



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di combustione in regime MILD

Salvatore Scaglione e Danilo Zola

STUDIO DI SISTEMI OTTICI INNOVATIVI PER LA MISURA DELL'OSSIGENO NEI PRODOTTI DI COMBUSTIONE IN REGIME MILD

S. Scaglione, D. Zola (ENEA, DTE-PCU-IPSE)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte B2: Attività ENEA

Obiettivo c: Sviluppo di diagnostica per applicazioni in ossi-combustione: studio di sistemi ottici per la misura dell'ossigeno nei prodotti di combustione in regime MILD Monitoraggio e storage della CO₂

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI OTTENUTI	6
2.1 APPARATO SPERIMENTALE	6
2.2 PARAMETRI CRITICI DELLA SCARICA A BAGLIORE	7
2.3 MISURA DELLO SPETTRO DI EMISSIONE DELL'OSSIGENO	8
2.4 ANALISI DELLA RIGA A 777NM E DELLA BANDA A 759 NM IN FUNZIONE DI P E V_{BIAS}	12
2.5 SPETTRO DI EMISSIONE DELLA CO_2	13
2.6 SPETTRI DI MISCELE DI CO_2 E O_2	14
3 PROGETTAZIONE DI MASSIMA DELLO STRUMENTO PER CAMPAGNE DI MISURA	16
3.1 DESCRIZIONE DEL PROGETTO	16
4 CONCLUSIONI	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	18
6 BIBLIOGRAFIA	18

Sommario

Per la produzione di energia da fossili con sequestro dell'anidride carbonica si è dimostrata promettente l'utilizzo della tecnologia dell'ossicombustione in regime MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution). In impianti che utilizzano questa tecnologia, particolarmente critico è il caso del controllo e il monitoraggio dell'ossigeno molecolare perché i sensori attualmente utilizzati non possono operare a temperature maggiori di 700°C e a pressioni superiori ai 4 bar. La nostra ricerca si è quindi orientata allo sviluppo di sensori basati su caratteristiche completamente nuove o non ancora utilizzati nel settore della combustione. Il principio di funzionamento del sistema di monitoraggio che vogliamo investigare risiede nella possibilità di individuare univocamente la variazione dell'ossigeno all'interno di una miscela di gas quando questa è nello stato di quasi-plasma. Spillando all'uscita del combustore i gas prodotti e immettendoli in una camera da vuoto in cui viene innescato il plasma, si acquisisce lo spettro emesso. Con l'osservazione della variazione relativa nel tempo delle varie linee spettroscopiche delle specie presenti e soprattutto di quella relativa all'ossigeno atomico, si può, in principio, monitorare in tempo reale la variazione dell'ossigeno molecolare nei fumi.

In questo anno, la nostra attività ha riguardato principalmente la caratterizzazione spettroscopica di alcune specie gassose contenute nei fumi. Contemporaneamente all'attività sperimentale, si è condotta un'attività progettuale volta a determinare le specifiche per la realizzazione di una stazione di prova di dimensioni compatte. Tale sistema consentirà un più efficace studio sperimentale in laboratorio ed anche un utilizzo ex-situ per campagne di misura su impianti sperimentali.

1 Introduzione

Nel precedente rapporto [1], è stata proposta una tecnica di tipo spettroscopico per il monitoraggio dell'ossigeno nei fumi di post-combustione in impianti MILD. La tecnica di misura e i suoi principi fisico/chimici sono stati ivi trattati mentre qui di seguito, verranno riassunte le attività sperimentali e i risultati ottenuti in questo anno.

Il principio di funzionamento del sistema di monitoraggio, risiede nella possibilità di individuare univocamente la variazione dell'ossigeno all'interno di una miscela di gas, quando questa è nello stato di quasi-plasma¹. Per quasi plasma¹ s'intende uno stato della materia composto da elettroni, ioni e atomi neutri confinata in un volume avente carica spaziale totale nulla. In queste condizioni, gli atomi e le molecole, sia neutre che ionizzate, urtano tra di loro e con gli elettroni accelerati dal campo elettrico locale. Nel plasma, le particelle transiscono dallo stato fondamentale a uno stato eccitato emettendo un fotone in tempi che generalmente sono nell'ordine dei microsecondi. Le particelle possono quindi decadere nello stato fondamentale o in uno stato eccitato a più bassa energia. Nei processi di diseccitazione che avvengono nel plasma, i fotoni emessi hanno un'energia e una lunghezza d'onda λ che è caratteristica sia della specie chimica, sia dei due livelli energetici (iniziale e finale), coinvolti nella transizione. L'insieme dei fotoni emessi origina lo spettro della sostanza. Tale spettro può essere misurato mediante spettrometri compatti che utilizzano CCD come rivelatori. Il plasma viene generato in una camera a vuoto, per valori della pressione compresi tra 10^{-3} e 10 mbar, mediante due elettrodi collegati ad un generatore RF che ionizzando il gas innesca la scarica a bagliore [2]. Con questa tecnica sarà possibile eseguire in tempo reale l'analisi spettroscopica dei gas prodotti dalla combustione con i quali si genererà il plasma in una camera da vuoto. La variazione nel tempo dello spettro di emissione delle specie presenti e soprattutto di quella relativa all'ossigeno atomico, permetterà il monitoraggio on-line della concentrazione relativa dell'ossigeno molecolare nei fumi.

