

## La legge dei gas perfetti

In condizioni normali l'aria ambiente secca contiene approssimativamente 78,08% di azoto (N<sub>2</sub>), 20,94% di ossigeno (O<sub>2</sub>), 0,93% di argon (Ar), 0,04% di biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e tracce di altri gas.

Per i gas di solito le concentrazioni si esprimono come percentuali volumetriche. Per un gas ideale la percentuale volumetrica coincide con la percentuale molare.

$$pV = n RT$$

$p$  = pressione assoluta [Pa]

$V$  = volume [m<sup>3</sup>]

$n$  = numero di moli [kmoli]

$R$  = costante dei gas perfetti = 8314,3 J/(kmoli K)

$T$  = temperatura [K]

---

densità

---

altre  
espressioni



## La legge dei gas perfetti

Un dato numero di moli ad una certa temperatura e pressione occupa un certo volume. Se temperatura o pressione cambiano anche il volume occupato cambia. Il nuovo volume può essere calcolato con la legge dei gas perfetti:

$$p_{\text{old}} V_{\text{old}} = n R T_{\text{old}}$$

$$p_{\text{new}} V_{\text{new}} = n R T_{\text{new}}$$

$$p_{\text{old}} V_{\text{old}} / T_{\text{old}} = p_{\text{new}} V_{\text{new}} / T_{\text{new}}$$

$$V_{\text{new}} = V_{\text{old}} (p_{\text{old}} / p_{\text{new}}) (T_{\text{new}} / T_{\text{old}})$$



## Misure di concentrazione

**Valori in massa:** mg o  $\mu\text{g}$  riferiti a metro cubo di gas in a certe condizioni di riferimento:

$$\text{mg/m}^3 - \mu\text{g/m}^3 - \text{mg/Nm}^3 - \mu\text{g/Nm}^3$$

condizioni normali: 0°C, 101325 Pa

condizioni ambiente: 25 °C, 101325 Pa

Per caratterizzare una concentrazione è necessario conoscere anche la temperatura e la pressione, poi usando la legge dei gas perfetti è possibile riferirsi a condizioni pre-definite.

**Valori volumetrici:** ppm o ppb

$$\text{ppm} = \frac{\text{volume inquinante}}{\text{volume totale miscela}} \cdot 10^6$$

ppm: è la frazione in volume (o in moli) moltiplicata per un fattore 1.000.000  
ppb: è la frazione in volume (o in moli) moltiplicata per un fattore 1.000.000.000

$$\text{ppb} = \frac{\text{volume inquinante}}{\text{volume totale miscela}} \cdot 10^9$$



## Misure di concentrazione

Per le emissioni solide è possibile esprimersi solo in termini di concentrazioni in massa. Per le emissioni gassose sono possibili ed utilizzati ambedue i metodi, ed occorre saper **convertire il valore di emissione**.

### Conversione di emissioni gassose (ppm/ppb < -- > mg/m<sup>3</sup> o µg/m<sup>3</sup>):

Per la conversione, utilizzando l'equazione dei gas perfetti applicata alla miscela:

$$pV_e = m_e R_e T = m_e R/M_e T \implies m_e = V_e (pM_e)/(RT)$$

$$m_e/V_a \text{ [kg/m}^3 \text{]} = (V_e/V_a) [(p_o M_e)/(RT_o)]$$

Con  $R=8314,34 \text{ J/(kmol K)}$ ,  $T_o=273,16 \text{ K}$ ,  $p_o=101325 \text{ Pa}$ , ed esprimendo  $M_e$  in  $\text{kg/kmol}$  e  $(V_e/V_a)$  come adimensionale ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ), l'equazione diviene:

$$m_e/V_a \text{ [kg/m}^3 \text{]} = (V_e/V_a) (M_e/22,41)$$

Normalmente, esprimendo  $(V_e/V_a)$  in ppm, si introduce un fattore  $10^6$  che è lo stesso esistente tra mg e kg, per cui l'equazione precedente vale anche per la conversione tra ppm e  $\text{mg/m}^3$ ; il fattore diviene  $10^9$  nel passaggio tra ppb e  $\text{mg/m}^3$ .

