

Influenza della velocità del vento e della temperatura sull'emissione di COV da superfici liquide: studio sperimentale sulla caratterizzazione di sorgenti areali passive

Francesca Tagliaferri francesca.tagliaferri@polimi.it, *Marzio Invernizzi, Selena Sironi*
Politecnico di Milano, Milano

Riassunto

L'emissione di Composti Organici Volatili (COV) da sorgenti areali liquide, molto spesso connessa a problematiche di molestia olfattiva, è un fenomeno complesso, potenzialmente influenzato da diversi parametri, per esempio la velocità del vento che lambisce la superficie emittente e la temperatura del liquido. Il lavoro sperimentale di seguito discusso si propone di valutare l'influenza di queste due variabili sul rateo emissivo di acetone e butanolo da superfici liquide. I risultati ottenuti evidenziano come il flusso emissivo dei due composti non sembra significativamente influenzato dalla velocità del vento. Pertanto, l'approccio comunemente suggerito di stimare il flusso odorigeno in funzione della radice quadrata della velocità del vento appare eccessivamente conservativo. Al contrario, l'influenza della temperatura risulta molto più marcata, comportando variazioni del flusso emesso fino ad un ordine di grandezza.

Summary

The characterization of liquid area sources for the study of Volatile Organic Compounds emission is a matter of great concern. The volatilization of these species, which very often cause odour annoyance, is a complex phenomenon, potentially affected by several variables. For instance, parameters of great concern are the wind velocity and the liquid temperature. In view of this, the study aims at investigating the influence of these two variables on the emission rate of acetone and butanol from liquid surfaces. The results show as the emission rate of these two compounds appears not to be significantly affected by the velocity. In view of this, the approach commonly suggested to consider a dependence of the odour emission rate on the square root of wind velocity appears to excessively overestimate the emission rate. Conversely, the temperature highly influences the emission phenomenon leading to an increase of one order of magnitude of the emission rate.

1. Introduzione

L'emissione di Composti Organici Volatili (COV) dagli impianti di trattamento delle acque reflue ed i potenziali effetti avversi sulla salute umana e sull'ambiente rappresentano una problematica a cui viene rivolta particolare attenzione da diversi anni [1], [2]. Parallelamente, gli aspetti connessi alle emissioni odorigene da questi impianti stanno diventando un tema di crescente interesse soltanto negli ultimi decenni [3], [4], nell'ottica di un miglioramento della qualità della vita e del benessere dei cittadini.

Nonostante la crescente attenzione rivolta a queste tematiche, ci sono ad oggi alcune questioni ancora dibattute. Come evidenziato dalla recente versione (ancora in fase provvisoria) della EN13725 [5], la norma tecnica di riferimento per l'olfattometria in ambito europeo, la quantificazione del rateo emissivo da sorgenti areali liquide passive, come le vasche preposte al trattamento delle acque reflue, è piuttosto complessa. Il rilascio di COV da queste sorgenti e la loro dispersione in atmosfera rappresenta infatti un fenomeno potenzialmente influenzato da numerosi parametri chimico-fisici [6], [7].

Alla luce di ciò, lo studio sperimentale di seguito discusso si propone di indagare l'influenza della velocità del vento e della temperatura sull'emissione di COV dalle superfici liquide. Da un lato, infatti, diversi parametri (es. tensione di vapore) che regolano il rilascio delle sostanze organiche sono funzione della temperatura [8]–[10], mentre il meccanismo convettivo da parte del vento che lambisce la superficie liquida rappresenta la *driving-force* del fenomeno emissivo [11], [12]. In

particolare, vengono discussi i risultati di alcune prove sperimentali nelle quali viene testato il comportamento di butanolo e acetone, in soluzione acquosa ad una concentrazione di 5 mL/L, facendo variare la velocità del vento all'interno di una cappa dinamica Wind Tunnel. In aggiunta, ulteriori analisi sono state condotte con l'obiettivo di valutare l'influenza della temperatura del liquido sul fenomeno emissivo così da identificare quale delle due variabili studiate risulti più significativa.