Per poter arrivare alla costruzione di uno strumento in grado di discriminare tale variazione, è stato necessario sia analizzare gli spettri delle singole molecole e sia quelli emessi da miscele di gas al variare della loro concentrazione relativa.

In questo anno, sono state inoltre determinate le specifiche tecniche per la realizzazione di una stazione di prova di dimensioni compatte per un più efficace studio sperimentale di laboratorio. Inoltre, il progetto di massima prevede l'interfacciamento della stazione di misura ad impianti sperimentali utilizzati per la ricerca sulla combustione. In tal modo, sarà possibile acquisire e analizzare gli spettri dei fumi, effettuare i test per la misura dell'efficienza della stazione di prova ed evidenziare le criticità che possano inficiarne lo sviluppo successivo.

I risultati che verranno illustrati nel seguito, riguarderanno in particolare le attività sperimentali condotte per caratterizzare lo spettro di emissione dei gas O_2 e CO_2 in funzione dei parametri di processo quali la pressione totale in camera, i flussi relativi dei gas e la potenza trasferita al plasma dal generatore RF. Inoltre, verranno discussi in dettaglio i risultati ottenuti per una miscela di CO_2 e O_2 al variare della concentrazione di O_2 nella miscela stessa.

Nell'ultima sezione verrà descritto il progetto della stazione di prova che verrà utilizzato sia in laboratorio che ex-situ per campagne di misura su piattaforme sperimentali.

¹ Si parla di quasi plasma per distinguerlo dal plasma che in certi ambiti scientifici indica i plasmi ad alta temperatura (milioni di gradi) tipici ad esempio dei sistemi per la fusione nucleare. Nel nostro caso i plasmi hanno temperature al più di qualche migliaio di gradi

2 Attività svolte e risultati ottenuti

La spettroscopia ottica di emissione (OES) da plasma² (P-OES) è una tecnica utilizzata da decine di anni per lo studio dell'emissione dei corpi celesti in astrofisica, nel controllo dei processi di produzione in microelettronica ed è anche alla base di alcuni strumenti utilizzati per l'analisi spettrochimica. [2] [3] [4] [5] In quest'ultimo caso, l'analisi viene effettuata facendo erodere da un plasma di argon la sostanza da analizzare. Gli elementi che compongono la sostanza emettono uno spettro caratteristico che consente di determinarne la composizione [5]. Inoltre, vi è anche un ampio settore della ricerca sulla combustione che utilizza la OES per analizzare le specie (atomi, molecole, radicali) e le reazioni che avvengono all'interno della fiamma. [6]

Per quanto a noi noto e nonostante siano numerosi i campi di applicazione della P-OES, tale tecnica non risulta essere ancora utilizzata estensivamente per l'analisi dei fumi prodotti nella combustione in impianti industriali. Attualmente, tra le tecniche spettroscopiche più diffuse per lo studio delle reazioni in combustione citiamo le tecniche basate sulla "Laser-Induced Spectroscopy" (LIS) [7]. Quella più affine al nostro approccio è la "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy" (LIBS), nella quale, il laser dissocia in atomi le molecole che si formano a valle della combustione e ne rivela spettroscopicamente le concentrazioni [8].

Generalmente, la maggior parte della letteratura scientifica sull'argomento, riporta le caratterizzazioni spettroscopiche dei plasmi in termini di posizione relativa delle righe di emissione per le diverse specie [9]. Nel nostro caso è anche importante misurare l'intensità relativa delle righe delle singole specie in funzione della concentrazione sostanze presenti nella miscela gassosa.

Per tale motivi, abbiamo eseguito la caratterizzazione spettroscopica di alcuni dei gas presenti nei fumi, attività che quest'anno ha riguardato l'ossigeno e l'anidride carbonica e miscele di questi. Tale attività proseguirà il prossimo anno con altre specie gassose che sono prodotte nella combustione.

Per l'indicizzazione dei picchi atomici abbiamo utilizzato il database del NIST³ [10] che contiene i dati relativi agli spettri di tutti gli atomi di nostro interesse. Ben più complicato è il reperimento di dati riguardanti lo spettro delle molecole nella finestra spettrale UV-VIS NIR e il riferimento principale è stato il libro di R. W. B. Pearse e A. G. Gaydon [9]. E' ben noto che i dati spettroscopici più affidabili sulle bande molecolari sono quelli relativi alle transizioni roto-vibrazionali nella finestra spettrale del medio infrarosso. Per l'indicizzazione delle bande in tale finestra spettrale è molto utile il database HITRAN [11]. Purtroppo le bande di assorbimento dei gas sono poco intense nel VIS-NIR e addirittura la CO₂ è trasparente in tale finestra. Al contrario, i plasmi di CO₂, l'O₂, N₂ emettono un'intensa radiazione il cui colore è caratteristico del gas. Quindi spesso gli spettri di assorbimento riportati in letteratura o nei database [9] sul web non sono utili per indicizzare le transizioni tra bande molecolari che avvengono nel plasma ed è quindi necessaria eseguire una propria attività sperimentale sia con singole specie gassose sia con miscele di queste al variare dei parametri fisici, quali pressione, potenza RF etc.

