBLIOGRAFIA

Anderson, John D. 2005. “Ludwig Prandtl’s Boundary Layer.” Physics Today 58(12): 42–48.

Beghi, Sandra, and Jean-Michel Guillot. 2008. “Use of Poly (Ethylene Terephtalate) Film Bag to Sample and Remove Humidity from Atmosphere Containing Volatile Organic Compounds.” Journal of Chromatography A 1183(1–2): 1–5.

Bergman, Theodore L, Frank P Incropera, David P DeWitt, and Adrienne S Lavine. 2011. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. John Wiley & Sons.

Bliss, Peter J., Kaiyun Jiang, and Terry J. Schulz. 1995. “The Development of a Sampling System for the Determination of Odor Emission Rates from Areal Surfaces: Part II. Mathematical Model.” Journal of the Air and Waste Management Association 45(12): 989–94.

“Bollettino Ufficiale Regione Lombardia.” 2012. : 1–136.

Capelli, Laura et al. 2008. “A Comparative and Critical Evaluation of Odour Assessment Methods on a Landfill Site.” Atmospheric Environment 42(30): 7050–58.

Capelli, Laura, Selena Sironi, and Renato del Rosso. 2013. “Odor Sampling: Techniques and Strategies for the Estimation of Odor Emission Rates from Different Source Types.” Sensors (Switzerland) 13(1): 938–55.

Capelli, Laura, Selena Sironi, Renato Del Rosso, and Jean-Michel Guillot. 2013. “Measuring Odours in the Environment vs. Dispersion Modelling: A Review.” Atmospheric Environment 79: 731–43.

Capelli, Sironi, Del Rosso, and Céntola. 2009. “Design and Validation of a Wind

Tunnel System for Odour Sampling on Liquid Area Sources." Water Science and Technology 59(8): 1611–20.

Carrera-Chapela, Fabio, Andres Donoso-Bravo, José A. Souto, and Gonzalo Ruiz-Filippi. 2014. "Modeling the Odor Generation in WWTP: An Integrated Approach Review." Water, Air, and Soil Pollution 225(6).

Catalan, Lionel et al. 2009. "Emissions of Reduced Sulphur Compounds from the Surface of Primary and Secondary Wastewater Clarifiers at a Kraft Mill." Environmental monitoring and assessment 156(1–4): 37.

Chern, Jia-ming, and Shun-ren Chou. 2002. "Effects of Surfactant on Volatile Organic Compound Emission Rates." : 5042–48.

Chern, Jia-ming, Shun-ren Chou, and Chou-sheng Shang. 2001. "Effects of Impurities on Oxygen Transfer Rates." 35(13): 3041–48.

Chern, Jia-Ming, and Cheng-Fu Yu. 1995. "Volatile Organic Carbon Emission Rate from Diffused Aeration Systems. 1. Mass Transfer Modeling." Industrial & engineering chemistry research 34(8): 2634–43.

Chern, Jia Ming, and Cheng Fu Yu. 1995. "Volatile Organic Compound Emission Rate from Diffused Aeration." : 2634–43.

Conen, F, and K A Smith. 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(4): 701–7.

D. B. Parker et al. 2010. "Effect of Wind Tunnel Air Velocity on VOC Flux from Standard Solutions and CAFO Manure/Wastewater." Transactions of the ASABE 53(3): 831–45. http://elibrary.asabe.org/abstract.asp??JID=3&AID=30066&CID=t2010&v=53&i=3&T=1.

Dentoni, L et al. 2012. "Electronic Noses for the Qualitative and Quantitative Determination of Environmental Odours." Chemical Engineering Transactions: 211–16.

EPA. 1994. “Air Emissions Models for Waste and Wastewater.” (68).

Farrell, Jay A et al. 2002. “Filament-Based Atmospheric Dispersion Model to Achieve Short Time-Scale Structure of Odor Plumes.” Environmental fluid mechanics 2(1–2): 143–69.

Fingas, Merv F. 1998. “Studies on the Evaporation of Crude Oil and Petroleum Products II. Boundary Layer Regulation.” Journal of hazardous materials 57(1–3): 41–58.

Franssen, Ellis A M, Brigit A M Staatsen, and Erik Lebret. 2002. “Assessing Health Consequences in an Environmental Impact Assessment: The Case of Amsterdam Airport Schiphol.” Environmental Impact Assessment Review 22(6): 633–53.

