



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di ossi- combustione

S. Scaglione, D. Zola, R. Chierchia

STUDIO DI SISTEMI OTTICI INNOVATIVI PER LA MISURA DELL'OSSIGENO NEI PRODOTTI DI OSSI-COMBUSTIONE

S. Scaglione, D. Zola, R. Chierchia - ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

B-SISTEMI AVANZATI DI MONITORAGGIO E DIAGNOSTICA PER LA COMBUSTIONE E LA RILEVAZIONE DI "CO2 LEAKAGE"

Ob. b.1: Sviluppo di sistemi di monitoraggio della combustione

Responsabile del Progetto: Dott.ssa Franca Rita Picchia

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 COMPLETAMENTO DEL PRE-PROTOTIPO DELLO STRUMENTO DOES	5
2.2 MISURE PRESSO L'IMPIANTO VALCHIRIA	7
2.3 PRIMA PROVA DI MONITORAGGIO	8
2.4 SECONDA PROVA DI MONITORAGGIO	13
3 CONCLUSIONI.....	16
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	17
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18

Sommario

Gli impianti di combustione che operano ad alte temperature (maggiori di 700°C), a pressioni superiori ai 4 bar e con miscele arricchite in ossigeno, necessitano di un monitoraggio continuo di tale elemento dovuto alla potenziale sua pericolosità. La concentrazione dell'ossigeno nella miscela dei gas rappresenta quindi un parametro critico, la cui osservazione necessita di strumenti affidabili nel tempo, con intervalli lunghi di manutenzione, con tempi rapidi di reazione e possibilmente non siano a contatto con l'ambiente di esercizio.

La tecnica della spettroscopia ottica in emissione, ovvero il processo di eccitazione di un gas di composizione sconosciuta e l'analisi spettroscopica della radiazione emessa, permette di individuare e monitorare nel tempo gli elementi di interesse che compongono la miscela.

Il metodo che si è utilizzato in questo progetto, per stimolare l'emissione ottica dei gas da analizzare, è stato quello di confinare un plasma innescato da un generatore a radio frequenza in una camera da vuoto e affacciare un sistema di analisi spettrale composto da quattro fibre ottiche e altrettanti spettrometri compatti di dimensioni ridotte.

Lo strumento D.O.E.S. (Detection of Oxygen by Emission Spectroscopy), completato nella sua forma di pre-prototipo, insieme ad alcuni test di funzionamento su di un impianto di taglia significativa (impianto VALCHIRIA), vengono descritti in questo documento. Durante i test, lo strumento ha mostrato una buona affidabilità e rapidità nella risposta, misurando le variazioni, in alcuni casi impreviste, del contenuto di ossigeno nella miscela.

Uno dei risultati più significati delle due campagne di misura effettuate in questa annualità è stato l'aver potuto individuare gli altri elementi che compongono la miscela (N_2 , O_2 , CO_2 , OH) e aver potuto seguire in modo coerente il loro andamento nel tempo.

I risultati rispecchiano gli obiettivi attesi e le attività delle prossime annualità avranno come obiettivi:

- l'automatizzazione di tutte le varie parti dello strumento, la cui configurazione è oggetto dell'attività del terzo trimestre del 2018 (PAR 2018);
- la valutazione dell'affidabilità dello strumento operante per tempi lunghi;
- lo sviluppo di un algoritmo per la correlazione tra le intensità delle righe di emissione osservate e la concentrazione relativa dei gas della miscela in esame.

1 Introduzione

La realizzazione del sistema D.O.E.S (Detection of Oxygen Emission Spectroscopy), si inquadra nello sviluppo di un sistema innovativo per il monitoraggio attivo della concentrazione di ossigeno nei prodotti di ossi-combustione, al fine di controllarne l'efficienza intervenendo sul sistema di alimentazione del combustore.

La tecnica della spettroscopia ottica in emissione, è particolarmente promettente per individuare gli elementi atomici e molecolari presenti in una miscela di gas mediante l'innesco di un plasma confinato in una regione spaziale e misurando la radiazione luminosa prodotta. Lo strumento DOES, sviluppato nella forma di pre-prototipo durante quest'annualità, si mostra particolarmente adatto al monitoraggio e controllo degli elementi contenuti nei gas di scarico degli impianti a combustione. In particolare, negli impianti che operano a temperature maggiori di 700°C e a pressioni superiori ai 4 bar in cui la concentrazione dell'ossigeno nella miscela dei gas rappresenta un parametro critico, lo strumento è in grado di effettuare delle misure senza essere in contatto diretto con tali proibitive condizioni di esercizio.

Obiettivo di questa annualità è stato il completamento in laboratorio del pre-prototipo dello strumento DOES e i test di prova su di un impianto di dimensioni significative.

Per quanto riguarda il completamento dello strumento, si è proceduto a:

- a) Installare l'ultimo spettrometro che mancava per completare l'intervallo spettrale necessario alla misura, ovvero l'intervallo di lunghezze d'onda da 575 a 740 nm. Si è provveduto quindi a realizzare un involucro protettivo per gli spettrometri in modo da poterli trasportare in sicurezza.
- b) Riprogettare il sistema di connessione delle fibre ottiche alla camera a plasma e si è provveduto a fissare le fibre ottiche in modo da renderle solidali alla struttura dello strumento.
- c) Realizzazione del sistema di ingresso dei gas in modo da prevenire eventuali aumenti imprevisti della pressione e/o del flusso del gas in ingresso.

La campagna di misure effettuata presso l'impianto VALCHIRIA (VALorizzazione CHar Impianto Ricerche Avanzate), ha permesso di acquisire una serie di informazioni sul funzionamento di DOES e in più sulle sue possibili applicazioni alla misura di gas diversi dall'ossigeno.

In particolare, la campagna di misura si è svolta in due differenti giornate, dedicate a evidenziare due diversi scenari che lo strumento potrebbe incontrare durante la fase di esercizio. Nel primo scenario, svolto a temperatura ambiente, è stata simulata la variazione dei gas che componevano la miscela ed è stata correlata tale variazione con la risposta dello strumento DOES; nel secondo scenario il reattore e la camera calda di VALCHIRIA sono stati portati rispettivamente fino ad una temperatura di 686 e 323 °C, ed è stato osservato l'andamento in funzione del tempo, dei componenti della miscela ad alta temperatura in cui è stato immesso anche del vapore acqueo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Completamento del pre-prototipo dello strumento DOES

Rispetto allo strumento descritto nell'annualità precedente [1] in cui l'intervallo di lunghezze d'onda nel quale osservare le righe di emissione del plasma degli elementi atomici /molecolari non era continuo, nella nuova versione è stata eliminata tale discontinuità acquisendo lo spettrometro che mancava a completare l'intero intervallo spettrale. Come si può vedere dalla Fig.b.1.1a, lo spettro acquisito con la versione precedente dello strumento mancava di una parte, presente invece nello spettro di Fig.b.1.1b.