2.1 Apparato sperimentale

Nel disegno in Figura 1 è illustrata la stazione di prova allestita nella camera pulita (classe 100) dei laboratori dell'Unità IPSE della Casaccia. La stazione è costituita dall'impianto RF Sputtering, denominato LS500, di cui viene utilizzata la camera da vuoto e il sistema a Radio Frequenza per l'innesco del plasma. Nella camera è affacciata una fibra ottica collegata ad uno spettrometro Ocean Optics, modello Maya 2000 pro che permette di acquisire gli spettri nell'intervallo da 200nm a 1100 nm. La pressione in camera viene regolata mediante una valvola posta all'ingresso della pompa turbomolecolare. La miscela di gas viene immessa nella camera da vuoto mediante un sistema di flussimetri MKS che è in grado di controllare i singoli flussi ma non le concentrazioni relative. A tale proposito si è proceduto all'acquisto di un sistema automatico MKS che variando il flusso totale è in grado di mantenere costante la pressione assoluta

² Nella letteratura scientifica nota come "plasma optical emission spectroscopy" (P-OES) oppure con "glow discharge spectrometry" (GDS) o semplicemente come "plasma spectrometry" (PS).

³ National Institute of Standard and Technology.

misurata mediante una testa di misura capacitiva. Allo stesso tempo mantiene costante il rapporto relativo tra i gas.

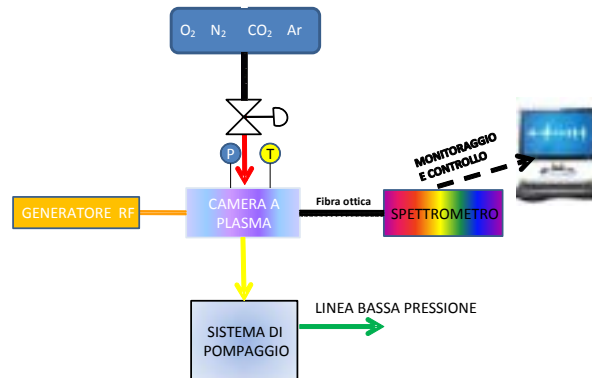


Figura 1 Schema della stazione di prova RF-LS500 per il monitoraggio della variazione di O₂ in plasma.

2.2 Parametri critici della scarica a bagliore

La stabilità della scarica all'interno della camera da vuoto è fondamentale per osservare in modo affidabile la variazione dell'intensità delle righe di emissione dei vari gas. Una parte delle attività è stata quindi dedicata allo studio dei parametri che influenzano il plasma come per esempio, la pressione in camera da vuoto, la sua composizione in termini di pressione relativa delle miscele dei gas, la potenza trasmessa dal generatore a radio frequenza e il valore della tensione che si forma su uno degli elettrodi.

Nella Figura 2 è illustrato il principio di funzionamento di un sistema RF sputtering nella quale sono indicati i principali processi fisici che avvengono mentre il plasma è "acceso". Il generatore a radio frequenza (13.56 MHz) è connesso ad uno dei due elettrodi (generalmente quello superiore) mediante un accoppiamento di tipo capacitivo e la potenza trasferita viene massimizzata con un adattatore di rete. Il secondo elettrodo è connesso a terra. Una volta innescato il plasma, i processi fisici che avvengono in esso sono legati alla natura ed al tipo di gas presente nella camera. In prima approssimazione e per l'uso che se ne intende fare in questa specifica attività, l'emissione spettrale delle molecole (O₂, CO₂, N₂ e H₂O) e delle specie presenti per la loro frammentazione (O, CO, N e H) sia nel loro stato neutro e sia ionizzato, è ciò che viene correlato con i diversi parametri di processo. Mentre il controllo della pressione e la potenza trasferita al plasma sono facilmente controllabili, la tensione che si forma sul catodo, (dovuta ad un processo indiretto che dipende dalla differenza di cammino libero medio tra gli elettroni e gli atomi/molecole presenti nel plasma), è di più difficile controllo.

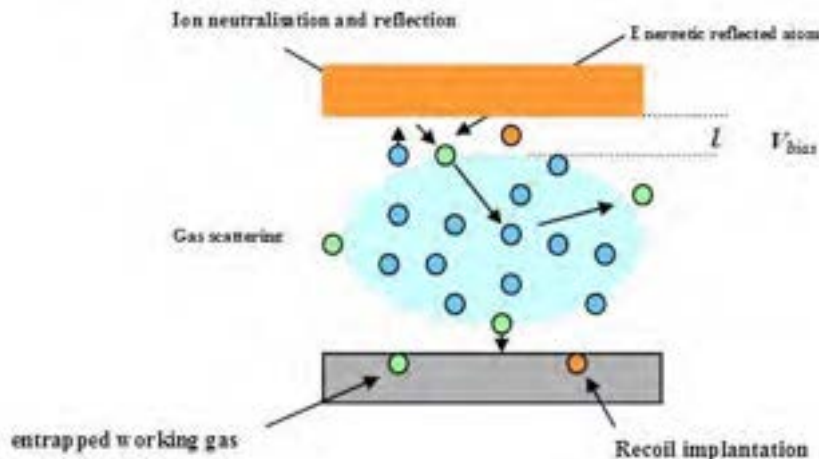


Figura 2 Rappresentazione dei processi fisici all'interno del plasma RF.

