



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di uno strumento per il monitoraggio dell'ossigeno nei prodotti di combustione mediante spettroscopia ottica in emissione

Salvatore Scaglione, Danilo Zola, Rosa Chierchia

SVILUPPO DI UNO STRUMENTO PER IL MONITORAGGIO DELL'OSSIGENO NEI PRODOTTI DI COMBUSTIONE MEDIANTE SPETTROSCOPIA OTTICA IN EMISSIONE

S. Scaglione, D.Zola e R. Chierchia (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon'

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'- Sistemi avanzati di Monitoraggio e Diagnostica per la Combustione e la rilevazione di "CO<sub>2</sub> leakage

Obiettivo: b.1. *Sviluppo di sistemi di monitoraggio della combustione*

Task 2- Prototipizzazione di un sistema di analisi fumi basato su tecniche spettroscopiche

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

## Indice

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| SOMMARIO.....                                         | 4  |
| 1 INTRODUZIONE .....                                  | 5  |
| 2 ASSEMBLAGGIO DELLO STRUMENTO DOES.....              | 5  |
| 3 ATTIVITÀ IN LABORATORIO:ANALISI DEGLI SPETTRI ..... | 7  |
| 3.1 CALIBRAZIONE .....                                | 8  |
| 4 ATTIVITÀ SU ZECOMIX.....                            | 16 |
| 5 ATTIVITÀ ULTERIORI PER LO SVILUPPO DI DOES.....     | 16 |
| 6 CONCLUSIONI.....                                    | 18 |
| 7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....                     | 18 |

## Sommario

La spettroscopia ottica in emissione per il monitoraggio e l'analisi di una miscela di gas con composizione sconosciuta, è una tecnica estremamente sensibile e accurata per tutte quelle applicazioni in cui l'ambiente e le condizioni di esercizio dell'impianto siano particolarmente severe. In presenza di alte temperature e di gas ad alta pressione, è possibile effettuare la misura mediante il prelievo di una piccola quantità della miscela di gas e, con tempi rapidi ( $< 1$  sec), è possibile osservare le variazioni del contenuto relativo delle specie gassose che compongono la miscela stessa.

L'uso di tale tecnica, risulta particolarmente interessante per gli impianti ad ossicombustione in regime MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution) in cui nei punti di monitoraggio, possono esserci temperature dell'ordine di 700 °C e pressioni maggiori di 4 bar. E' proprio in tali impianti che è necessario avere un sistema di monitoraggio rapido, ad elevata sensibilità e affidabile nel tempo.

Nelle scorse annualità è stata dimostrata la fattibilità della tecnica spettroscopica ad emissione ottica, realizzando una stazione di prova da laboratorio e studiando il comportamento dei parametri di processo al variare della concentrazione relativa dei gas. L'emissione ottica della miscela veniva stimolata innescando un plasma con un generatore a Radio Frequenza.

Dopo i risultati soddisfacenti delle attività precedenti, nella presente annualità è stata progettata e pressoché realizzata una evoluzione della stazione di prova da laboratorio, ossia uno strumento pre-prototipale, denominato DOES (Detection of Optical Emission Spectroscopy). In particolare, ne è stata realizzata una versione che possa essere trasportata agevolmente presso gli impianti di prova e fornita di una nuova generazione di spettrometri che hanno tempi di risposta minori di un secondo.

Presso il CR Casaccia dell'ENEA è operativo l'impianto di prova denominato ZECOMIX e proprio tale impianto è stato individuato per poter effettuare dei test sui fumi di combustione prodotti. Nella fase finale di questa annualità si è individuato ed in parte realizzato il sistema di connessione tra lo strumento e l'impianto.

Uno degli obiettivi principali della prossima annualità sarà proprio una campagna di monitoraggio e misura presso ZECOMIX, in modo da verificare le prestazioni di DOES in condizioni operative realistiche.

## 1 Introduzione

Il monitoraggio e controllo degli elementi contenuti nei gas di scarico degli impianti a combustione è particolarmente importante per monitorare l'efficienza della combustione stessa. In 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, è necessario utilizzare dei sensori innovativi rispetto a quelli attualmente utilizzati, in quanto questi non possono operare a tali condizioni di esercizio.

L'attività descritta in questo documento, è orientata proprio alla ricerca e sviluppo di uno strumento per il monitoraggio dell'ossigeno, il cui principio di funzionamento si basa sulla spettroscopia ottica in emissione. Compatibilmente con le parti dello strumento ancora da acquisire, tutti gli obiettivi prefissati sono stati raggiunti.

In particolare:

- 1) Assemblaggio delle parti dello strumento, da qui in avanti denominato D.O.E.S. (Detection of Oxygen by Emission Spectroscopy), in modo tale da poter essere trasportato.
- 2) Attività in laboratorio: analisi degli spettri di O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> come singoli gas e miscele con percentuali relative variabili.
- 3) Attività presso l'impianto Zecomix: realizzazione di un sistema per il collegamento all'impianto ZECOMIX e prove di funzionamento di DOES in presenza di gas di scarico provenienti da un impianto in esercizio.

E' ancora in fase di acquisizione uno degli spettrometri dei quattro necessari per avere l'analisi completa nell'intervallo spettrale da 250 a 870 nm. L'attività descritta nel presente documento è il prosieguo delle attività già svolte nelle annualità precedenti. I principi fisici che sono alla base del funzionamento dello strumento così come i dettagli per la generazione del plasma, non verranno riportati se non quando necessari per la comprensione del risultato che si sta esponendo.

## 2 Assemblaggio dello strumento DOES

La fase di studio di fattibilità della tecnica spettroscopica per l'analisi di una miscela di gas in un plasma, con le attività di questo anno, può considerarsi conclusa. Nella prima versione da laboratorio, le varie parti dello strumento erano sistemate in modo tale da poter essere provate singolarmente e il vuoto all'interno della camera in cui veniva generato il plasma dipendeva dal sistema di pompaggio dell'impianto per la realizzazione di componenti a film sottile, LS500.

In figura 1 è mostrato il set-up sperimentale della stazione di prova che ha permesso negli anni precedenti di verificare la fattibilità della tecnica di "Optical Emission Spectroscopy" per il monitoraggio dell'ossigeno in una miscela di gas.