22,41 è il volume di una kmole di gas in condizioni normali ( $24,47 \text{ m}^3/\text{kmol}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).



# Misure di concentrazione

## Conversione di limite della qualità dell'aria:

Si converte in **ppb** il valore limite di qualità dell'aria (media oraria) dell'inquinante **CO** (**15 mg/m<sup>3</sup>** in condizioni ambiente).

$$M_{\text{CO}} = 28 \text{ kg/kmol}$$

$$15 = (V_e/V_a) (28/24,47) \text{ -----} > (V_e/V_a) = \mathbf{13 \text{ ppm}} = 13000 \text{ ppb}$$

## Conversione di limite di emissione alla fonte:

Si converte in **ppm** il limite di emissione alla fonte per la **SO<sub>2</sub>** di **400 mg/m<sup>3</sup>** in condizioni normali per un grande impianto termoelettrico.

$$M_{\text{SO}_2} = 64 \text{ kg/kmol}$$

$$400 = (V_e/V_a) (64/22,41) \text{ -----} > (V_e/V_a) = \mathbf{140 \text{ ppm}}$$

# Correzioni da applicare nelle misure di concentrazione

I limiti normativi fanno riferimento a:

- Temperatura e pressione di riferimento (Normal metri cubi – Nm<sup>3</sup>)
- Volume secco, cioè privo dell'eventuale umidità presente
- Ossigeno di riferimento

Quindi le misure al camino di un inquinante vanno corrette conoscendo contemporaneamente i valori di:

- Pressione
- Temperatura
- Contenuto di umidità
- Percentuale volumetrica di O<sub>2</sub>

# Correzioni da applicare nelle misure di concentrazione

## Condizioni di riferimento per l'eccesso d'aria

I valori dell'eccesso d'aria nella combustione sono molto diversi a seconda della tipologia d'impianto (dal 2-3% per generatori di calore a gas naturale, fino al 400% per i turbogas); la formula seguente esprime la scalatura a condizioni di riferimento di eccesso d'aria:

$$E_R = [(21 - O_R) / (21 - O_M)] E_M$$

La formula scala l'emissione in base alla diluizione volumetrica dei gas di scarico prodotta dall'eccesso d'aria diverso da quello di riferimento

$E_M$  = concentrazione misurata,

$E_R$  = concentrazione nelle condizioni di riferimento,

$O_M$  = tenore volumetrico di ossigeno misurato nei gas di scarico su base secca,

$O_R$  = tenore volumetrico di ossigeno di riferimento

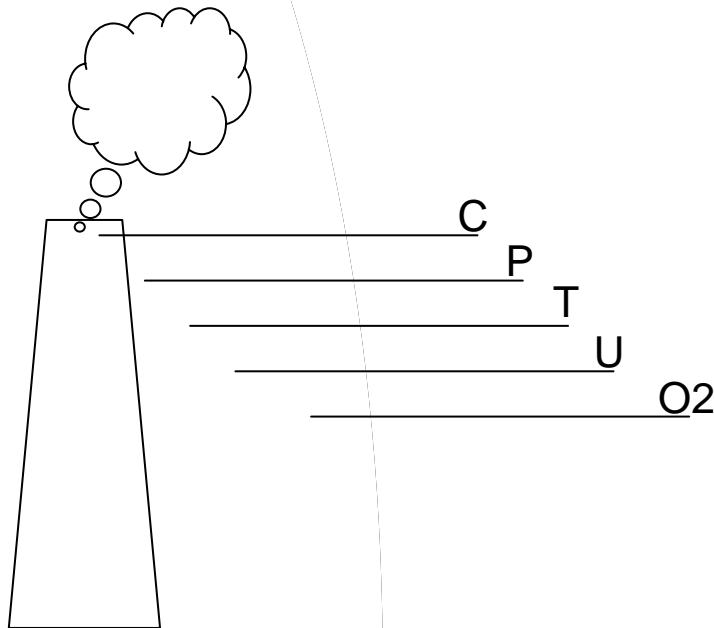
(3% per combustibili gassosi o liquidi; 6% per combustibili solidi (carbone); 15% per impianti turbogas; 11% per inceneritori di rifiuti od in genere per combustibili solidi diversi dal carbone; 5% per motori fissi a combustione interna; etc.).