2. Relazione

2.1 Stato dell'arte

Consultando la letteratura emergono alcuni studi riguardanti l'influenza della velocità del vento sull'evaporazione da superfici liquide [13]–[15]. In generale, essi propongono l'esistenza di due diversi meccanismi che governano il trasferimento di materia tra la fase liquida e la fase gas. In alcuni casi, i COV diffondono rapidamente all'interno della fase liquida raggiungendo l'interfaccia in breve tempo. In questo caso il meccanismo di trasferimento è controllato dallo *stripping* dei COV promosso dal meccanismo convettivo da parte del vento. Questi composti sono identificati come *gas-phase controlled*. Al contrario, l'emissione di molecole che incontrano le maggiori resistenze al trasferimento all'interno della fase liquida non dovrebbero essere, almeno in linea teorica, influenzate dalla velocità dell'aria (composti indicati come controllati *liquid-phase controlled*). Vi sono inoltre alcuni composti che seguono un comportamento intermedio, identificati come *gas-liquid-phase controlled*.

Diversi studi riportati in letteratura [16], [17] e le linee guida attualmente vigenti in Italia in materia di odore suggeriscono generalmente di tenere conto di una dipendenza del rateo emissivo dalla radice quadrata della velocità del vento. Tuttavia, la Linea Guida di Regione Lombardia, evidenzia come tale approccio possa essere eventualmente trascurato qualora non ritenuto adeguato allo specifico caso in esame. Inoltre, all'interno di alcune normative regionali [18], non viene neppure fatto accenno alla dipendenza dalla velocità del vento. Vista la complessità del tema, la recente revisione della norma pr-EN 13725:2018 menziona la dipendenza dalla radice quadrata della velocità dell'aria solo in un'appendice informativa, senza approfondire la questione. In sostanza, non è stata ancora definita una metodologia universalmente accettata.

La normativa appena citata, nonché alcuni studi riportati in letteratura [9], [19], identifica inoltre la temperatura del liquido come possibile fattore di influenza sul flusso emissivo da sorgenti areali liquide. Infatti, diverse variabili chimico-fisiche che governano il processo di volatilizzazione (es. tensione di vapore, costante di Henry) sono significativamente influenzate da questo parametro.

Un recente studio sperimentale [20] ha indagato il comportamento dell'acetone in soluzione acquosa evidenziando una possibile influenza del rateo emissivo dalla radice quadrata della velocità del vento nel caso in cui il composto sia presente in elevate concentrazioni, almeno 50 mL/L. Tuttavia, il risultato più interessante dello studio riguarda le prove effettuate in condizioni più diluite, dal momento che i composti presenti nelle acque trattate dagli impianti di depurazione sono tipicamente presenti in concentrazioni esigue: a basse concentrazioni, infatti, emerge una dipendenza non significativa tra le due variabili (i.e. rateo emissivo e velocità del vento). Lo studio in questione [20] si limita però a testare il comportamento dell'acetone, una specie identificata come *gas-liquid-phase controlled*.

Alla luce delle risultanze del lavoro condotto da Tagliaferri et al.[20], lo studio sperimentale di seguito discusso si propone di verificare se la scarsa influenza della velocità del vento alle basse concentrazioni si manifesti anche per composti identificati in letteratura come *gas-phase controlled* (i.e. butanolo) unitamente a valutare l'influenza della temperatura sul rateo emissivo.

2.2 Materiali e metodi

Come discusso in precedenza, le prove sperimentali hanno testato il comportamento di acetone e butanolo in soluzione acquosa ad una concentrazione di 5 mL/L. In particolare, all'interno della

cappa utilizzata per le prove, l'aria è stata insufflata a tre diverse portate (1500 sL/h, 2500 sL/h e 4000 sL/h), rappresentative di diverse velocità del vento in un range da 0.02 m/s a 0.06 m/s.

Per valutare l'influenza della temperatura del liquido sul fenomeno emissivo, ogni prova è stata ripetuta a due diverse temperature: a 20°C, rappresentativa di una temperatura media annuale, e a 35°C, per simulare l'emissione durante i mesi più caldi, quindi la condizione potenzialmente peggiore.

La *wind-tunnel* adottata per le prove è stata sviluppata dal Laboratorio Olfattometrico del Politecnico di Milano. Per maggiori dettagli relativi alla cappa si rimanda alla descrizione riportata in [19].

La cappa è stata posizionata di volta in volta al di sopra di contenitori in polietilene della capacità di 4 L contenenti delle quantità note di soluzione, in modo da simulare l'azione da parte del vento che lambisce il pelo libero della superficie liquida favorendo il fenomeno emissivo. All'interno della cappa viene insufflata, tramite un regolatore di portata, la portata di aria desiderata così da promuovere le condizioni di trasporto di materia convettivo che avvengono per effetto della ventilazione naturale sulla superficie liquida.