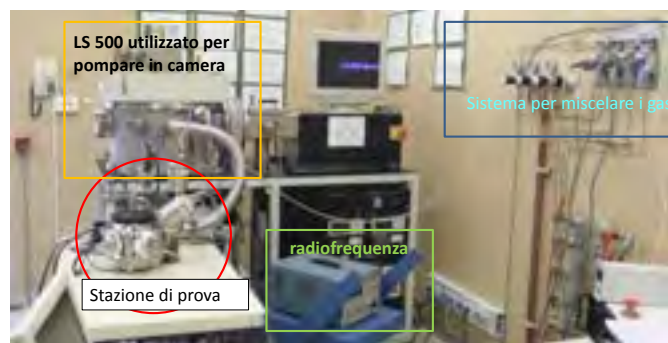


Figura 1- Set-up sperimentale della stazione di prova dei componenti dello strumento D.O.E.S.

La stazione di prova riportata in figura 1, non era ovviamente adatta per essere trasportata presso l'impianto ZECOMIX su cui verrà effettuato, nella prossima annualità, il monitoraggio dei prodotti di combustione. Una versione dello strumento DOES che ne consentisse il trasporto, è stata quindi sviluppata in questa annualità e nella foto della figura 2 viene mostrato il pre-prototipo dello strumento durante le operazioni preliminari per individuare la configurazione migliore per il collegamento all'impianto ZECOMIX.



Figura 2 - Strumento per l'analisi dei gas post-combustione DOES installato presso l'impianto ZECOMIX.

Le parti principali di DOES possono essere così riassunte:

- Camera da vuoto in acciaio in cui viene prodotto il plasma, circa 1 litro di volume.
- Sistema di pompaggio ad alta velocità composto da una pompa turbo-molecolare e da una rotativa.
- Valvola a risposta rapida, posta tra il sistema di pompaggio e la camera stessa. La sua funzione è quella di avere la camera per il plasma a pressione costante agendo sulla velocità di pompaggio della turbo-molecolare.
- Generatore a radio frequenza per l'innesco e il sostentamento del plasma. Tutti i parametri di plasma possono essere fissati con la possibilità di essere controllati in remoto.
- Tre spettrometri operanti in un intervallo di lunghezze d'onda da 185 a 1100 nm. La finestra spettrale da 590 a 740 nm è mancante e le misure spettroscopiche su tale

intervallo verranno effettuate nel prossimo anno con l'acquisizione dello spettrometro operante su tale intervallo.

### 3 Attività in laboratorio: analisi degli spettri

L'analisi dell'andamento relativo dei vari elementi di cui sono composti i fumi di post-combustione, può essere effettuata, qualitativamente, osservando la variazione nel tempo del segnale delle diverse bande di emissione caratteristiche dei vari elementi oppure, quantitativamente, correlando l'intensità delle bande di emissione alla pressione parziale dell'elemento in esame.

Le bande in emissione per il monitoraggio dei gas di post-combustione, sono già state individuate nella relazione conclusiva delle attività per il PAR 2015, e vengono riportate per comodità nella figura 3.

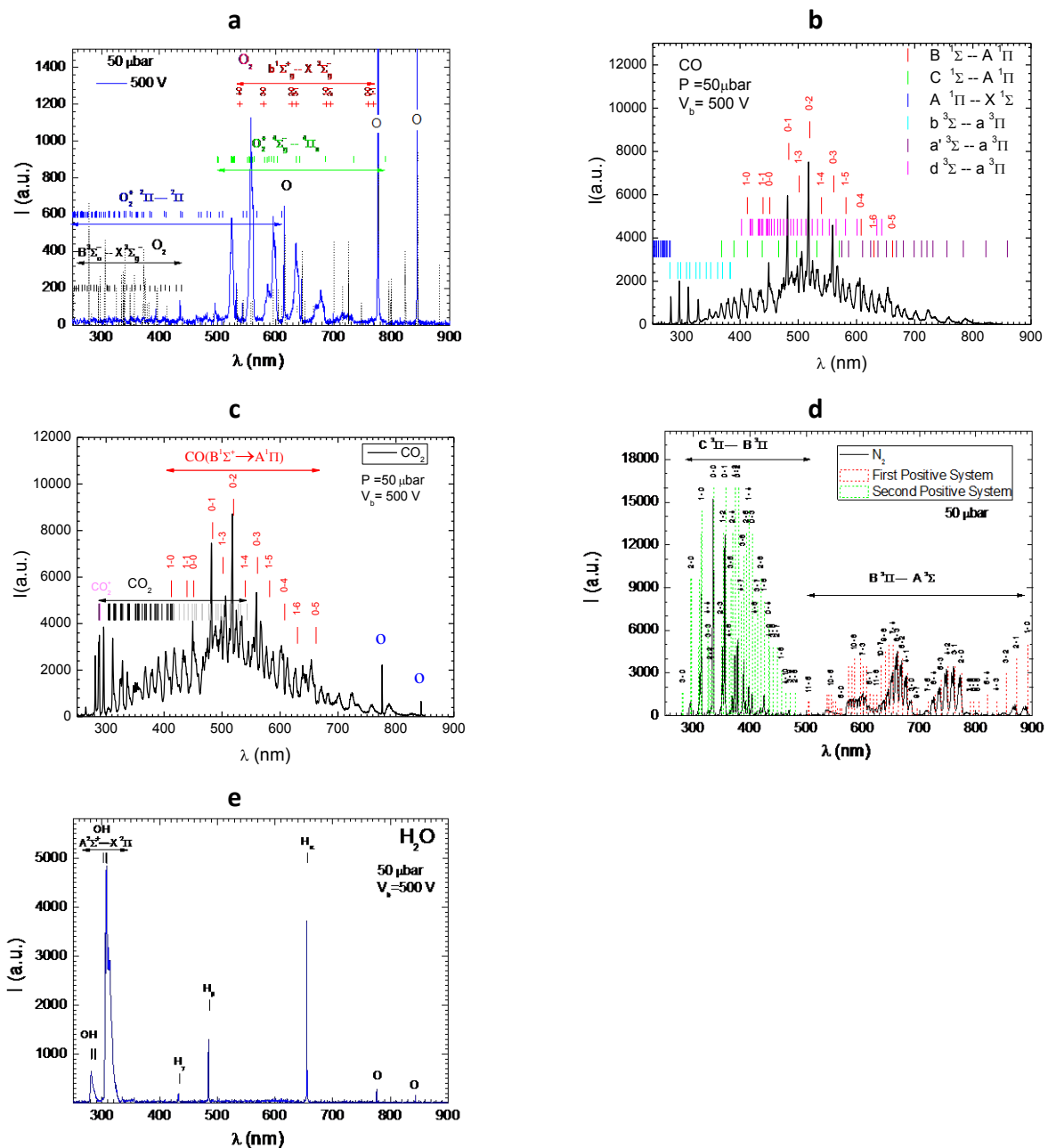


Figura 3 - spettri in emissione ottica dei principali costituenti dei fumi di post-combustione in un impianto in regime MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution); a)  $\text{O}_2$ , b)  $\text{CO}$ , c)  $\text{CO}_2$ , d)  $\text{N}_2$ , e)  $\text{H}_2\text{O}$ .