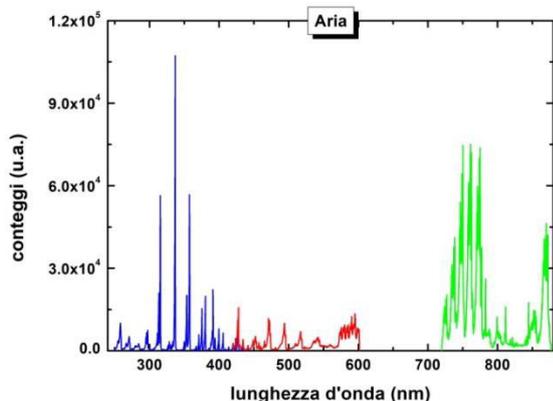


Fig.b.1.1a, spettro di emissione del plasma di aria con tre spettrometri.

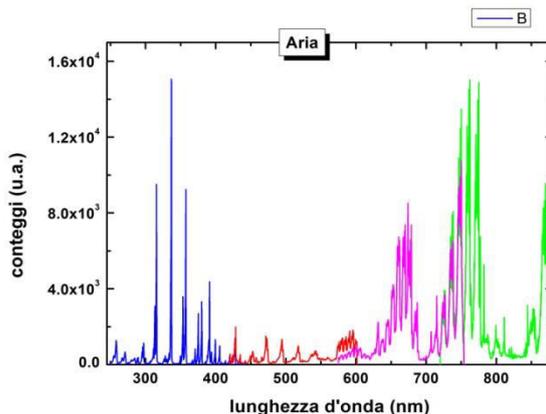


Fig.b.1.1b, spettro di emissione del plasma di aria completo (quattro spettrometri).

Il segnale luminoso generato dal plasma viene trasmesso attraverso delle fibre ottiche e viene analizzato dai quattro spettrometri posti all'interno di un alloggiamento che assicura una opportuna ventilazione e una protezione sia dagli urti e sia dall'ambiente in cui viene effettuata la misura. La realizzazione della scatola per la protezione degli spettrometri si è resa necessaria per mantenere stabile la temperatura di lavoro degli spettrometri stessi, infatti la stabilità della misura degli spettrometri è strettamente correlata alla stabilità della temperatura a cui viene mantenuto il rivelatore dello strumento. In Fig.b.1.2a è mostrata la scatola in acciaio inox, sulle cui pareti interne è stata realizzata una opportuna coibentazione, a cui sono connesse le quattro fibre ottiche attraverso le quali passa il segnale luminoso proveniente dal plasma. In Fig.b.1.2b è mostrata la flangia a cui sono connesse le fibre ottiche che si affacciano direttamente al plasma attraverso dei passanti da vuoto necessari ad isolare la camera a plasma con l'ambiente esterno.

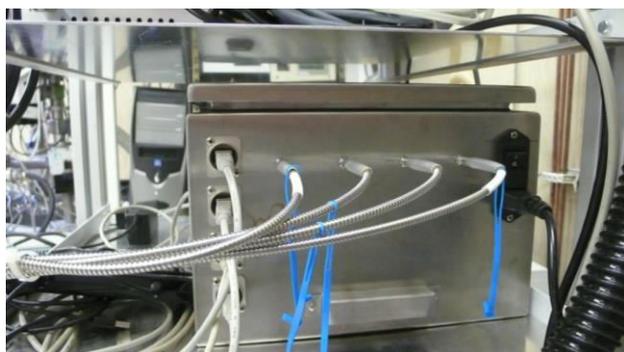


Fig.b.1.2a, alloggiamento coibentato in acciaio inox degli spettrometri in cui viene mostrato anche l'ingresso delle fibre ottiche.

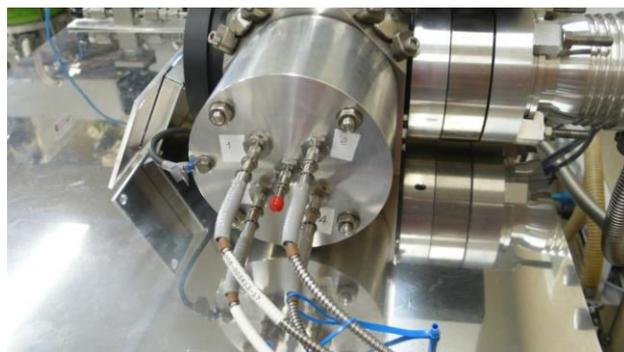


Fig.b.1.2b, flangia di ingresso alla camera da vuoto delle fibre ottiche.

La ripetibilità della misura è uno dei fattori critici a cui si è cercato di porre particolare attenzione nella realizzazione del sistema di trasmissione della radiazione luminosa dal plasma agli spettrometri, e a tale scopo, le fibre ottiche sono state assicurate rispetto ai movimenti o alle vibrazioni che si possono verificare durante il trasporto o durante il funzionamento dello strumento DOES inserendole in un tubo corrugato flessibile.

Le condizioni di lavoro dello strumento possono essere severe sia dal punto di vista della pressione in ingresso e sia dalla quantità di gas che viene immessa nella camera a plasma. La camera a plasma viene

tenuta a pressione costante variando la valvola a farfalla posta in corrispondenza della pompa da vuoto così da variare la velocità di pompaggio della pompa turbo-molecolare. La sua velocità di pompaggio ha un limite superiore, 71 litri/sec, corrispondente alla quantità di gas massima che può essere evacuato dalla camera a plasma, limite elevato, ma che comunque non deve essere superato pena la rottura della pompa stessa.

Per salvaguardare il funzionamento del sistema di pompaggio, si è quindi provveduto a inserire, all'ingresso della camera da vuoto, un misuratore di flusso, nella Fig.b.1.3 è in primo piano nella parte sinistra, e una valvola di arresto del flusso stesso, nella parte destra della Fig.b.1.3.



Fig.b.1.3, sistema di ingresso dei gas, misuratore di flusso e valvola di sicurezza.

2.2 MISURE PRESSO L'IMPIANTO VALCHIRIA

Una campagna di misure di due giorni, presso un impianto di dimensioni significative, si è resa necessaria per eseguire dei test dello strumento in un ambiente diverso da quello di laboratorio nel quale le condizioni di lavoro sono generalmente più controllate e pulite rispetto a quelle in cui opera in un impianto.