E' necessario quindi correlare la variazione della intensità dello spettro di emissione e/o la variazione relativa delle righe delle specie atomiche presenti nel plasma con i parametri definiti precedentemente. Se viene innescato un plasma in una camera da vuoto in cui viene immesso solo O_2 , nella regione VIS-NIR lo spettro di emissione presenterà una tripletto di righe centrate a $\lambda_1 = 777.2$ nm corrispondente all'ossigeno atomico e due bande parzialmente sovrapposte centrate intorno a 759 nm corrispondenti alla quantità di ossigeno molecolare presente nel plasma. Per mostrare la variazione dell'intensità delle bande con i parametri di processo, nelle Figura 3a-3b viene riportato il comportamento della loro intensità in funzione della potenza trasferita e in Figura 3c-3d, della pressione dell' O_2 e della tensione V_b .

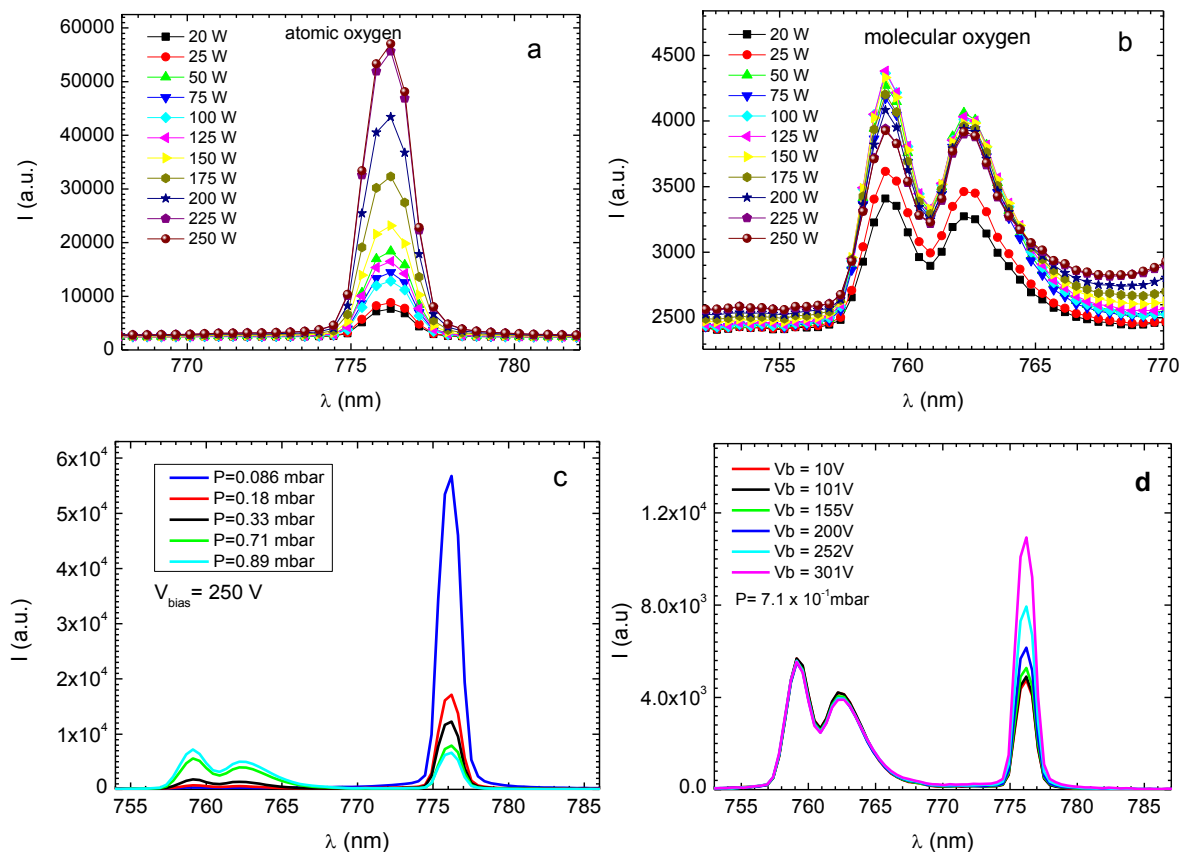
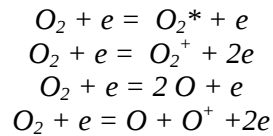


Figura 3 Intensità del tripletto spettrale a 777 nm (a) e della banda molecolare a 759nm (b) in funzione della potenza RF. Intensità del tripletto a 777 nm e della banda a 759 nm in funzione della pressione in camera (c) e della tensione di bias (d).

Il significato fisico dei comportamenti delle bande in funzione dei parametri di processo verranno spiegati nei prossimi paragrafi, però l'informazione immediata che è possibile trarre dalle figure è che il sistema di controllo dei parametri di processo sarà parte integrante della camera da vuoto che è stata progettata e che costituirà il pre-prototipo dello strumento finale da ingegnerizzare.

2.3 Misura dello spettro di emissione dell'ossigeno

Nello spettro di emissione ottenuto in presenza del solo ossigeno, appariranno le bande relative all'ossigeno molecolare sia neutro che ionizzato, e le righe relative all'ossigeno atomico sia nello stato neutro che ionizzato dovute alla dissociazione dell' O_2 . Infatti, gli elettroni contenuti nel plasma urtando le molecole di O_2 , provocano la transizione ad un stato eccitato e/o la ionizzazione e/o la dissociazione in O ed O^+ secondo le reazioni:



Nel caso in cui gli urti tra le particelle del gas generano ossigeno atomico negli stati eccitati $3p^3P$ o $3p^5P$ allora vi è emissione rispettivamente a 844.6 nm e 777.2 nm. Infatti, (vedi Figura 4) gli stati $3p^3P$ e $3p^5P$ decadono negli stati eccitati intermedi $3s^3S_1^0$ e $3s^5S_2^0$ e da questi, mediante un'altra transizione, ritornano nello stato fondamentale $2p^3P$ con emissione a 130.5 nm per la transizione $3s^3S_1^0 \rightarrow 2p^3P$ e 135.8 nm per la transizione da $3s^5S_2^0 \rightarrow 2p^3P$. Queste due ultime transizioni sono rivelabili solo mediante tecniche spettrofotometriche in vuoto.