# Correzioni da applicare nelle misure di concentrazione

## Esempio

Al camino di un impianto di termovalorizzazione di rifiuti si misura una concentrazione di  $40 \text{ mg/m}^3$  di CO, alle condizioni della corrente gassosa di temperatura  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , pressione  $1,02 \text{ bar}$ ,  $10\%$  in volume di umidità e  $15\%$  in volume di ossigeno (sul secco).

Confrontare la concentrazione dell'inquinante con il limite imposto dalla normativa pari a  $50 \text{ mg/Nm}^3$  secco all'ossigeno di riferimento ( $11\%$ ).



# Correzioni da applicare nelle misure di concentrazione

## Esempio

### Correzione Umidità

$$V_{\text{secco}} = V_{\text{normale}} \times (1-U) = 1 \times (1-0,1) = 0,9 \text{ Nm}^3 \text{ secchi}$$

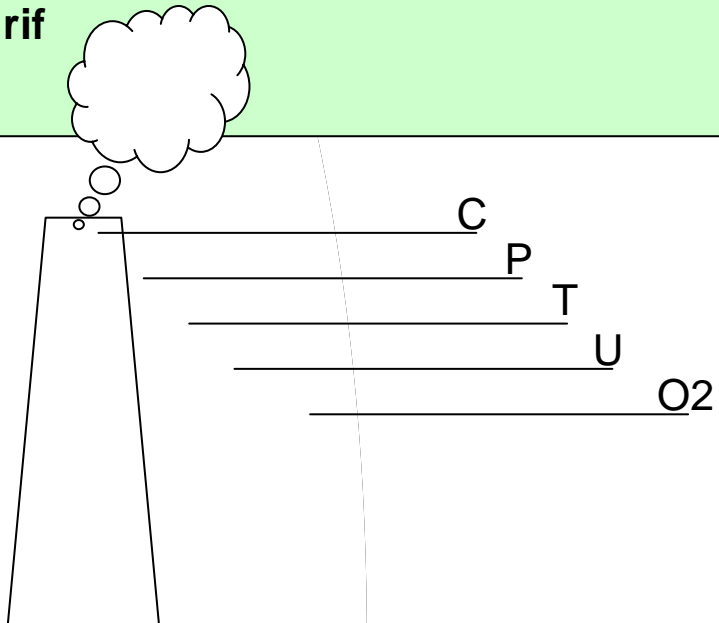
### Correzione P e T

$$V_{\text{normale}} = 0,9 \text{ m}^3 \left( \frac{1,02}{1,01} \right) \left[ \frac{(0+273,16)}{(120+273,16)} \right] = 0,63 \text{ Nm}^3$$

### Correzione Ossigeno

$$\text{Concentrazione (no RIF O}_2) = 40 \text{ mg} / 0,63 \text{ Nm}^3 \text{ secchi} = 63,5 \text{ mg/Nm}^3 \text{ secchi}$$

$$\text{Concentrazione (RIF O}_2) = \left[ \frac{(21-11)}{(21-15)} \right] \times 63,5 = 1,67 \times 3,5 = 106 \text{ mg/Nm}^3 \text{ secchi all'O}_2 \text{ rif}$$