Lo strumento DOES è stato quindi trasportato presso l'impianto VALCHIRIA [2] ed è stato connesso ad esso mediante un tubo di acciaio della lunghezza di circa 3 metri.

Nella foto della Fig.b.1.4 è mostrato lo strumento durante i test preliminari prima che venga immessa la miscela dei gas nel Reattore.



Fig.b.1.4 - pre-prototipo dello strumento D.O.E.S. connesso all'impianto VALCHIRIA

La campagna di misure aveva lo scopo di osservare la relazione tra le misure effettuate da DOES e la variazione delle percentuali relative dei gas che componevano la miscela immessa nel reattore. Un parametro importante a cui si è posta attenzione, è il tempo di ritardo con cui le variazioni dei flussi dei gas, impostate manualmente, vengono osservate e il tempo di risposta dello strumento.

E' stata eseguita anche una prova portando la "camera calma" dell'impianto ad alta temperatura e immettendo prima una miscela di N₂ e CO₂ e, successivamente, H₂O in forma vapore.

2.3 Prima prova di monitoraggio

Il test è consistito nel variare, secondo una sequenza stabilita, il flusso dei gas che compongono la miscela immessa nel reattore di VALCHIRIA. Le prove si sono svolte a temperatura ambiente. In particolare, la sequenza con cui è stata variata la percentuale relativa dei gas è riportata nella Tab.b.1.1. Come si può vedere, il test si è svolto dividendo la durata totale, 135 min, in sei diversi periodi temporali in ognuno dei quali sono state eseguite delle variazioni sul flusso di azoto, $\phi(N_2)$, e di anidride carbonica, $\phi(CO_2)$.

Tab.b.1. 1

Zona	$\phi(N_2)$ (litri/minuto)	$\phi(CO_2)$ (litri/minuto)
AB	aria	aria
BC	30	0
CD	15	15
DE	30	30
EF	0	30
FG	15	15

- Zona AB, durata 18 minuti. Questo intervallo di tempo è stato utilizzato per stabilizzare lo strumento, nel reattore era presente solo aria.
- Zona BC, durata 25 minuti. Il gas in ingresso è sostanzialmente composto da N₂ con un flusso di 30 litri/minuto.
- Zona CD, durata 22 minuti. In questo intervallo di tempo il flusso dell'azoto è stato ridotto da 30 a 15 litri/secondo ed è stato aggiunto un flusso uguale di CO₂.
- Zona DE, durata 21 minuti. Il sistema DOES, misura la percentuale relativa dei gas a pressione costante. Quindi, nel caso in esame, variando il flusso dei gas in ingresso della stessa percentuale, il rapporto tra le concentrazioni dei due gas dovrebbe rimanere costante. Ovvero, raddoppiando il flusso di N₂ e CO₂ ci si aspetta che non ci sia variazione nella misura di DOES.
- Zone EF e FG, durata rispettivamente di 27 e 19 minuti. A questo punto si è chiuso il flusso di N₂ (zona EF) per poi riaprirlo (zona FG) in modo da verificare la ripetibilità dello strumento, ovvero la lettura delle zone CD, DE e FG avrebbe dovuto essere molto simile per i due gas immessi.

Per questa prima prova, la concentrazione degli elementi che componevano la miscela di gas, in funzione del tempo, è riportata nella Fig.b.1.5. Osservando i dati di N₂ (curva rossa con rombi) e CO₂ (curva verde con cerchi) si può vedere che tra la variazione del flusso dei gas e il segnale in spettroscopia ottica in emissione c'è una buona corrispondenza. Per valori del flusso di 15 litri/secondo (zona CD) e 30 litri/secondo (zona DE) per entrambi i gas, ovvero raddoppiando il flusso per entrambe i gas, non si hanno delle discrepanze sensibili, così come peraltro ci si aspettava.

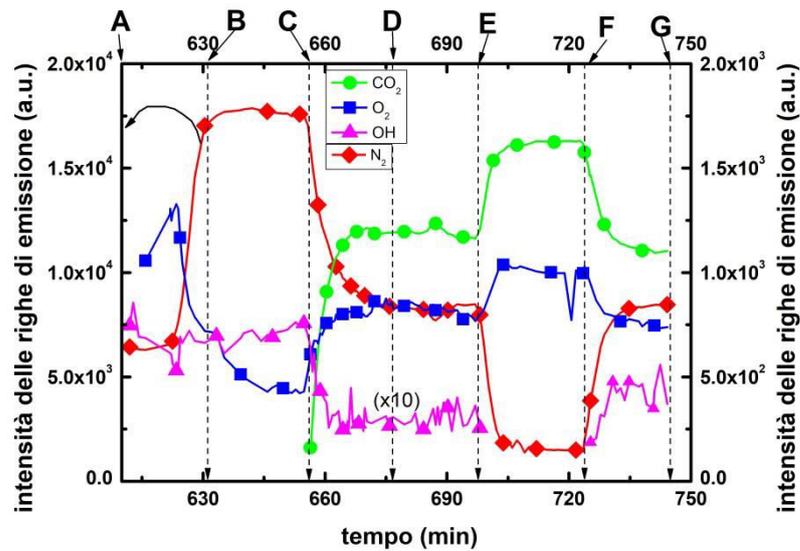


Fig.b.1.5 - Andamento dell'intensità delle righe di CO₂, N₂, O e OH al variare delle concentrazioni relative di N₂ e CO₂ nella miscela dei gas in uscita da VALCHIRIA. Il tempo si riferisce ai minuti dopo le ore 00.00 del giorno di misura. Per rendere chiara la lettura della figura, la curva che rappresenta l'OH è stata moltiplicata per un fattore 10.

Osservando inoltre la zona FG della figura si nota che il segnale dei due gas che compongono la miscela, torna praticamente al valore delle zone CD e DE anche dopo aver interrotto e ripristinato il flusso di N₂.

La concentrazione del gas nella miscela e di conseguenza la sua pressione parziale nella camera a plasma, è proporzionale al valore dell'area della banda di emissione rilevata alla lunghezza d'onda caratteristica del gas in esame. L'azoto sia atomico e sia molecolare, come riportato nei documenti delle altre annualità, è ricco di bande di emissione in tutto lo spettro UV-VIS-NIR, ma nel caso in esame si è osservato che le bande caratteristiche utilizzate per la campagna di misura sono essenzialmente due, una nella regione ultravioletta (UV) dello spettro composta da un doppietto ($\lambda_1=336.3$ nm e $\lambda_2=336.9$ nm) e un'altra nella regione del vicino infrarosso (NIR) alla lunghezza d'onda $\lambda_3=782.6$ nm. Nel caso in esame si è preferito utilizzare le due bande nella regione UV in quanto risultano meno perturbate dalla presenza delle righe di altri gas rispetto alla banda nel NIR.