Gli spettri sono stati acquisiti mediante la stazione di prova riportata in figura 1, immettendo nella camera a plasma il singolo gas e controllandone il flusso con un sistema che assicuri un valore costante della pressione (50  $\mu$ bar). Lo spettrometro utilizzato per acquisire gli spettri di figura 3 è il modello HR4000 realizzato dalla Ocean Optics, è uno spettrometro ad alta risoluzione che necessita però di tempi di acquisizione relativamente lunghi, adatto quindi ad attività in laboratorio, ma non ha le caratteristiche necessarie per una misura in tempo reale della variazione della composizione dei fumi di post-combustione in impianti operativi in esercizio. L'utilizzo di quattro spettrometri (mod. QEPRO, Ocean Optics) operanti in quattro regioni spettrali che combinate insieme costituiscono lo spettro che va dall'UV (200nm) al Vicino infrarosso (1100 nm) ha permesso di ottenere un compromesso accettabile sulla risoluzione spettrale incrementando i tempi di acquisizione. In questa configurazione la velocità di acquisizione è dell'ordine di 100 msec e la risoluzione spettrale di 0.42 nm.

### 3.1 Calibrazione

Data una miscela di un gas, la valutazione della percentuale degli elementi che la compongono necessita di una procedura di calibrazione che correli l'area della banda di emissione della specie in esame alla sua pressione parziale. Una volta stabilita tale relazione funzionale, verrà stabilito un protocollo con cui effettuare le misure.

Per la procedura di calibrazione è stata immessa nella camera una miscela composta da tre diversi gas, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> in modo che la pressione totale nella camera di scarica fosse costante,  $P_{work} = 50 \mu$ bar. Variando il flusso del singolo gas e mantenendo costante quello degli altri, la pressione parziale del gas cambia così come il suo contenuto in percentuale nella miscela. Tale variazione viene così correlata con l'intensità della riga emessa dal plasma. A questo punto si avranno per i singoli gas che compongono la miscela, una serie di relazioni biunivoche, tante quanti sono i gas, tra la percentuale del gas e l'intensità della riga di emissione. Ovvero, misurando l'intensità della riga si potrà risalire al contenuto in percentuale del gas corrispondente.

Prima di stabilire tali relazioni, è necessario però conoscere la corrispondenza tra la pressione del singolo gas ed il suo flusso. Una testa per la misura assoluta del vuoto di tipo Baratron e un sistema di flussimetri stabilizzati in temperatura, sono stati utilizzati per osservare la dipendenza tra il flusso del gas e la pressione in camera di scarica.

In figura 4 viene riportato l'andamento della pressione parziale in funzione del flusso del singolo gas. I punti sperimentali, cerchi neri, sono approssimati da una funzione del tipo:

$$P_{gas}(\phi) = a_{gas} \cdot \phi^{b_{gas}} + c_{gas} \quad (1)$$

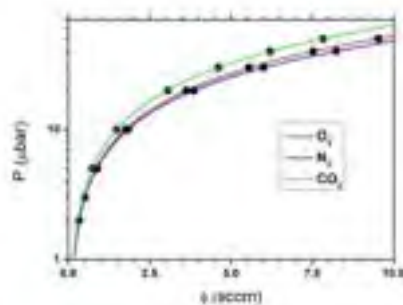


Figura 4 - Andamento della pressione parziale in funzione del flusso dei gas O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>



Per i tre gas in esame, i valori delle costanti  $a_{\text{gas}}$ ,  $b_{\text{gas}}$  e  $c_{\text{gas}}$  sono riportati nella tabella I.

Tabella I. Coefficienti relativi all'equazione (1).

| Gas\coefficienti | $a_{\text{gas}}$ | $b_{\text{gas}}$ | $c_{\text{gas}}$ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| O <sub>2</sub>   | 6.881            | 0.966            | -0.149           |
| N <sub>2</sub>   | 5.866            | 0.914            | -0.190           |
| CO <sub>2</sub>  | 5.935            | 0.947            | -0.136           |

Come controprova della validità della relazione tra il flusso e la pressione parziale, si consideri una miscela di questi tre gas e si faccia variare il flusso di uno di essi, per esempio l'ossigeno, se la pressione nella camera del plasma viene mantenuta costante, il flusso degli altri due gas assumerà un valore tale da far sì che la somma delle pressioni parziali dia il valore di pressione prefissato.

Nella tabella II sono riportati i valori del flusso dei singoli gas, in "standard cubic centimeter per minute" (sccm), scelti in modo tale che la pressione totale letta nella camera a plasma sia 50  $\mu\text{bar}$ , mentre nella quarta colonna viene riportata la somma delle pressioni parziali di O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> calcolate con l'equazione (1).

Tabella II. Calcolo delle pressioni parziali di O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> al variare dei relativi flussi.

| $\phi(\text{O}_2)$ | $\phi(\text{CO}_2)$ | $\phi(\text{N}_2)$ | $P_{\text{tot}}(\mu\text{bar})$ |
|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|
| 0.14               | 4.11                | 4.13               | 49                              |
| 0.28               | 4.05                | 4.07               | 49                              |
| 0.40               | 4.00                | 4.02               | 49                              |
| 0.58               | 3.92                | 3.94               | 49                              |
| 1.11               | 3.68                | 3.71               | 50                              |
| 1.71               | 3.42                | 3.44               | 50                              |
| 2.36               | 3.13                | 3.15               | 50                              |
| 2.90               | 2.88                | 2.90               | 50                              |

Come si può vedere, l'equazione 1 approssima abbastanza bene la variazione della pressione parziale con il flusso e si può quindi affermare che, mantenendo costante la geometria del sistema e quindi la velocità di pompaggio, la pressione del gas in camera dipende dal flusso in ingresso con una dipendenza funzionale "quasi lineare". L'esponente  $b_{\text{gas}}$  della tabella 1 è prossimo all'unità.