# Correzioni da applicare nelle misure di concentrazione

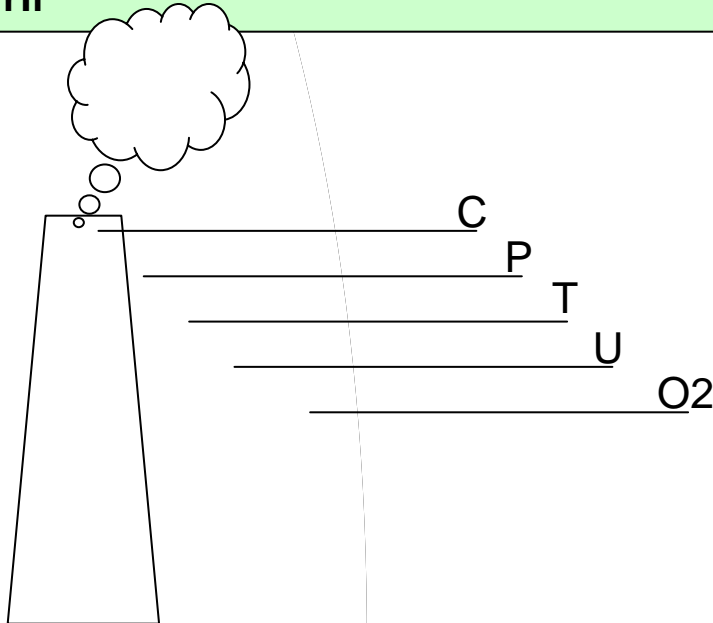
## Correzione O<sub>2</sub>

Se  $O_2 > O_R \rightarrow$  fumi più diluiti  $\rightarrow$  fattore moltiplicativo  $>1$

Se  $O_2 < O_R \rightarrow$  fumi meno diluiti  $\rightarrow$  fattore moltiplicativo  $<1$

Se nell'esempio precedente avessi avuto  $O_M = 6\%$  in volume

Concentrazione (RIF O<sub>2</sub>) =  $[(21-11) / (21-6)] \times 63,5 = 0,67 \times 63,5 = 42 \text{ mg/Nm}^3$  secchi all'O<sub>2</sub> rif



## Esercizio 1

Un campione di gas viene prelevato al camino a 200 °C e 730 mm Hg. Il flusso passa attraverso un filtro, un set di rimozione dell'umidità, una pompa, e poi attraverso un misuratore di portata. La portata è pari a 30 litri/minuto a 20 °C e 790 mm Hg.

- Calcolare la portata volumetrica reale attraverso il filtro (200 °C 730 mm Hg)
- Se 1,42 mg di particelle solide vengono depositate sul filtro in 30 minuti, calcolare la concentrazione delle particelle nei gas al camino (in microg/m<sup>3</sup>)

a)  $Q_{\text{filtro}} = 30 \times (790/730) \times (200+273)/(20+273) = 52,4$  litri/minuto

- b) Volume totale campionato in 30 minuti

$$52,4 \text{ l/min} \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{l} \times 30 \text{ min} = 1,572 \text{ m}^3$$

$$C = 1,42 \text{ mg} / 1,572 \text{ m}^3 \times 10^3 \text{ microg/mg} = 903 \text{ microg/m}^3$$

1 mm Hg = 133,3 Pa



## Esercizio 2

Un campione di gas viene prelevato al camino a 200 °C e 730 mm Hg. Il flusso passa attraverso un filtro, un set di rimozione dell'umidità, una pompa, e poi attraverso un misuratore di portata. Il campione contiene umidità ed in 15 minuti si raccolgono nel sistema 50 g di acqua. La portata di gas secco è pari a 30 litri/minuto a 20 °C e 790 mm Hg.

Una concentrazione di 800 ppm di NO<sub>2</sub> viene misurata dopo il misuratore di portata.

a) Calcolare concentrazione di NO<sub>2</sub> al camino dove i gas umidi sono alle condizioni di 200 °C 730 mm Hg (tutta l'umidità viene rimossa)

a)

Portata molare del gas secco

$$P=105307 \text{ Pa}; V=30 \times 10^{-3}/60 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$n_d = (105307 \times 30 \times 10^{-3}/60) / (8314,3 \times 293) = 2,16 \times 10^{-5} \text{ kmoli/s}$$

Portata molare acqua

$$n_w = 50/(15 \times 60) / 18 = 3,09 \times 10^{-6} \text{ kmoli/s}$$

Portata molare NO<sub>2</sub>

$$n_{\text{NO}_2} = 800 \times 10^{-6} \times 2,16 \times 10^{-5} = 1,72 \times 10^{-8} \text{ kmoli/s}$$

$$C_{\text{NO}_2} = 1,72 \times 10^{-8} / (2,16 \times 10^{-5} + 3,09 \times 10^{-6}) = 700 \text{ ppm}$$