In Fig.b.1.6a viene mostrata il metodo utilizzato per ricavare il valore dell'area della banda di cui è composta la riga di emissione ottica dell'azoto e la sua scomposizione in due diverse bande mentre nella Fig.b.1.6b è riportata la banda di emissione a tempi di acquisizione diversi. Osservando la Fig.b.1.5, si può vedere che i tempi sono stati scelti in modo da rappresentare i punti centrali delle zone più significative per l'azoto.

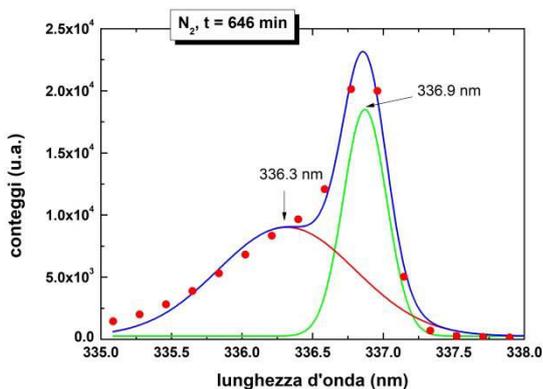


Fig.b.1.6a, riga di emissione dell'azoto nella regione UV, i cerchi pieni sono i dati sperimentali mentre le altre curve rappresentano la scomposizione in bande (curve rosse e verde) e la loro somma (curva blu)

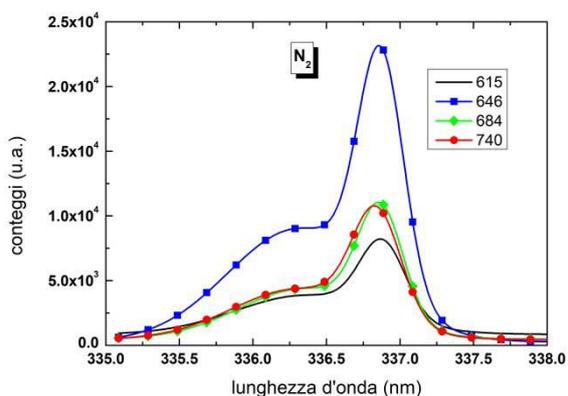


Fig.b.1.6b, riga di emissione dell'azoto a diversi tempi, vedi Fig.b.1.5. I simboli non rappresentano i dati sperimentali ma sono inseriti per individuare facilmente le curve.

La ripetibilità dello strumento DOES è confermata anche dalle curve acquisite a $t_{DE}=684$ min e $t_{FG}=740$ min della Fig.b.1.6b, esse rappresentano le due zone contigue alla zona EF in cui il flusso dell'azoto è stato interrotto. Per tale ragione, la curva dell'azoto corrispondente alla zona EF non compare nella figura.

Lo stesso tipo di approccio è stato utilizzato per l'anidride carbonica, utilizzando le due bande in emissione nella regione UV dello spettro, $\lambda_1(CO_2)=288.1$ nm e $\lambda_2(CO_2)=289.4$ nm, come riportato nelle Figg. b.1.7a e b.1.7b nelle quali sono rispettivamente mostrate le due curve di gauss che meglio approssimano le misure (cerchi pieni verdi) al tempo $t=710$ min. Anche in questo caso, osservando l'andamento dell'anidride carbonica nella Fig.b.1.5, si può vedere che interrompendo il flusso di azoto, il contenuto di CO_2 diventa predominante nella miscela mentre una volta ripristinato il valore di $\phi(N_2)$, le bande al tempo 684 min e 740 min sono simili (vedi Fig.b.1.7b).

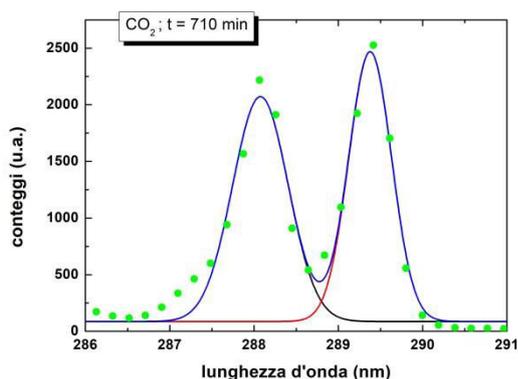


Fig.b.1.7a, riga di emissione della CO_2 nella regione UV, i cerchi pieni sono i dati sperimentali mentre le altre curve rappresentano la scomposizione in bande (curve rosse e nera) e la loro somma (curva blu)

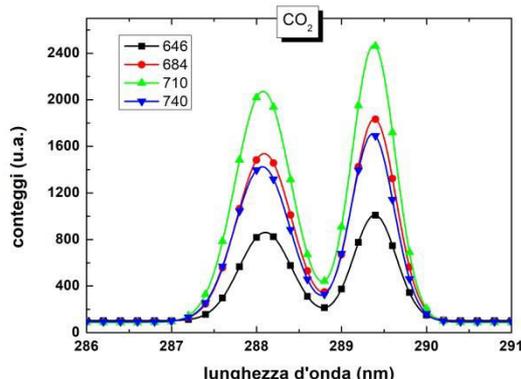


Fig.b.1.7b, riga di emissione di CO_2 a diversi tempi, vedi Fig.b.1.5. I simboli non rappresentano i dati sperimentali ma sono inseriti per individuare meglio le curve.

L'analisi degli spettri acquisiti in questo primo giorno di test, ha evidenziato la presenza di una doppia banda a 309 e 310 nm, Fig.b.1.8, che in letteratura viene attribuita alla molecola OH [3, 4, 5]. In Fig.b.1.5

l'andamento dell'intensità della riga a 310 nm viene riportata in funzione del tempo in cui si è svolto il test, come si può vedere la concentrazione di OH, molecola probabilmente generata dalla umidità (H₂O) residua dell'ambiente, per tempi maggiori di 630 min ha un andamento nel tempo simile a quello dell'azoto.

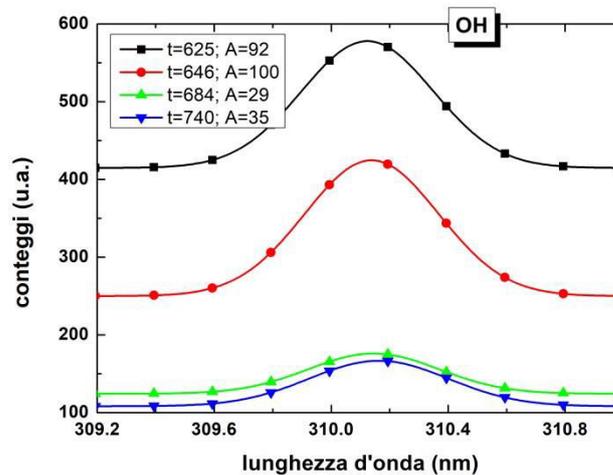


Fig.b.1.8, curve di Gauss che meglio approssimano le bande di emissione della molecola OH a tempi corrispondenti alle varie zone riportate nella Tab.b.1.1 e nella Fig.b.1.5. I simboli non rappresentano i dati sperimentali, ma sono stati inseriti per individuare meglio le curve.