Galvin, Geordie, Scott Lowe, and Rod Smith. 2004. “The Validation of a Simple Gaussian Dispersion Model for Determining Odour Emission Rates from Area Sources.” Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 12(5–6): 545–58.

Gao, Fang, and S R Yates. 1998. “Laboratory Study of Closed and Dynamic Flux Chambers: Experimental Results and Implications for Field Application.” Journal of Geophysical Research: Atmospheres 103(D20): 26115–25.

Gholson, Alex R et al. 1991. “Evaluation of an Enclosure Method for Measuring Emissions of Volatile Organic Compounds from Quiescent Liquid Surfaces.” Environmental science & technology 25(3): 519–24.

Gillis, Alison, and David R Miller. 2000. “Some Potential Errors in the Measurement of Mercury Gas Exchange at the Soil Surface Using a Dynamic Flux Chamber.” Science of the total environment 260(1–3): 181–89.

Gostelow, P, S a Parsons, and R M Stuetz. 2001a. “Review Paper Odour Measurements for Sewage Treatment.” Wat. Res. Vol. 35(3): 579–97.

Gostelow, P, S A Parsons, and R M Stuetz. 2001b. “Odour Measurements for Sewage Treatment Works.” Water research 35(3): 579–97.

Gostelow, Peter, Philip J Longhurst, Simon Parsons, and Richard M Stuetz. 2003.

Sampling for Measurement of Odours. IWA publishing.

Henshaw, Paul, James Nicell, and Anamika Sikdar. 2006. “Parameters for the Assessment of Odour Impacts on Communities.” Atmospheric Environment 40(6): 1016–29.

Hsieh, Chu-Chin, Roger W Babcock Jr, and Michael K Stenstrom. 1993. “Estimating Emissions of 20 VOCs. II: Diffused Aeration.” Journal of Environmental Engineering 119(6): 1099–1118.

Hudson, N., and G. A. Ayoko. 2008a. “Odour Sampling. 2. Comparison of Physical and Aerodynamic Characteristics of Sampling Devices: A Review.” Bioresource Technology 99(10): 3993–4007.

Hudson, N, and Godwin A Ayoko. 2008b. “Odour Sampling 1: Physical Chemistry Considerations.” Bioresource Technology 99(10): 3982–92.

Hwang, Seong T. 1982. “Toxic Emissions from Land Disposal Facilities. Mounting Public Concern about Hazardous Emissions to the Atmosphere Is Forcing the Development of Reliable Quantitative Methods of Estimation.” Environmental Progress & Sustainable Energy 1(1): 46–52.

Jiang, Kaiyun, Peter J. Bliss, and Terry J. Schulz. 1995. “The Development of a Sampling System for Determining Odor Emission Rates from Areal Surfaces: Part i. Aerodynamic Performance.” Journal of the Air and Waste Management Association 45(11): 917–22.

Jiang, Kaiyun, and Ralph Kaye. 1996. “Comparison Study on Portable Wind Tunnel System and Isolation Chamber for Determination of VOCs from Areal Sources.” Water Science and Technology 34(3–4): 583–89.

Kantarci, Nigar, Fahir Borak, and Kutlu O. Ulgen. 2005. “Bubble Column Reactors.” Process Biochemistry 40(7): 2263–83.

Knasko, Susan C, Avery N Gilbert, and John Sabini. 1990. “Emotional State, Physical Well-Being, and Performance in the Presence of Feigned Ambient Odor.” Journal of Applied social psychology 20(16): 1345–57.

Koziel, Jacek A et al. 2005. “Evaluation of Sample Recovery of Malodorous Livestock Gases from Air Sampling Bags, Solid-Phase Microextraction Fibers, Tenax TA Sorbent Tubes, and Sampling Canisters.” Journal of the Air & Waste Management Association 55(8): 1147–57.

Lucernoni, F, L Capelli, V Busini, and S Sironi. 2017. “A Model to Relate Wind Tunnel Measurements to Open Field Odorant Emissions from Liquid Area Sources.” Atmospheric Environment 157: 10–17.

Mackay, Donald, and Andrew T K Yeun. 1983. “Mass Transfer Coefficient Correlations for Volatilization of Organic Solutes from Water.” Environmental Science & Technology 17(4): 211–17.