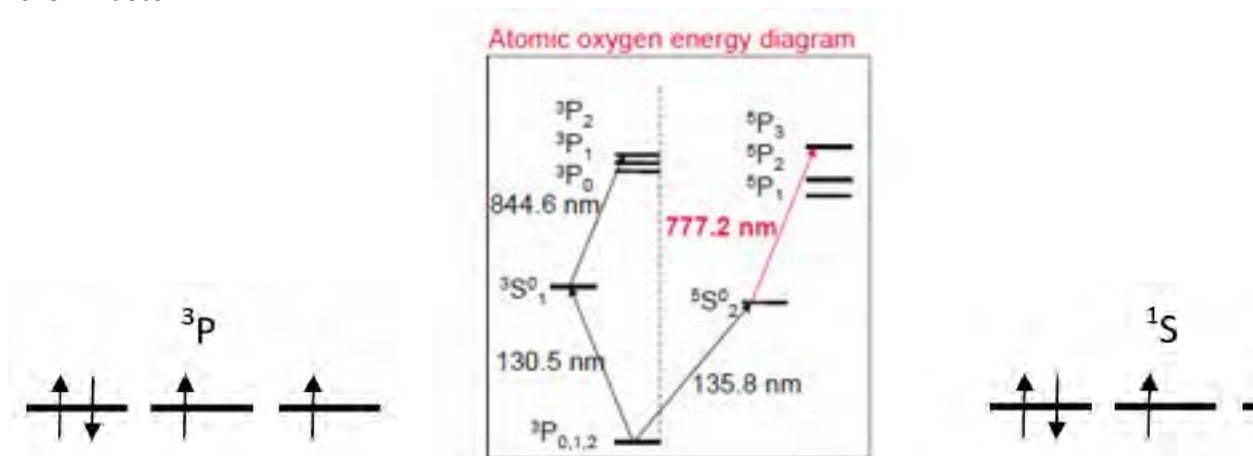


Figura 4 Configurazione elettronica dell'ossigeno atomico nello stato fondamentale (a sinistra) e schema dei livelli energetici che danno luogo alle righe spettrali (777.2 nm e 844.6 nm) nell'ossigeno atomico (a destra).

In Figura 5, è riportato lo spettro dell'ossigeno misurato ad una pressione pari a $P=0.086$ mbar e una tensione $V_{bias} = 250$ V. Nella stessa figura, sono indicate con le linee blu le posizioni delle righe spettrali relative alle transizioni tra stati eccitati atomici del O neutro, mentre le linee rosse corrispondono alle righe di analoghe transizioni in O^+ . La posizione delle linee è stata ricavata dal database presente online sul sito del NIST⁴ [10]. Le righe relative all' O^+ sono più numerose di quelle dell'O neutro ma molto meno intense e difficilmente si possono discriminare nei nostri spettri. In Figura 5, sono anche indicate con rettangoli di color grigio chiaro, alcune delle bande dell'ossigeno molecolare e nella Tabella 1 [11], sono tabulate quelle più intense nel VIS-NIR. Nello spettro sono presenti anche le bande relative alla molecola ionizzata O_2^+ e in Tabella 2 sono riportate le bande più intense in emissione.

Nello spettro di Figura 5 si riconosce immediatamente le due righe associate alla transizioni atomiche discusse⁵, mentre sembrano assenti le bande che sono associate alla transizione molecolare $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ dell'ossigeno a 759 nm.

⁴ NIST : National Institute of Standards and Technology

⁵ Occorre chiarire per il proseguo che le righe spettrali dell'ossigeno atomico neutro relative alla transizione $3p^3P_2 \rightarrow 3s^3S_1^0$ sono in realtà un pentupletto centrato a 844.6 mentre la transizione $3p^5P_3 \rightarrow 3s^5S_2^0$ dà origine al tripletto centrato a 777.2 nm. La risoluzione del nostro spettrometro non consente di risolvere le singole righe dei multipletto e per tale motivo osserviamo un'unica riga per ciascun multipletto in oggetto

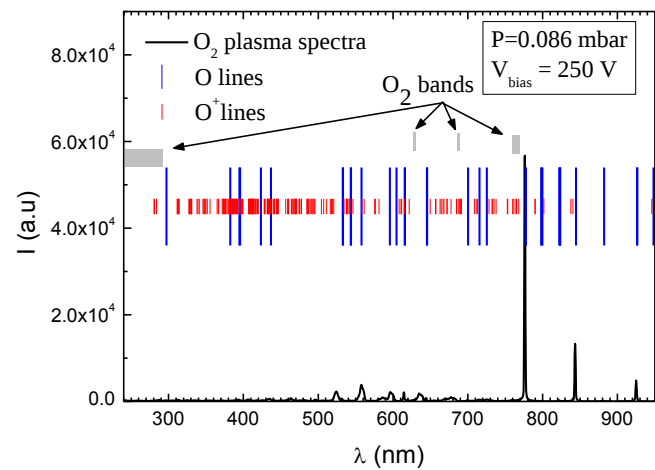


Figura 5 Spettro di un plasma di ossigeno acquisito per P=0.086 mbar e con $V_{bias} = 250$ V.