Infatti, passando dalla zona BC, t=646 min, in cui la miscela è composta prevalentemente di azoto, alla zona DE, t=684 min, dove la miscela è composta prevalentemente da N₂ e CO₂, l'area della banda a 310 nm si riduce del 60% per poi scomparire del tutto nella zona EF, $\phi(N_2)=0$. Nella zona FG, una volta ripristinato il flusso di azoto, la banda di OH ricompare e torna a valori vicini a quelli della zona DE.

La zona AB è quella iniziale del test ed è necessaria alla pulizia della linea di connessione con l'impianto e del reattore, per cui il comportamento dell'area delle bande di emissione risulta essere poco significativo rispetto alle zone successive nelle quali la variazione della concentrazione dei gas nella miscela è coerente con l'andamento del segnale in emissione ottica delle varie righe.

Il test di questa prima giornata ha dato dei risultati interessanti riguardo l'analisi della riga dell'ossigeno atomico posizionata alla lunghezza d'onda di 777.2 nm. Nella Fig.b.1.9a-e viene mostrato il metodo utilizzato per ricavare l'intensità della banda dell'ossigeno e il suo comportamento nel tempo variando la concentrazione di N₂ e CO₂ nella miscela dei gas.

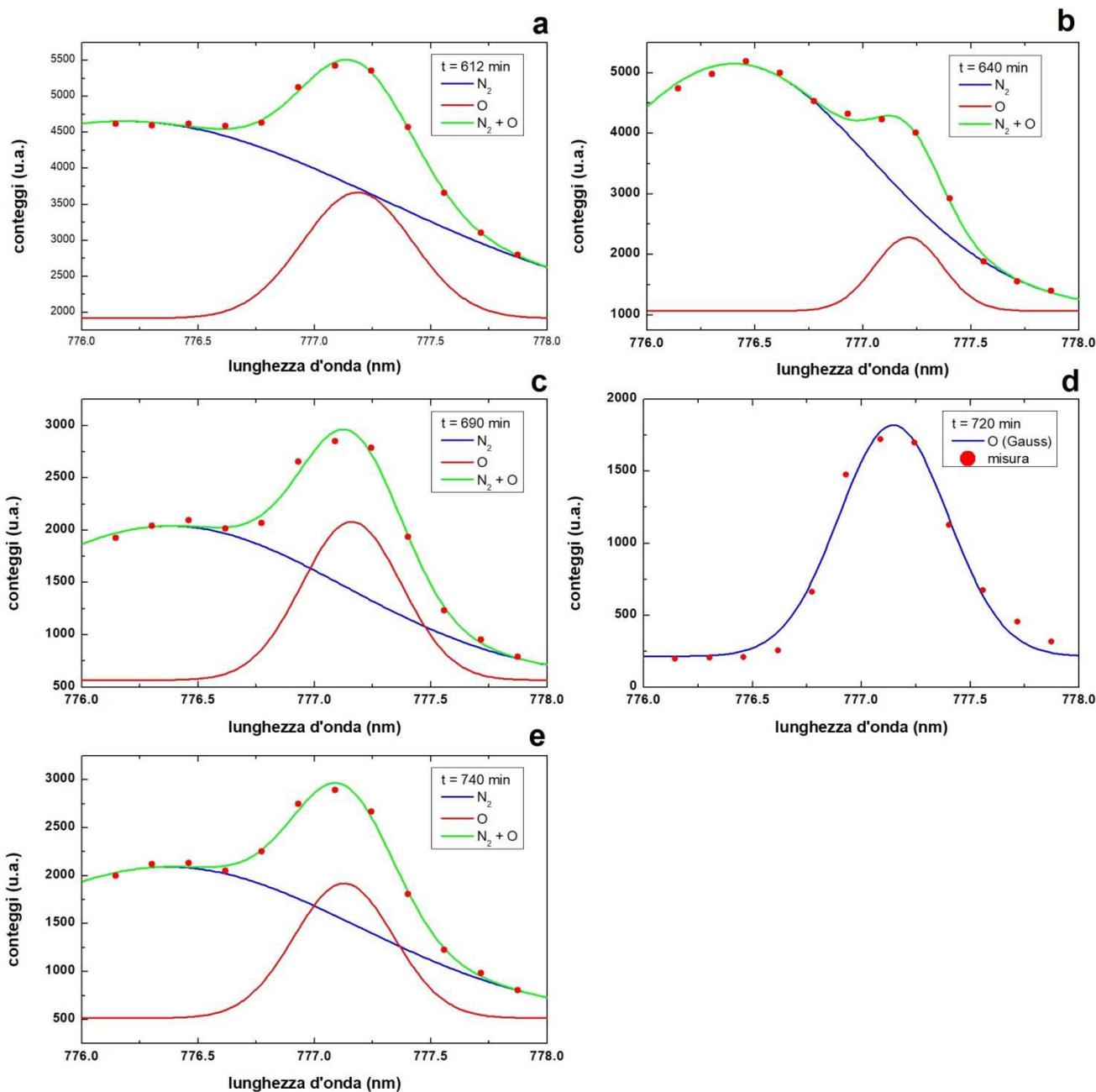


Fig.b.1.9. banda dell'ossigeno a $\lambda_0=777.2$ nm ricavata dalla scomposizione in due bande del segnale in emissione misurato intorno alla lunghezza d'onda caratteristica dell'ossigeno atomico. Le figure da 9a a 9e rappresentano diversi momenti di acquisizione durante il test.

Come riportato in altra parte del documento, la zona AB viene considerata come la parte iniziale del test necessaria a pulire il sistema composto dallo strumento DOES e dal reattore dell'impianto VALCHIRIA. In questa fase il segnale dell'ossigeno proviene dall'atmosfera residua nel reattore, composta essenzialmente di ossigeno e azoto. Come si può vedere dalla Fig.b.1.9a (zona AB, t=612 min), la riga dell'ossigeno, $\lambda_0=777.2$ nm, e quella dell'azoto, $\lambda_N=776.4$ nm, sono parzialmente sovrapposte. Utilizzando due funzioni di Gauss è stato possibile separare le due bande e osservare quindi l'andamento dell'ossigeno al variare della concentrazione di azoto ed anidride carbonica nel tempo. Le curve della Fig.b.1.9b (zona BC, t=640 min), risultano coerenti con la composizione della miscela, essenzialmente azoto, per cui il contributo al doppietto della riga di emissione a $\lambda_N=776.4$ nm è notevolmente aumentato rispetto a quello della zona precedente.