Dopo un breve tempo di condizionamento, sono stati prelevati dei campioni di aria per mezzo di una pompa a depressione che ha la funzione di far fluire l'aria da campionare dalla cappa all'interno del bag di prelievo in Nalophan™ della capacità di circa 3 litri. Per ogni campione gassoso prelevato, è stata misurata la concentrazione del composto selezionato utilizzando un rilevatore portatile a fotoionizzazione (PID), ION Tiger LT. La scelta di utilizzare questo strumento è ascrivibile alla rapidità con cui riesce a fornire una risposta affidabile. Per ogni condizione sperimentale testata (i.e. differenti composti in soluzione, differenti portate di aria flussate nella wind tunnel e diverse temperature del liquido) sono stati prelevati campioni gassosi in triplo, al fine di valutare ridurre il più possibile l'errore casuale sul dato misurato.

Il set-up sperimentale descritto è stato leggermente modificato per le prove sperimentali condotte a 35°C. In questo caso, è stato realizzato un sistema di controllo di temperatura al fine di mantenere le soluzioni alla temperatura desiderata per tutta la durata delle analisi, ricorrendo ad una vasca in acciaio da poter posizionare su di una piastra riscaldante.

2.3 Risultati

I risultati ottenuti dalle prove sperimentali condotte su acetone e butanolo a diverse portate sono presentati mostrando l'andamento (Fig. 1) del rateo emissivo (ER) in funzione della velocità del vento a 20°C e a 35°C. Sul grafico viene inoltre riportata la linea di regressione (*power line*) evidenziandone l'equazione corrispondente.

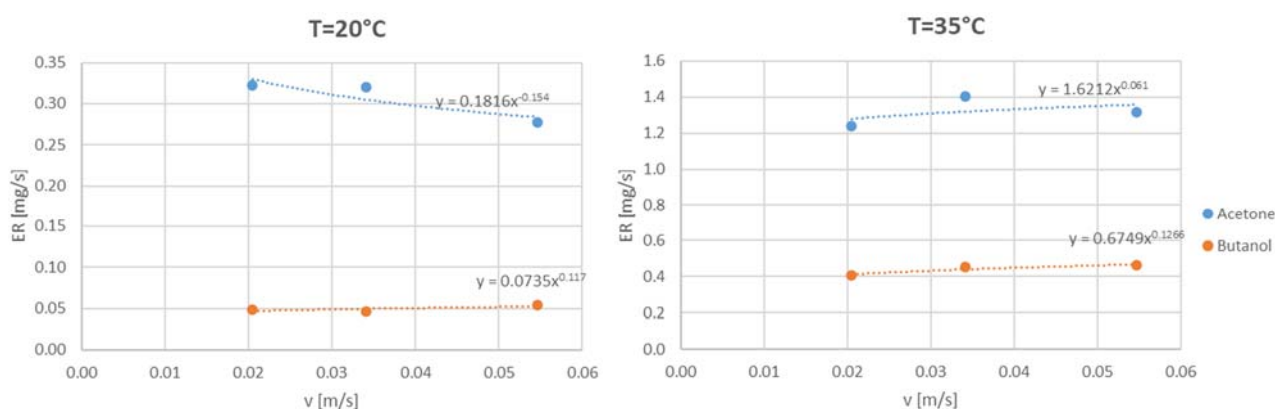


Fig. 1 – Rateo emissivo (ER) di acetone e butanolo in soluzione acquosa a 20°C (sinistra) e 35°C (destra) in funzione della velocità dell'aria

Dai grafici emerge, sia a 20°C che a 35°C, un'influenza non significativa della velocità del vento sul rateo emissivo di acetone e butanolo. Per chiarire questo aspetto, è interessante osservare la

linea di tendenza ottenuta dalla regressione di tipo *power-law* dei dati sperimentali e, in particolare, l'esponente associato alla variabile indipendente (la velocità). Questi coefficienti, riportati in Tab. 1, danno un'indicazione quantitativa in merito all'influenza del parametro indagato.

Temperatura [°C]	COV	Esponente
20	Acetone	-0.15
20	Butanolo	0.12
35	Acetone	0.06
35	Butanolo	0.13

Tab. 1 – *Esponente ottenuto dalla linea di regressione power-law per acetone e butanolo alle due temperature*

Dai risultati riportati in Tab. 1 si evince come, alla concentrazione di 5 mL/L, l'influenza della velocità del vento sul fenomeno emissivo appaia poco significativa. Si evidenzia come questa tendenza sembra emergere non solo dalle prove sperimentali condotte sull'acetone ma anche su quelle condotte per il butanolo il cui rateo emissivo, secondo la letteratura, dovrebbe risentire dell'influenza della portata di aria. Alla luce di tali risultanze, l'approccio comunemente suggerito di stimare il rateo emissivo in funzione della radice quadrata della velocità del vento (ovvero un coefficiente pari a 0.5) appare eccessivamente conservativo, con il rischio di sovrastimare troppo il flusso odorigeno.