Nella relazione sulle attività svolte nella scorsa annualità (PAR 2015), è stato definito il valore della pressione di lavoro nella camera di plasma,  $P_{\text{work}}=50\mu\text{bar}$ , osservando che nell'intervallo di pressione tra 40 $\mu\text{bar}$  e 90 $\mu\text{bar}$  il plasma manteneva una buona stabilità e le fluttuazioni si riflettevano sulle righe emesse all'interno degli errori sperimentali.

Se il sistema composto dalla camera da vuoto, a pressione  $P_1$ , a cui è affacciato il sistema di pompaggio, a pressione  $P_2$ , viene schematizzato come una camera con un diaframma di diametro  $D$ , in condizioni dinamiche il moto delle particelle (flusso del gas,  $\phi_{\text{gas}}$ ) può essere di tipo viscoso, intermedio e molecolare a seconda del "numero di Knudsen",  $K_{\text{number}}$ . Tale numero viene definito come il rapporto tra il diametro del diaframma e il libero cammino medio,  $\lambda$ , delle particelle del gas, ovvero [1]:

$$\begin{aligned} \frac{D}{\lambda} > 110 & \quad \text{flusso viscoso} \\ 1 < \frac{D}{\lambda} < 110 & \quad \text{flusso intermedio} \\ \frac{D}{\lambda} < 1 & \quad \text{flusso molecolare} \end{aligned}$$

La valvola posta tra la camera da vuoto e il sistema di pompaggio, quando è completamente aperta ha un diametro  $D=6.3\text{cm}$ . Per mantenere una pressione di lavoro di  $50\text{ }\mu\text{bar}$  con un flusso costante di  $5\text{ sccm}$ , l'apertura deve essere l'8% dell'apertura massima, in termini di diametro equivalente,  $D_{50\mu\text{bar}} = 1.78\text{ cm}$ . Nel caso delle molecole di azoto, il libero cammino medio calcolato mediante la relazione [1]:

$$\lambda_{N_2} = 2.33 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{T}{\xi^2 \cdot P}$$

sarà  $\lambda_{N_2} = 0.13\text{ cm}$ ,  $T$  è la temperatura in  $^{\circ}\text{K}$ ,  $\xi$  è il diametro molecolare in  $\text{cm}$  e  $P$  la pressione in torr. Nell'intervallo di pressione in cui il plasma è stabile, tra  $40$  e  $90\text{ }\mu\text{bar}$ , il valore di  $D / \lambda_{N_2}$ , varia rispettivamente da  $13.5$  a  $12.5$ .

Come si può osservare, alle condizione di pressione date, il flusso dei gas nella camera da vuoto è di tipo intermedio, comunque molto vicino al limite della condizione di flusso molecolare.

Per stabilire l'influenza della condizione di "flusso intermedio" sugli spettri in emissione, sono state misurate le righe dell'ossigeno e dell'azoto al variare della pressione nella camera di plasma. Il flusso del gas è stato mantenuto costante al valore di  $5\text{ sccm}$ , mentre la pressione è stata variata cambiando il livello di chiusura della valvola di regolazione. In figura 5 sono riportate tali misure, le lunghezze d'onda corrispondenti alle righe di ossigeno e azoto sono:  $\lambda_O = 777.2\text{ nm}$  per l'ossigeno,  $\lambda_{N}^{\text{nir}}=782.7\text{ nm}$  e  $\lambda_{N}^{\text{uv}}=336.9\text{ nm}$  per l'azoto.

I valori delle misure sperimentali, rappresentati dai simboli riportati nella legenda dei grafici di figura 5, vengono approssimati mediante una funzione di Gauss del tipo:

$$f(\lambda) = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2\left(\frac{\lambda - \lambda_c}{w}\right)^2}$$

In cui  $A$  rappresenta l'area della banda di emissione del singolo elemento proporzionale al numero di molecole in unità di volume che partecipano al processo di emissione ottica in plasma.

Come si può osservare variando la pressione da  $40$  a  $90\text{ }\mu\text{bar}$ , l'intensità delle righe in emissione è praticamente costante. Possiamo ipotizzare quindi che in condizioni operative il valore della pressione totale non influenza le intensità relative delle specie presenti nel plasma.

La stessa cosa non è vera nel caso di una miscela in cui venga tenuta costante la pressione totale, ma vengano variati i valori delle pressioni parziali.

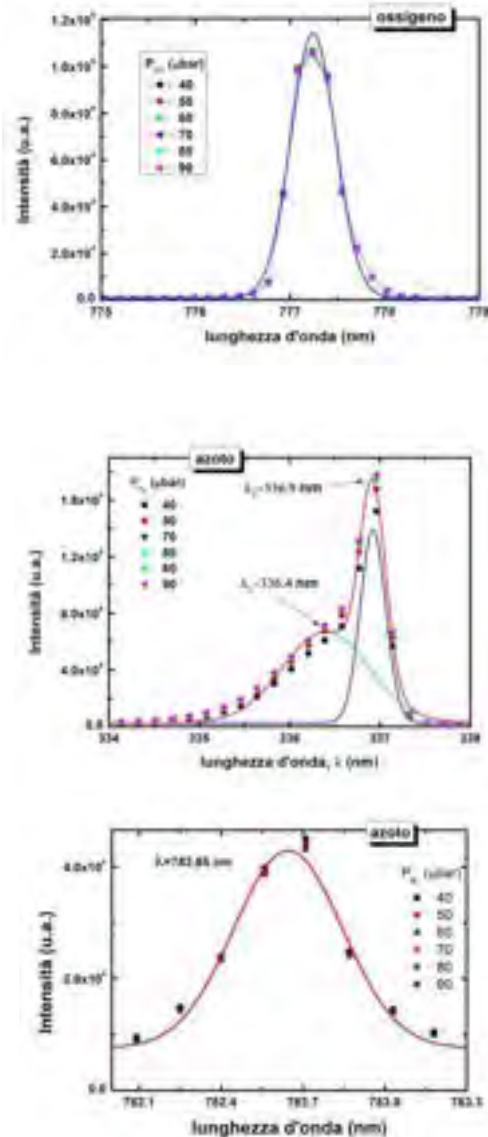


Figura 5, andamento dell'intensità delle righe in emissione durante la scarica a plasma di Ossigeno, (NIR) e Azoto (UV e NIR).