Tabella 1 Bande di emissione di O₂ più intense (10 è l'intensità massima).
 Per la scala dell'intensità riferirsi al libro di Pearse e Gaydon [11]

$\lambda(\text{nm})$	v'	v''	I
$b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$			
768.4	1	1	7
759.4	0	0	10
$A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_u^-$			
402.1	0	18	7
391.4	1	18	8
384.1	0	17	8
367.1	0	16	9
351.7	0	15	10
337.0	0	14	10
323.2	0	13	9
310.4	0	12	8
298.4	0	11	8

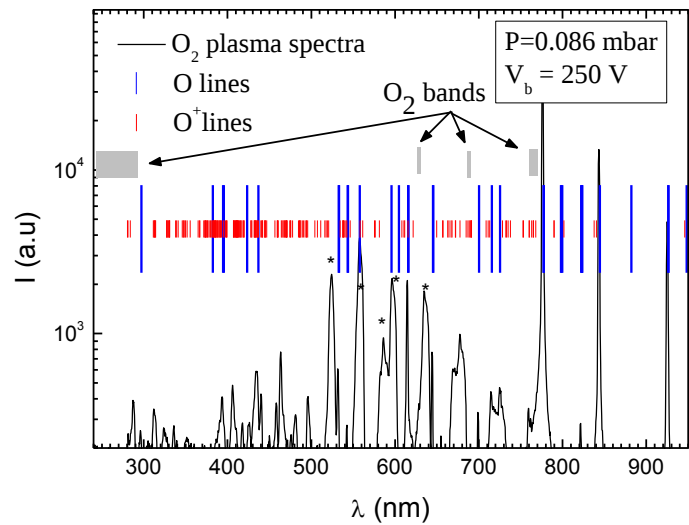


Figura 6 Stesso spettro della Figura 5 in cui le intensità sono in scala logaritmica.

Analizzando lo spettro in scala logaritmica, si è in grado di discriminare altre emissioni meno intense. In particolare, si osservano altre righe a diversa lunghezza d'onda associabili ad altre transizioni dell'ossigeno atomico e a transizione vibrazionali che in molti casi possono essere attribuite a O_2^+ e sono indicate in figura con un asterisco. Quindi, dall'analisi dello spettro misurato a bassa pressione cioè a P dell'ordine di 10^{-2} mbar e per potenze RF nell'ordine di 10^2 W, si evince che vengono favorite in questo regime le reazioni di dissociazione dell' O_2 e la sua ionizzazione.

Tabella 2 Bande di emissione di O_2^+ più intense (10 è l'intensità massima).
Per la scala dell'intensità riferirsi al libro di Pearse e Gaydon [11]

$\lambda(\text{nm})$	v'	v''	I
$^4\Sigma_g^- \rightarrow ^4\Pi_u$			
641.8	0	1	10
635.1	1	2	10
602.6	0	0	10
597.3	1	1	10
592.6	2	2	9
588.3	3	3	8
563.2	1	0	10
559.7	2	1	10
529.6	2	0	9
527.5	3	1	10
525.1	5	3	10
524.1	6	4	8
523.4	9	7	5

Alla pressione di 0.89 mbar, un ordine di grandezza maggiore del regime discusso prima e per lo stesso valore della V_{bias} , si osserva nello spettro riportato in scala lineare in Figura 7-a e in scala logaritmica Figura 7-b, una diminuzione dell'intensità delle righe di O e quelle relative a O_2^+ di quasi un ordine di grandezza. Allo stesso tempo emerge un segnale molto intenso associato alla transizione molecolare $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ dell' O_2 a 759nm. A queste pressioni, nel plasma sono favorite le reazioni di ricombinazione e gli urti elastici del tipo $O_2 + e \rightarrow O_2^+ + e$, rispetto alle reazioni di dissociazione e ionizzazione.