Per $t=690$ min, Fig.b.1.9c, la miscela di gas è composta da N_2 e CO_2 e di conseguenza la riga dell'ossigeno è più evidente proprio per la diminuzione della percentuale dell'azoto nel plasma. Nella zona EF, il flusso dell'azoto viene interrotto e coerentemente, nello spettro di emissione del doppietto resta solo la riga dell'ossigeno atomico, così come mostrato nella Fig.b.1.9d. Una volta riportata la concentrazione dell'azoto a quella della zona DE, le curve della Fig.b.1.9e (zona FG) sono praticamente sovrapponibili a quelle di Fig.b.1.9c. Comparando l'andamento dell'ossigeno con quello dell'anidride carbonica nella Fig.b.1.5, si può ipotizzare che l'ossigeno provenga, almeno per tempi maggiori di 630 min, direttamente dalla decomposizione nel plasma della molecola di CO_2 ($CO_2=CO+O$), come peraltro ampiamente riportato in letteratura [6, 7, 8].

2.4 Seconda prova di monitoraggio

Le prove del secondo giorno sono state incentrate principalmente sulla influenza che la temperatura dell'impianto e la presenza di vapore acqueo nella miscela dei gas in misura hanno sulla intensità delle righe di N_2 , CO_2 e OH.

Le temperature che sono state monitorate nell'impianto VALCHIRIA utili per le prove da effettuare sono state due, la temperatura interna al reattore, T_R , e quella nella camera calma, T_C .

Nella Tab.b.1. 2 sono riportati i parametri delle varie fasi con cui si è svolta la prova.

Nella fase A, della durata di circa un'ora, il reattore è stato stabilizzato alle temperature di $T_R = 502$ °C e $T_C = 226$ °C in aria. Nelle fasi B e C la temperatura è stata portata rispettivamente a 686 °C e a 323 °C e nel reattore è stato immesso prima un flusso di N_2 e CO_2 (fase B) a cui è stato aggiunto del vapore acqueo (fase C).

Tab.b.1. 2

FASE	N_2 (litri/minuto)	CO_2 (litri/minuto)	H_2O (litri/minuto)	T_R (°C)	T_C (°C)
A (h 8:56 – h 9:45)	aria	aria	aria	502	226
B (h 9:46 – h 10:32)	60	20	aria	686	323
C (h 10:34 – h 11:23)	60	20*	30	686	323

*Alle ore 11.00 è stato chiuso il flusso di CO_2 .

Nella Fig.b.1.10 è mostrato l'andamento di N_2 , CO_2 e O per tutte e tre le fasi di durata del test. E' da ricordare che i valori delle aree delle righe di emissione sono in unità arbitrarie e quindi non rispecchiano i valori assoluti delle concentrazioni, ma solo quelli relativi.

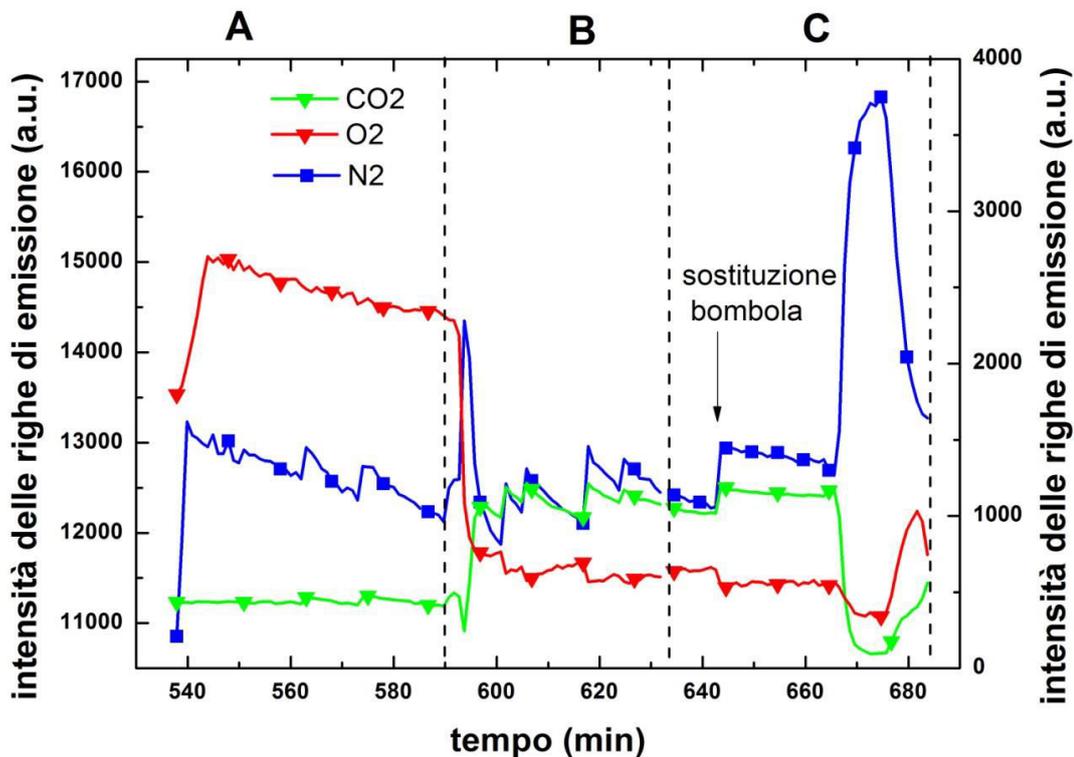


Fig.b.1.10 - andamento di N₂, CO₂ e O nel tempo mantenendo VALCHIRIA ad alta temperatura. La scala delle misure relative a N₂ è quella di sinistra, per gli altri elementi è quella di destra.

Osservando la Fig.b.1.10 si nota che nella fase A e nella prima parte della fase B, il comportamento delle intensità delle righe dei gas presenta delle anomalie rispetto alle misure effettuate durante la prima prova. Tali anomalie si sono risolte nel momento in cui le bombole esaurite sono state sostituite, come si può vedere dai tempi successivi al punto indicato dalla freccia. Infatti, nella parte finale della fase C, ad un flusso costante è corrisposto un segnale costante e una volta interrotto il flusso di CO₂, il flusso è formato prevalentemente da N₂.