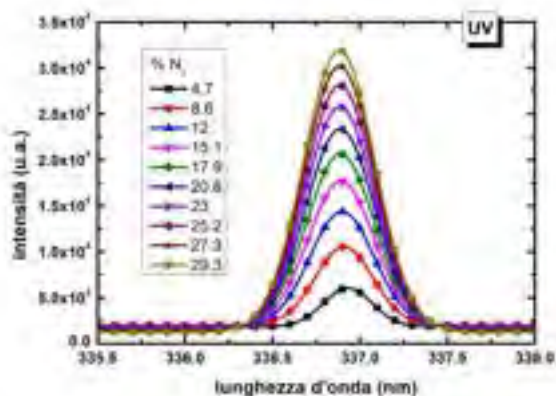
La correlazione dell'intensità della banda di emissione degli elementi che compongono la miscela, a diversi valori della pressione parziale dei singoli elementi è utile, almeno in prima approssimazione, a definire delle curve di calibrazione con cui poter stimare il valore del contenuto percentuale di uno degli elementi stessi misurando l'intensità della riga relativa.

La procedura, riprodotta in laboratorio, con cui avviene la misura è quanto più possibile vicina alle condizioni reali di esercizio. In particolare, in una miscela di gas composta da O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, due gas sono tenuti con un flusso costante ( $\phi_{gas}=10$  sccm) mentre il flusso del terzo gas viene variato fino ad un valore massimo di 10 sccm. In questo modo è possibile simulare un'alterazione non voluta della composizione relativa della miscela in ingresso. Il contenuto in percentuale dei gas è stato calcolato mediante la relazione (1) e facendo il rapporto tra la pressione parziale del gas che si sta variando e la pressione totale intesa come somma delle pressioni parziali.

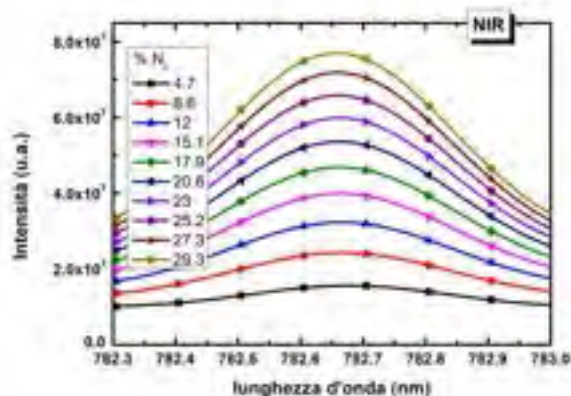
L'andamento dell'intensità delle righe di emissione di azoto e ossigeno al variare della percentuale di azoto contenuta nella miscela è riportata nella figura 6. In tale figura si possono

osservare le bande dell'azoto nella regione UV ( $\lambda_{N}^{uv} = 336.9 \text{ nm}$ ) e NIR ( $\lambda_{N}^{nir} = 782.7 \text{ nm}$ ) e quella dell'ossigeno nella regione NIR ( $\lambda_{O} = 777.2 \text{ nm}$ ) in funzione della percentuale di  $N_2$  contenuta nella miscela.

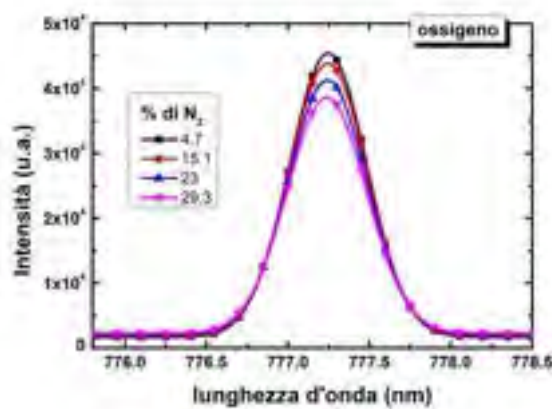
Dalle tre figure si vede che all'aumentare della percentuale relativa dell'azoto nella miscela, l'intensità della riga aumenta, sia osservando la riga nella regione UV (6a) e sia nella regione NIR (6b), mentre in corrispondenza, quella dell'ossigeno diminuisce (6c).



a



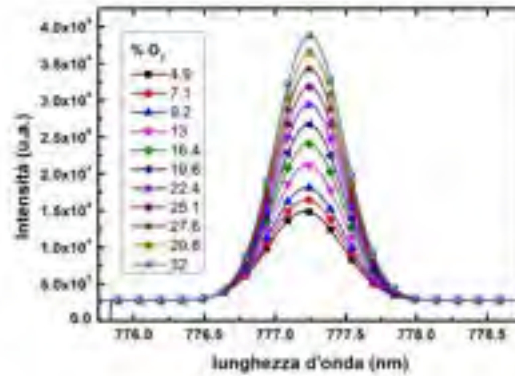
b



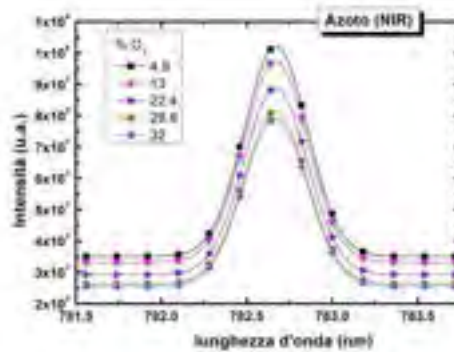
c

Figura 6 - Variazione delle bande in emissione ottica di azoto (a,b) , e ossigeno @in funzione della percentuale di  $N_2$  nella miscela del gas.