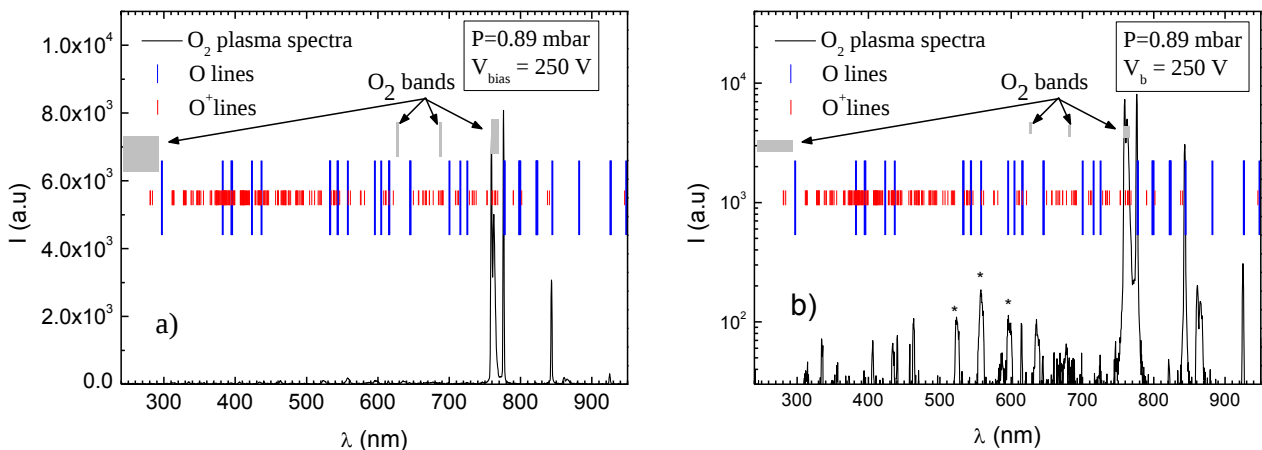


Figura 7 Spettro di un plasma di O_2 a $P = 0.89$ mbar e $V_{\text{bias}} = 250$ V con intensità dei picchi in scala lineare (a) e logaritmica (b).

2.4 Analisi della riga a 777nm e della banda a 759 nm in funzione di P e V_{bias}

Alla luce dei dati discussi nella sezione precedente, è stato analizzato l'andamento relativo delle due fasi (O e O₂) in funzione di V_{bias} al variare della pressione in camera calcolando l'area sottesa dal picco a 777nm per la fase atomica e l'area della banda a 759 nm per la molecola. I dati in funzione di V_{bias} misurati per pressioni nell'intervallo da 0.086 mbar a 0.98 mbar, sono rappresentati in Figura 7-a per O e in Figura 7-b per O₂. Come mostrato, l'area sottesa dal picco a 777 nm aumenta al crescere della tensione di V_{bias} , mentre l'intensità della banda a 759nm praticamente non cambia all'aumentare della tensione ai capi degli elettrodi. Da questi dati si può concludere che l'ossigeno atomico è più facilmente rivelabile utilizzando alti valori di V_{bias} , mentre ciò è influente per aumentare il segnale spettroscopico dell'ossigeno molecolare.

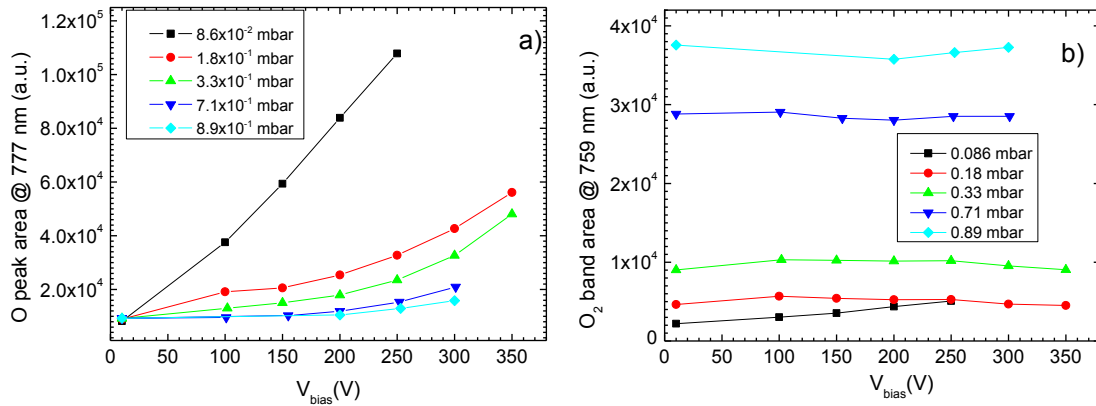


Figura 8 Area del picco dell'ossigeno atomico a 777 nm (a) e della banda dell'ossigeno molecolare centrata a 759nm (b), in funzione di V_{bias} e per differenti valori della pressione.

Nella Figura 9-a e Figura 9-b, sono riportate le aree dei picchi a 777 nm e 759 nm in funzione della pressione. Le curve relative alle due specie hanno un andamento opposto all'aumentare della pressione totale. L'intensità emessa dalla transizione tra i livelli molecolari $b^1\Sigma_g^+(v=0) \rightarrow ^3X\Sigma_g^-$ aumenta al crescere della pressione totale, viceversa la transizione tra i livelli atomici $3p^5P_3 \rightarrow 3s^5S^o_2$ diventa meno intensa. In conclusione, il segnale indicativo della presenza dell'ossigeno atomico può essere modulato agendo sia sulla pressione del plasma sia con la tensione di bias (o la potenza RF). Al contrario la molecola di O₂ è molto più facilmente rivelabile a pressioni dell'ordine di 0.3-1 mbar ma non si migliora il rapporto segnale/fondo aumentando V_{bias} .