Ulteriori prove sperimentali sono state condotte con l'obiettivo di studiare l'influenza della temperatura del liquido sull'emissione dei COV. A titolo di esempio, la Tab. 2 riporta i ratei emissivi di acetone e butanolo ottenuti a 20°C e 35°C mantenendo costante la portata d'aria a 2500 sL/h (le prove sperimentali effettuate a 1500 sL/h e 4000 sL/h conducono a risultati molto simili e non vengono dunque riportate). L'ultima colonna in Tab. 2 mostra il rapporto tra il rateo di emissione delle specie studiate a 35°C e quello ottenuto a 20°C.

Temperatura [°C]	COV	Rateo Emissivo (ER) [mg/s]	ER (35°C)/ER(20°C)
20	Acetone	0.32	
35	Acetone	1.41	4.4
20	Butanolo	0.05	
35	Butanolo	0.45	9.8

Tab. 2 – *Rateo emissivo di acetone e butanolo ottenuti a 20°C e 35°C (2500 sL/h)*

Diversamente da quanto ottenuto variando la velocità dell'aria, le prove sperimentali condotte a diverse temperature evidenziano un'influenza significativa della temperatura: incrementando la temperatura da 20°C a 35°C, il rateo emissivo aumenta quasi di un ordine di grandezza.

Infine, è interessante osservare il comportamento del butanolo e dell'acetone al variare della temperatura. Infatti, l'influenza del parametro indagato sul rateo emissivo del butanolo appare più significativa rispetto a quanto ottenuto per l'acetone. Nel primo caso, infatti, il fattore di variazione ottenuto all'interno dell'intervallo testato è di circa 10, nel caso dell'acetone risulta di poco superiore a 4. Questa conclusione appare coerente con l'andamento teorico di diversi parametri chimico-fisici, che governano il processo di volatilizzazione, in funzione della temperatura. Per il butanolo, infatti, la variazione della tensione di vapore e della costante di Henry con la temperatura (all'interno dell'intervallo studiato di 20°C - 35°C) è più marcata rispetto all'acetone. Di conseguenza, ci si attende una maggiore variabilità del rateo emissivo.

3. Conclusioni

In merito alla caratterizzazione delle emissioni odorigene dagli impianti, le normative attualmente vigenti, non solo in Italia ma anche nel resto del mondo, prevedono generalmente una fase di modellazione della dispersione degli odori finalizzata alla valutazione dell'impatto olfattivo. Tuttavia, per poter ottenere risultati affidabili dallo studio modellistico, è necessario fornire al modello un dato di input con un buon grado di accuratezza. Tra questi il rateo emissivo costituisce una delle variabili la cui stima può essere talvolta di notevole complessità.

Lo studio sperimentale discusso è finalizzato a valutare l'influenza della velocità del vento e della temperatura rispetto al flusso emissivo da sorgenti areali liquide. A questo scopo, sono stati testati butanolo e acetone in soluzione acquosa utilizzando una cappa dinamica Wind Tunnel facendo variare i parametri indagati in un opportuno range (la portata di aria nell'intervallo 1500-400 sL/h e la temperatura del liquido nel range 20 °C - 35 °C).

Dai risultati di questo studio, si evince come l'influenza della temperatura sul fenomeno emissivo risulti molto più marcata rispetto a quella della velocità del vento. Quest'ultima, infatti, non sembra far variare il flusso emesso in maniera significativa.

Alla luce di tali risultanze, l'approccio comunemente suggerito di implementare un flusso odorigeno dipendente dalla radice quadrata della velocità del vento sembra comportare una eccessiva sovrastima del rateo emissivo. Inoltre, mentre il comportamento dell'acetone e del butanolo non pare significativamente diverso rispetto alla prima variabile indagata (i.e. la velocità del vento), l'influenza della temperatura sembra essere più marcata nel caso del butanolo, coerentemente con il *trend* di alcuni parametri chimico-fisici (ad esempio la tensione del vapore) dei composti indagati in funzione della temperatura.