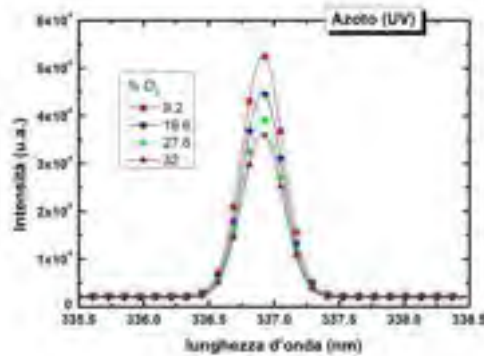
Un comportamento analogo si può osservare in figura 7, variando il contenuto di ossigeno della miscela. In questo caso l'intensità della riga dell'ossigeno (7a) aumenta all'aumentare del suo contenuto percentuale mentre quella delle righe dell'azoto diminuisce (7b e 7c).



a



b



c

Figura 7 - variazione dell'intensità delle righe di ossigeno (a) e azoto (b,c) in funzione del contenuto percentuale di  $O_2$  nella miscela di gas.

Nelle figure 8a e 8b, per chiarezza, sono riportati gli andamenti delle intensità delle righe dei gas che compongono la miscela,  $O_2$ ,  $N_2$  e  $CO_2$ , in funzione della variazione percentuale di  $N_2$  (a) e  $O_2$  (b). I valori sono stati normalizzati all'intensità corrispondente alla concentrazione iniziale di  $N_2$  e  $O_2$  nella miscela. Come si può vedere la variazione della riga del gas che viene variato, così come deve essere, è più accentuata rispetto a quelle degli altri gas.

A questo punto, dall'andamento dell'intensità delle righe di ossigeno e azoto, è possibile creare una curva di calibrazione con cui far corrispondere ad un valore misurato dell'intensità delle bande di ossigeno e di azoto il loro contenuto percentuale nella miscela del gas in esame.

Il gas, a composizione nota, che è stato utilizzato per verificare se la calibrazione dello strumento DOES fosse in grado di fornire dei valori attendibili, era l'aria.

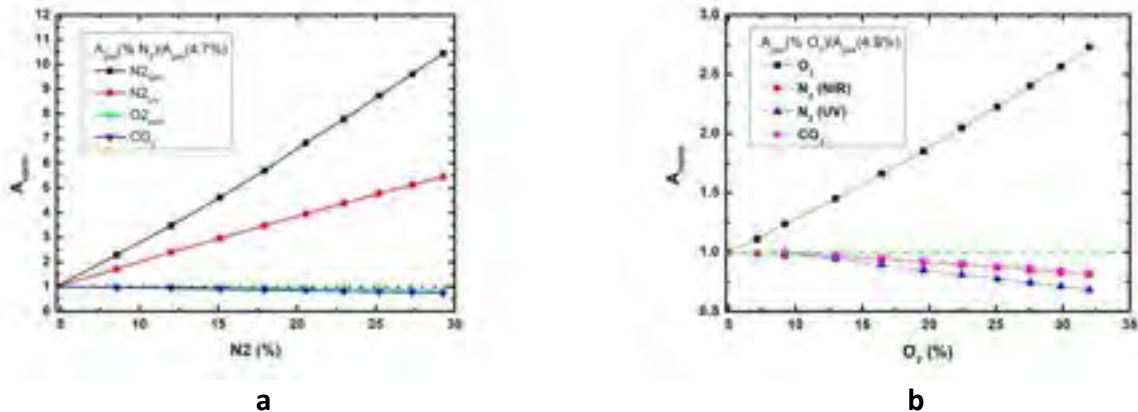


Figura 8 - **a**, andamento dell'intensità delle righe di una miscela composta da O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in funzione della percentuale di N<sub>2</sub>. Le intensità sono state normalizzate al valore della concentrazione iniziale. In **b** vengono riportate le curve analoghe variando però la percentuale di O<sub>2</sub>.

L'aria come noto, è un gas composto per la maggior parte da una miscela di azoto ed ossigeno (99%) e per la restante parte, in percentuali quasi trascurabili, da gas nobili e da altri gas. Si è proceduto quindi alla misura dello spettro emesso dall'aria, mettendo in comunicazione la camera da vuoto con l'ambiente di laboratorio.

Nella camera a plasma, la pressione iniziale era di  $P_{back}=6 \times 10^{-4}$   $\mu$ bar e considerando che la pressione a cui viene innescato il plasma immettendo i gas da analizzare è  $P_{work}= 50$   $\mu$ bar, si può osservare che tra la pressione residua in camera e quella di lavoro ci sono praticamente cinque ordini di grandezza e tale è da considerarsi il livello di impurezza introdotta dal sistema di misura nel gas immesso.

Quindi, immettendo direttamente nella camera l'aria di laboratorio, lo spettro di emissione misurato è quello di figura 9. Come già detto, lo spettrometro per la finestra spettrale da 590 a 640 nm al momento delle misure riportate in questo documento non era disponibile, ma è previsto che il completamento dello spettro sarà una delle attività del prossimo anno.