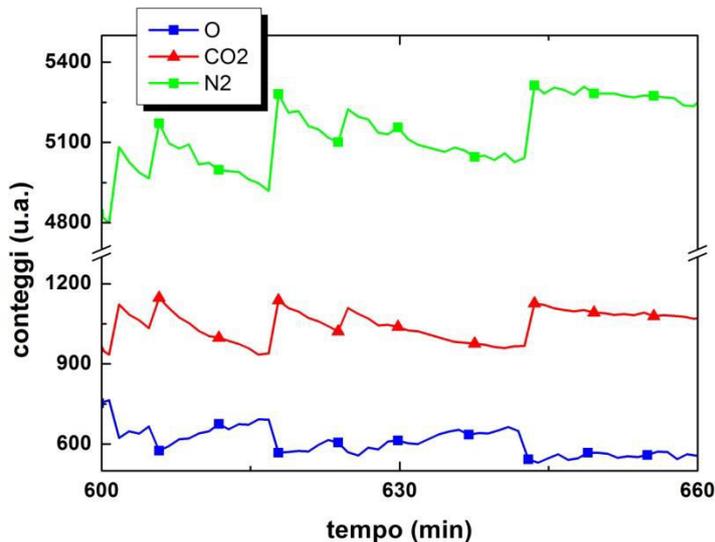


Fig.b.1.11, andamento della intensità delle righe di O, N2 e CO2 nell'intervallo di tempo corrispondente alla fase B.

Come riportato nella Tab.b.1.2, la miscela nella fase B di cui è mostrato un ingrandimento nella Fig.b1.1.11, è composta da N₂, CO₂ e aria. Come si può vedere da tale figura l'andamento dei flussi di azoto e anidride carbonica avevano delle fluttuazione coerenti tra di loro che prontamente lo strumento rivelava. E' da notare che il segnale dell'ossigeno, proveniente dal flusso di aria immesso nella miscela aveva un andamento che tendeva a compensare la diminuzione periodica degli altri due elementi. Questo fatto è coerente con il principio di funzionamento dello strumento per il quale il gas nella camera a plasma viene mantenuto a pressione costante.

Uno dei requisiti dello strumento DOES è quello di rispondere rapidamente alle variazioni di concentrazione dei gas all'interno di una miscela. Fattore essenziale che influenza tale rapidità è la lunghezza della linea che va con cui lo strumento è collegato all'impianto, più è lunga la linea e più sarà lungo il tempo necessario a che lo strumento vada a regime con la composizione della nuova miscela con i gas a differente concentrazione relativa.

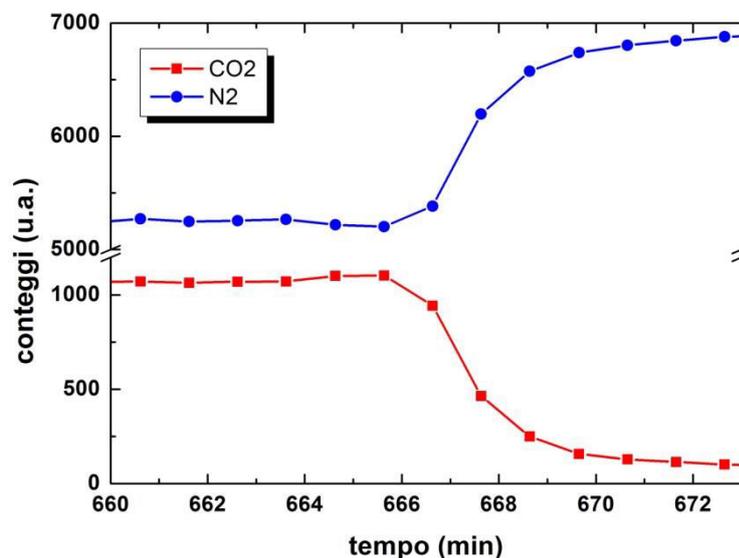


Fig.b.1.12. Particolare dell'andamento di N₂ e CO₂ in corrispondenza del tempo in cui è stato interrotto il flusso di CO₂ nel reattore.

Nei test descritti in questo documento la distanza tra il sistema dei gas in cui venivano modificate le concentrazioni relative dei gas e l'ingresso dello strumento era di circa dieci e, come si può vedere dalla Fig.b.1.12, il tempo di variazione da una composizione della miscela dei gas ad un'altra è di circa quattro minuti.

Come riportato nella Tab.b.1. 2, nella fase C è stato aggiunto del vapore acqueo alla miscela dei gas in ingresso all'impianto in modo da verificare la capacità di DOES di rilevare la presenza di H₂O nel flusso dei gas.

Nelle prove di laboratorio (vedi relazioni annualità precedenti), la presenza del vapore acqueo immesso nella camera a plasma era stato rilevato, mentre, come si può osservare dalle curve della Fig.b.1. 1, l'immissione di H₂O in fase vapore nei test sull'impianto VALCHIRIA, non ha dato un sensibile aumento delle due bande di emissione alle lunghezze d'onda di 309 nm e 310 nm tipiche della molecola OH.

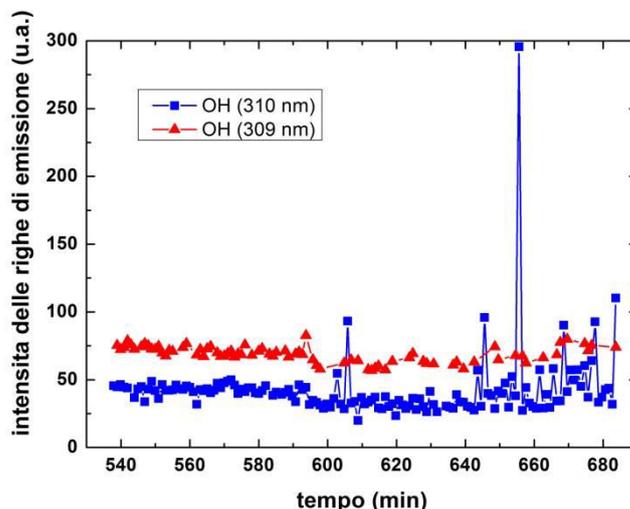


Fig.b.1.13 - andamento di OH durante le prove di tab.b.1. 2

Ad un'attenta osservazione della linea d'ingresso dei gas di DOES, si è concluso che il vapore acqueo condensa sui punti "freddi" della linea stessa, il che impedisce al vapore stesso di arrivare alla camera a plasma.

Una ulteriore fase di studio e di prove sul rilevamento del vapore acqueo verrà condotta nella prossima annualità, in modo da poter effettuare dei test in campo con miscele di gas di cui è necessaria la stima del contenuto relativo di umidità.