Magliulo, Vincenzo, Giovanni Alterio, and Alessandro Peressotti. 2004. “Experimental and Numerical Test of the Micrometeorological Mass Difference Technique for the Measurement of Trace Gas Emissions from Small Plots.” Environmental science & technology 38(9): 2693–2700.

Matter-Müller, Christine, Willi Gujer, and Walter Giger. 1981. “Transfer of Volatile Substances from Water to the Atmosphere.” Water Research 15(11): 1271–79.

Meri, Jane et al. 2012. “An Experimental Determination of the H 2 S Overall Mass Transfer Coef Fi Cient from Quiescent Surfaces at Wastewater Treatment Plants.” 60: 18–24.

Parker, D B et al. 2010. “Effect of Wind Tunnel Air Velocity on VOC Flux from Standard Solutions and CAFO Manure/Wastewater.” Transactions of the ASABE 53(3): 831–45.

Parker, David et al. 2013. “Standardization of Flux Chamber and Wind Tunnel Flux Measurements for Quantifying Volatile Organic Compound and Ammonia Emissions from Area Sources at Animal Feeding Operations.” Atmospheric Environment 66: 72–83.

Parker, David B et al. 2008. “Effect of Wind Tunnel Air Velocity on VOC Flux Rates from CAFO Manure and Wastewater.” In 2008 Providence, Rhode Island, June

29--July 2, 2008, , 1.

Raimundo, António M, Adélio R Gaspar, A Virg\'\ilio M Oliveira, and Divo A Quintela. 2014. “Wind Tunnel Measurements and Numerical Simulations of Water Evaporation in Forced Convection Airflow.” International Journal of Thermal Sciences 86: 28–40.

Ryden, John C, and David R Lockyer. 1985. “Evaluation of a System of Wind Tunnels for Field Studies of Ammonia Loss from Grassland through Volatilisation.” Journal of the Science of Food and Agriculture 36(9): 781–88.

Sander, R. 2015. “Compilation of Henry’s Law Constants (Version 4.0) for Water as Solvent.” Atmospheric Chemistry and Physics 15(8): 4399–4981.

Santos, Jane Meri et al. 2009. “Mathematical Modelling of Hydrogen Sulphide Emission and Removal in Aerobic Biofilters Comprising Chemical Oxidation.” Water Research 43(14): 3355–64. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.055.

Smith, R J, and P J Watts. 1994. “Determination of Odour Emission Rates from Cattle Feedlots: Part 2, Evaluation of Two Wind Tunnels of Different Size.” Journal of Agricultural Engineering Research 58(4): 231–40.

Ullmann, Fritz. 1998. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry on CD-ROM: Electronic Release. Wiley-VCH.

Upadhyay, Nabin et al. 2013. “Characterization of Aerosol Emissions from Wastewater Aeration Basins.” Journal of the Air and Waste Management Association 63(1): 20–26.

Wang, Lingjuan et al. 2005. “Determination of Odor Emission Rates from Cattle Feedlots Using CALPUFF and ISCST3 Models.” In 2005 ASAE Annual Meeting, 1.

Yang, Wen-Ben et al. 2012. “Comparative Assessments of VOC Emission Rates and Associated Health Risks from Wastewater Treatment Processes.” Journal of Environmental Monitoring 14(9): 2464.

http://xlink.rsc.org/?DOI=c2em30138e.

Zhang, Jiaqi, John J J Chen, and Naijun Zhou. 2012. “Characteristics of Jet Droplet Produced by Bubble Bursting on the Free Liquid Surface.” Chemical Engineering Science 68(1): 151–56.

Zuend, A et al. 2011. “New and Extended Parameterization of the Thermodynamic Model AIOMFAC: Calculation of Activity Coefficients for Organic-Inorganic Mixtures Containing Carboxyl, Hydroxyl, Carbonyl, Ether, Ester, Alkenyl, Alkyl, and Aromatic Functional Groups.” Atmospheric Chemistry and Physics 11(17): 9155–9206. https://www.atmos-chem-phys.net/11/9155/2011/.

Zuend, A, C Marcolli, B P Luo, and T Peter. 2008. “A Thermodynamic Model of Mixed Organic-Inorganic Aerosols to Predict Activity Coefficients.” Atmospheric Chemistry and Physics 8(16): 4559–93. https://www.atmos-chem-phys.net/8/4559/2008/.