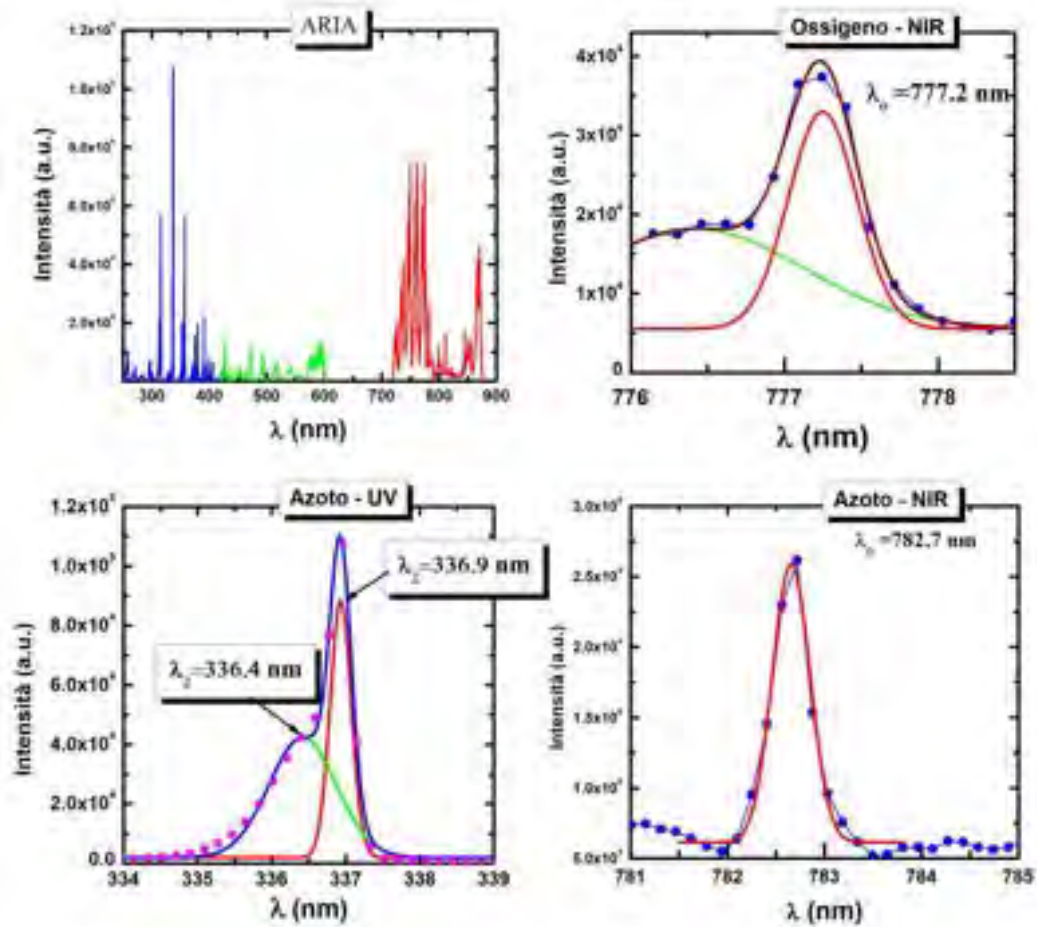


Figura 9, spettro dell'aria misurato con DOES.

Come si può vedere la riga dell'ossigeno e la riga dell'azoto nella regione UV dello spettro, sono la sovrapposizione di due righe adiacenti di cui una è più intensa dell'altra. Per risolvere lo spettro dell'ossigeno a 777.2 nm e quello dell'azoto nell'UV a 336.9 nm, è stato utilizzato un algoritmo con il quale sono state estratte le bande più intense e ne è stata calcolata l'area che è stata confrontata con le curve di calibrazione ricavate dalle figure 6, 7 ed 8.

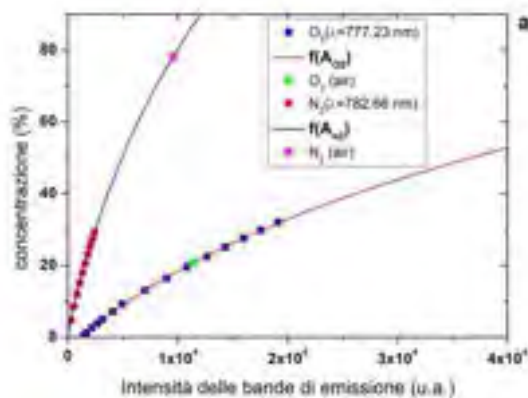


Figura 10. Curve di calibrazione di  $O_2$  e  $N_2$ .



In figura 10 vengono riportate le curve di calibrazione dell'O<sub>2</sub> e dell'N<sub>2</sub>. I simboli, quadrati per l'ossigeno e cerchi per l'azoto, rappresentano le misure sperimentali, mentre le linee rappresentano la regressione con una funzione arbitraria del tipo:

$$f(I_{N_2,O_2}) = a_{N_2,O_2} \cdot \ln(I_{N_2,O_2} + b_{N_2,O_2}) + c_{N_2,O_2} \quad (2)$$

Sempre in figura 10, sono riportati, sulle curve di calibrazione, i valori dell'area delle bande corrispondenti ai gas O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

La composizione dell'aria ad una data quota è ragionevolmente costante, almeno in termini di O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, indipendentemente dal luogo in cui ci si trova e la loro concentrazione è del 78% per N<sub>2</sub> e del 21% per O<sub>2</sub> [2].

Sostituendo il valore dell'area della riga di O<sub>2</sub> e di N<sub>2</sub> nell'equazione (2), si può avere una della concentrazione dei due gas misurata con lo strumento DOES, ovvero:

$$f_{UV}(I_{N_2}) = 79\%, \quad f_{NIR}(I_{N_2}) = 78\%, \quad f_{NIR}(I_{O_2}) = 21\%$$

Come si può osservare, i valori si discostano da quelli riportati in letteratura di circa 1%. Le misure sono ovviamente preliminari e necessitano di ulteriori verifiche, in particolare la stabilità nel tempo delle curve di calibrazione e il metodo di calcolo dell'intensità delle bande di emissione. Sarà inoltre necessario determinare una procedura standard per la calibrazione dello strumento e l'intervallo di tempo tra una calibrazione e l'altra.

## 4 Attività su ZECOMIX

Nella immagine della figura 2, è mostrato DOES durante i lavori per il collegamento all'impianto. L'obiettivo finale per le attività di questo anno era proprio quello di arrivare ad una configurazione dello strumento DOES per cui fosse possibile il collegamento a ZECOMIX.

In particolare si è realizzato un sistema di valvole on/off che attraverso dei tubi di acciaio, mettessero in collegamento lo strumento all'impianto. Una delle criticità della misura è la necessità che essa venga effettuata il più vicino possibile al punto di monitoraggio, in modo da evitare il ritardo che inevitabilmente si avrebbe nel caso il tubo di collegamento fosse maggiore di due-tre metri. Alcune misure preliminari sono state comunque effettuate e DOES risponde alle variazioni delle condizioni di combustione indotte dall'operatore rilevando la variazione nella concentrazione dei gas di scarico. Il risultato preliminare più interessante è che verrà completato nella prossima annualità, è l'aver osservato delle variazioni molto piccole della concentrazione di CO<sub>2</sub> prodotto in un impianto i cui prodotti di combustione hanno un valore molto piccolo di tale gas.

Nel prossimo anno, oltre a completare lo spettro di misura con l'acquisizione di un nuovo spettrometro, verrà effettuata una campagna di misura sui gas di scarico dell'impianto operante in diverse condizioni di combustione in modo da verificare la stabilità nel tempo in condizioni simili a quelle operative di DOES ed effettuare in laboratorio le necessarie modifiche.