3 Conclusioni

Alla fine di questa annualità, lo strumento DOES, acronimo di Detection of Oxygen by Emission Spectroscopy, nella sua forma di pre-prototipo è stato completato nella parte che riguarda l'acquisizione e l'installazione di tutti i suoi principali componenti. L'intervallo spettrale, UV-VIS-NIR, necessario per la misura dell'intensità delle diverse righe di emissione è stato completato con l'acquisizione dell'ultimo dei quattro spettrometri necessari. Dal valore di lunghezza d'onda di 250 nm (UV) a quello di 870 nm (NIR) si è potuto effettuare la misura della radiazione emessa dal plasma senza soluzione di continuità, con delle zone di sovrapposizione spettrale, ad una risoluzione di 0.17 nm. Gli spettrometri che ricevono il segnale luminoso tramite quattro fibre ottiche sono stati collocati in un contenitore coibentato in modo da assicurarne la stabilità meccanica e termica. Tutto lo strumento è stato messo nelle condizioni di poter essere trasportato installando i vari componenti su di un armadio munito di ruote in modo da poter essere collocato agevolmente nel punto di misura e resistere alle sollecitazioni meccaniche dell'ambiente industriale.

DOES è stato trasportato e connesso con l'impianto VALCHIRIA in modo da simulare due diversi scenari di esercizio dello strumento. La campagna di misura si è svolta su due diverse giornate con altrettante prove di monitoraggio. Nella prima prova, a temperatura ambiente, il reattore dell'impianto è stato alimentato con una miscela di CO₂ e N₂ il cui rapporto è stato variato nel tempo in modo da osservare la variazione delle intensità delle righe di emissione del gas nel plasma. La correlazione tra la variazione del flusso e la variazione delle intensità luminose delle righe è stata puntuale con tempi di ritardo ragionevoli (tre –

quattro minuti) considerando che la distanza tra il sistema di immissione dei gas e la valvola di ingresso di DOES era di circa 10 metri. Nelle prossime annualità l'ottimizzazione del tempo di ritardo sarà uno dei criteri che guideranno le campagne di misura. L'acquisizione degli spettri si è svolta in modo automatico con la frequenza di uno spettro al minuto, anche se il sistema è in grado di acquisire con un frequenza più elevata, uno spettro ogni 500 msec.

La elaborazione degli spettri, effettuata durante questa campagna di misura, ha permesso di iniziare a definire l'algoritmo con il quale riconoscere in modo automatico, le varie righe spettrali e valutare le concentrazioni relative dei vari elementi. Anche questa attività sarà uno degli obiettivi da raggiungere nelle prossime annualità.

Nella seconda prova di monitoraggio, il reattore dell'impianto è stato portato ad alta temperatura e alla miscela di gas di N_2 e CO_2 è stata aggiunta anche H_2O in forma di vapore. Le concentrazioni relative dei gas sono state variate, ma nella prima parte della prova, un malfunzionamento del sistema di alimentazione dei gas ha mostrato un comportamento inaspettato nell'andamento dell'intensità delle righe spettrali di N_2 e CO_2 . Dopo aver ripristinato il buon funzionamento del sistema di controllo dei gas nel reattore, la correlazione tra la miscela di gas impostata e le misure di DOES sono tornate ad essere prevedibili. Tuttavia, con un'attenta analisi delle misure nell'intervallo in cui si sono presentate tali anomalie, si è visto che avere la pressione costante nella camera a plasma porta ad individuare quali sono i gas che hanno una variazione inaspettata del flusso.

Le attività descritte in questo documento portano ad indicare le azioni da mettere in campo nelle prossime annualità:

- Completamento della automatizzazione dello strumento creando una serie di salvaguardie rispetto ad aumenti imprevisti ed indesiderati del flusso del gas in ingresso. L'automatizzazione deve riguardare anche la possibilità di avere il controllo e la lettura dei vari parametri in una sala operativa remota.
- Sviluppo di un algoritmo che identifichi le righe di emissione dei gas e tenga conto delle intensità relative degli elementi. Identificare un sistema di calibrazione che possa essere intervallato alle misure in modo automatico.
- Studio del tempo di ritardo che intercorre tra la variazione della concentrazione relativa dei gas che compongono la miscela nell'impianto e la variazione dell'intensità delle righe caratteristiche dei gas nel plasma.
- Studio di una linea d'ingresso riscaldata così da ovviare alla creazione di punti di condensa che impediscono al vapore acqueo di raggiungere lo strumento di misura.
- Investigazione della capacità dello strumento di operare per un tempo prolungato in condizioni industriali. Verrà individuato un impianto, possibilmente con un combustore, a cui connettere DOES per un periodo di qualche giorno e tenere sotto controllo la sua stabilità di funzionamento.

4 Abbreviazioni ed acronimi

DOES: **D**etection of **O**xxygen by **E**mission **S**pectroscopy.

VAL.CH.I.RI.A. : **V**ALorizzazione **C**Har Impianto **R**icerche **A**vanzate

5 Riferimenti bibliografici

1. S. Scaglione, D.Zola e R. Chierchia, *Sviluppo di uno strumento per il monitoraggio dell'ossigeno nei prodotti di combustione mediante spettroscopia ottica in emissione*, Report Ricerca di Sistema Elettrico, RdS/PAR2016/187.
2. http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/combustibili-fossili-ccs/2013/rds-par2013-296.pdf
3. N C ROY et al, *OH and O radicals production in atmospheric pressure air/Ar/H₂O gliding arc discharge plasma jet* Plasma Sci. Technol. **19** (2017) 125402.
4. Nimisha Srivastava and Chuji Wang, *Effects of water addition on OH radical generation and plasma properties in an atmospheric argon microwave plasma jet*, Journal Of Applied Physics **110** (2011) 053304.
5. Yanjun Du et al, *Emission considering self-absorption of OH to simultaneously obtain the OH density and gas temperature: validation, non-equilibrium effects and limitations*, Plasma Sources Sci. Technol. **26** (2017) 095007.
6. Laura F. Spencer and Alec D. Gallimore, *Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge*, Plasma Chem Plasma Process **31** (2011) 79–89.
- ⁷ C. Rond, A. Bultel, P. Boubert, B.G. Chéron, *Spectroscopic measurements of non equilibrium CO₂ plasma in RF torch*, Chemical Physics **354** (2008) 16–26.
- ⁸ A Bousquet, G Cartry and A Granier, *Investigation of O-atom kinetics in O₂, CO₂, H₂O and O₂/HMDSO low pressure radiofrequency pulsed plasmas by time-resolved optical emission spectroscopy*, Plasma Sources Sci. Technol. **16** (2007) 597–605.