Questo lavoro costituisce uno studio preliminare finalizzato ad una conoscenza più esaustiva in merito all'emissione di COV in soluzione acquosa. Ulteriori approfondimenti sono certamente necessari per ampliare la discussione rispetto all'influenza di altre variabili, per esempio l'umidità. Un'evoluzione futura del lavoro potrebbe inoltre essere indirizzata allo sviluppo di un modello teorico per la stima di un rateo emissivo consistente con le evidenze sperimentali.

Bibliografia

[1] **Melcer H.**, "Advances in water treatment technologies: Monitoring and Modeling VOCs in Wastewater Facilities," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 7, 1994.

[2] **Ben Yang W., Chen W. H., Yuan C. S., Yang J. C., Zhao Q. L.**, "Comparative assessments of VOC emission rates and associated health risks from wastewater treatment processes," *J. Environ. Monit.*, vol. 14, no. 9, pp. 2464–2474, 2012.

[3] **Jiang G., Melder D., Keller J., Yuan Z.**, "Odor emissions from domestic wastewater: A review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 17, pp. 1581–1611, 2017.

[4] **Sazakli E., Leotsinidis M.**, "Odor nuisance and health risk assessment of VOC emissions from a rendering plant," *Air Qual. Atmos. Heal.*, vol. 14, no. 3, pp. 301–312, 2021.

[5] **CEN**, *pr-EN 13725:2018 - Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate from stationary by sources - Complementary element*, Brussels. 2018.

- [6] **Blunden J., Aneja V. P.**, “Characterizing ammonia and hydrogen sulfide emissions from a swine waste treatment lagoon in North Carolina,” *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 14, pp. 3277–3290, 2008.
- [7] **Invernizzi M., Bellini A., Miola R., Capelli L., Busini V., Sironi S.**, “Assessment of the chemical-physical variables affecting the evaporation of organic compounds from aqueous solutions in a sampling wind tunnel,” *Chemosphere*, vol. 220, pp. 353–361, 2019.
- [8] **Cetin E., Odabasi M., Seyfioglu R.**, “Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery,” *Sci. Total Environ.*, vol. 312, no. 1–3, pp. 103–112, 2003.
- [9] **Ding N., Melloni L., Zhang H., Tian X., Poeppel D.**, “Ding et al,” *Nature Neuroscience*, vol. 19, no. 1. pp. 158–164, 2016.
- [10] **Rajabi H., Hadi Mosleh M., Mandal P., Lea-Langton A., Sedighi M.**, “Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing - Global emission inventory and environmental release,” *Sci. Total Environ.*, vol. 727, p. 138654, 2020.
- [11] **Bianchi A. P., Varney M. S.**, “Volatilisation processes in wastewater treatment plants as a source of potential exposure to VOCs,” *Ann. Occup. Hyg.*, vol. 41, no. 4, pp. 437–454, 1997.
- [12] **Upstill-Goddard R. C., Watson A. J., Liss P. S., Liddicoat M. I.**, “Gas transfer velocities in lakes measured with SF₆,” *Tellus B*, vol. 42, no. 4. pp. 364–377, 1990.
- [13] **Fingas M. F.**, “Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products. II. Boundary layer regulation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 57, no. 1–3, pp. 41–58, 1998.
- [14] **Mihelcic J. R., Bailod C. R., Crittenden J. C., Rogers T. N.**, “Estimation of VOC emissions from wastewater facilities by volatilization and stripping,” *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 43, no. 1, pp. 97–105, 1993.
- [15] **Parker D. B., Caraway E. a, Rhoades M. B., Cole N. a, Todd R. W., Casey K. D.**, “Cafom,” vol. 53, no. 3, pp. 831–845, 2010.
- [16] **Bliss P. J., Jiang K., Schulz T. J.**, “The development of a sampling system for the determination of odor emission rates from areal surfaces: Part II. Mathematical model,” *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 45, no. 12, pp. 989–994, 1995.
- [17] **Lucernoni F., Capelli L., Sironi S.**, “Odour sampling on passive area sources: Principles and methods,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 54, pp. 55–60, 2016.
- [18] **LEGGE REGIONALE 16 luglio 2018**, “10 Bollettino Ufficiale della Regione Puglia - n. 96 suppl. del 19-7-2018.” pp. 10–31, 2018.
- [19] **Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Céntola P.**, “Predicting odour emissions from wastewater treatment plants by means of odour emission factors,” *Water Res.*, vol. 43, no. 7, pp. 1977–1985, 2009.
- [20] **Tagliaferri F., Invernizzi M., Sironi S.**, “Influence of wind velocity on the emission rate of acetone aqueous solution at different concentrations,” *Chem. Eng. Trans.*, 2021.