## 5 Attività ulteriori per lo sviluppo di DOES

L'obiettivo principale relativo alle attività del 2017-2018 sarà quello di verificare il funzionamento di DOES, installato presso l'impianto ZECOMIX che opera in condizioni ambientali utili ad eseguire

dei test realistici. I test su ZECOMIX saranno intervallati da test in laboratorio in modo da verificare la stabilità nel tempo delle calibrazioni e individuare i tempi di manutenzione di DOES.

Si ricorda che lo spettro ottico di funzionamento dello strumento sarà da 250 nm a 900 nm, diviso in quattro diversi intervalli realizzati con altrettanti spettrometri (modello QEPRO realizzati e commercializzati dalla Ditta Ocean Optics). Tale suddivisione si rende necessaria per avere una velocità di acquisizione elevata, minore di un secondo, e una risoluzione spettrale altrettanto elevata, minore di un nanometro. Negli anni precedenti sono stati acquisiti tre di questi spettrometri, e nel prossimo anno di attività verrà acquisito l'ultimo in modo da completare al meglio lo spettro di misura.

Gli obiettivi intermedi saranno:

In laboratorio:

- a) Installazione dell'ultimo spettrometro, intervallo spettrale da 575 a 740 nm, e verifica di funzionamento dell'insieme degli spettrometri.
- b) Connessione di tutte le parti dello strumento ad un computer di tipo industriale che sovrintenderà il funzionamento di DOES e ne interpreterà gli spettri acquisiti.
- c) Misura degli spettri del plasma generato con miscele di gas a concentrazioni note. Tali misure verranno effettuate ad intervalli periodici in modo da verificare la stabilità nel tempo delle prestazioni di DOES. In particolare, la possibile "solarizzazione" delle fibre ottiche dovute alla componente UV del plasma, e stabilire quindi il numero di ore dopo le quali intervenire con la manutenzione.

Presso l'impianto ZECOMIX

- d) Campagna di misura per il monitoraggio continuo della variazione della concentrazione dei diversi gas, normalizzata al valore iniziale. Confronto delle misure con quelle effettuate in contemporanea dal Gas-cromatografo installato sull'impianto. La durata della campagna di misura dipenderà dal periodo di funzionamento e dalla disponibilità di ZECOMIX.
- e) Verifica della eventuale presenza di particolato nei gas e influenza sul plasma e sulle parti dello strumento.
- f) Definizione di un protocollo che preveda le parti da sostituire/manutenere e la periodicità con cui effettuare la manutenzione.

Per ottenere uno strumento che possa funzionare in modalità "stand alone", oltre all'upgrade dell'hardware necessario per operare permanentemente in ambienti esterni, sarà necessario collegare le varie parti attive di DOES ad un computer che oltre a leggere i vari parametri sarà anche in grado di inviare allo strumento dei comandi in modalità manuale/automatica. A tale scopo, gli elementi hardware che si intende utilizzare sono dei componenti della National Instruments che operano in ambiente LabView. Le attività del 2017-2018 saranno quindi propedeutiche alla automatizzazione dello strumento e sarà necessaria una stretta collaborazione con il personale del Laboratorio IPSE esperto in questo tipo di attività.

## 6 CONCLUSIONI

Le attività relative al presente documento e i risultati ottenuti, hanno dimostrato che la tecnica di spettroscopia ottica in emissione da plasma ha delle caratteristiche adatte all'impiego in impianti operanti in condizioni ambientali severe. La maggior parte degli obiettivi che ci si era prefissati sono stati raggiunti e le inerenti attività sperimentali hanno seguito due direttrici principali, una, in laboratorio, volta allo studio e alla conoscenza delle relazioni tra i parametri di funzionamento dello strumento DOES (Detection of Optical Emission Spectroscopy) necessari al sostentamento del plasma. Nell'altra direttrice, si è realizzata una versione pre-prototipale dello strumento e si è iniziato a pianificare il suo impiego su impianti reali.

Per quello che riguarda lo studio dei parametri di processo dello strumento, è stata studiata la relazione tra la pressione totale in camera e la stabilità e ripetibilità delle righe in emissione ottica relativa ai diversi elementi che componevano la miscela dei gas. Sono state definite le curve di calibrazione per i gas azoto e ossigeno variando in modo controllato il loro contenuto percentuale in una miscela di  $O_2$ ,  $N_2$  e  $CO_2$  e osservando l'andamento dell'intensità delle rispettive righe spettrali.

I valori della concentrazione di azoto e ossigeno nell'aria sono ovviamente noti e la misura dell'aria ha rappresentato un buon test per verificare se lo strumento DOES fornisse dei dati significativi utilizzando le curve di calibrazione definite in precedenza. I risultati sono stati soddisfacenti e la differenza tra il valore misurato e quello da letteratura è stato di circa l'1%.

Le attività inerenti alla realizzazione del pre-prototipo hanno portato all'assemblaggio dello strumento su di un carrello munito di ruote in modo da facilitarne la movimentazione. I componenti utilizzati sono stati interconnessi tra di loro seguendo il criterio per cui fosse possibile controllare e monitorare manualmente tutti i parametri di funzionamento dello strumento, ciò ha permesso di individuare i parametri critici che, nella versione automatizzata di DOES, dovranno essere osservati con maggiore attenzione.

Una parte delle attività di assemblaggio dello strumento ha riguardato anche la connessione tra DOES e l'impianto prova ZECOMIX. Tale impianto, in esercizio presso il CR Casaccia dell'ENEA, ha le dimensioni adatte su cui poter eseguire dei test significativi dello strumento. Tali campagne di misura saranno oggetto delle attività relative alla prossima annualità. In via preliminare, sono state eseguite delle misure sui prodotti di combustione di ZECOMIX e i risultati sono stati incoraggianti. Attualmente si sta individuando la soluzione ottimale per il punto di connessione tra strumento e impianto in modo da pianificare al meglio le campagne di misura.

## 7 Riferimenti bibliografici

- [1] – A.Roth, *Vacuum Technology*, chapter 2, North-Holland Publishing Company, New York, 1979.
- [2] - *Handbook Of Chemistry And Physics* 82nd. ed. (2002) CRC Press, chpt. 4, pp 20 and 21.