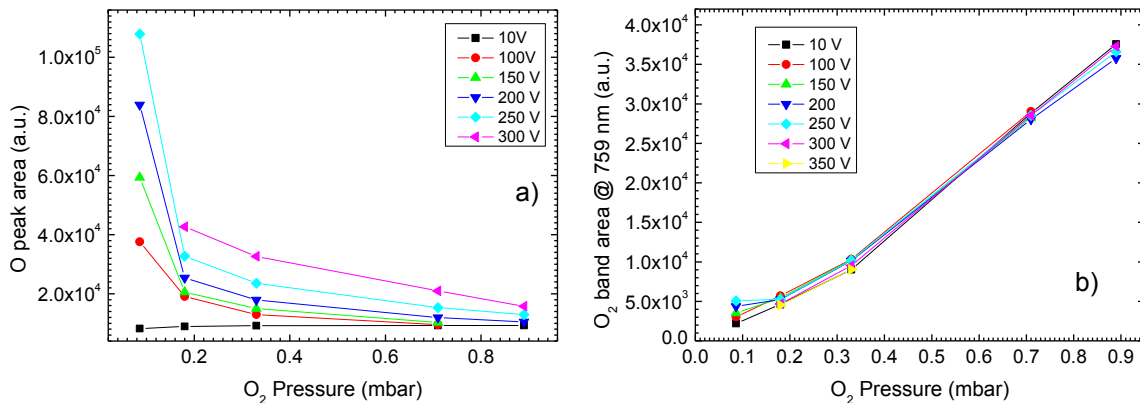
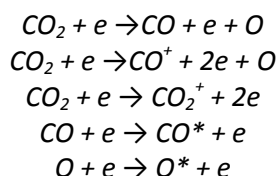


Figura 9 Area del picco dell'ossigeno atomico a 777 nm (a) e della banda dell'ossigeno molecolare centrata a 759nm (b), in funzione della pressione di O₂ e per differenti valori del V_{bias} .

2.5 Spettro di emissione della CO₂

Il gas più abbondante prodotto nella combustione dei combustibili fossili è certamente la CO₂ e per tale motivo abbiamo misurato lo spettro di emissione di tale specie al variare della pressione e della potenza RF applicata.

Nel plasma di CO₂ avvengono delle reazioni di dissociazione e ionizzazione oltre che urti elastici che eccitano la molecola e i suoi prodotti in stati che poi decadono con l'emissione di fotoni nel UV-VIS-NIR. Le principali reazioni sono:



Tali reazioni portano all'osservazione delle righe spettrali relative a transizioni vibrazionali della molecola CO e delle righe spettrali relative all'ossigeno atomico discusse nella sezione precedente. Nella regione visibile dello spettro, sono particolarmente intense le righe della serie Ångström, alcune delle quali sono riportate nella Tabella 3.

Tabella 3 Transizioni vibrazionali più intense della Serie Ångström del CO [11] .

CO(B ¹ Σ ⁺ → A ¹ Π)		
λ(nm)	v' → v''	Intensità
412.3	1 → 0	7
439.3	1 → 1	8
451.0	0 → 0	10
483.5	0 → 1	10
519.8	0 → 2	10
561.0	0 → 3	10
608.0	0 → 4	9
662.0	0 → 5	7

Gli spettri di emissione di un plasma di CO₂ per differenti valori del V_{bias} e con pressioni in camera di 0.34 mbar e 0.045 mbar sono mostrati in Figura 10. Negli spettri acquisiti ad alta pressione, Figura 10-a, sono ben visibili tutte le righe della serie Ångström del CO relative ai livelli vibrazionali 0 → n con n = 0,1,2,3,4,5. Allo stesso tempo compaiono nettamente i picchi relativi alle transizioni nell'ossigeno atomico a 777 nm e 844nm. Nella stessa figura, è anche indicata la riga relativa alla transizione dell'ossigeno atomico 4S⁰ → 3P⁵ a 925 nm. Con gli asterischi sono indicati dei picchi che non si è riusciti ad identificare e che risultano comunque intensi. Si osserva inoltre, nel visibile (380-780), la presenza di uno spettro continuo soggiacente i picchi la cui presenza spiega il colore bianco del plasma di CO₂.

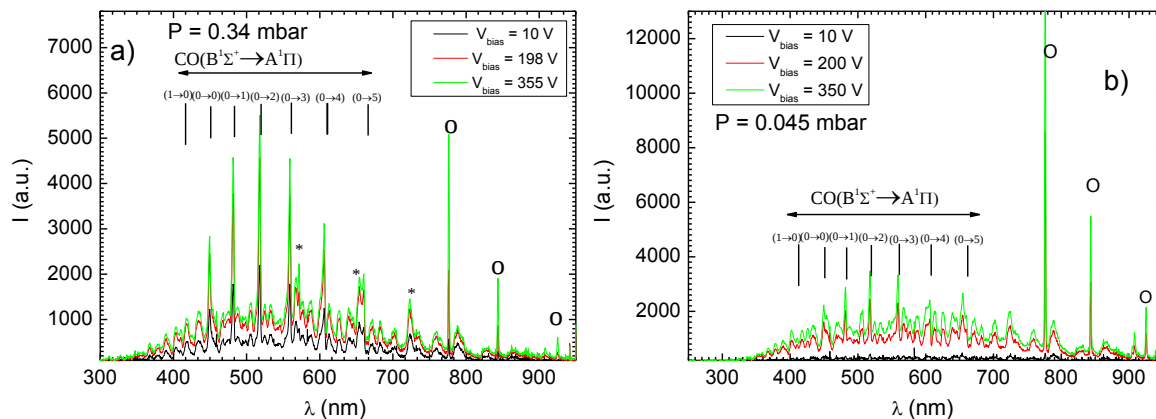


Figura 10 Spettri di emissione di un plasma di CO₂ misurato per P=0.34 mbar (a) e P= 0.045 mbar per differenti tensioni di bias.

Diminuendo la pressione in camera, vedi figura Figura 10-b, le transizioni vibrazionali della CO si attenuano, mentre diventano più intense le righe dell'ossigeno atomico. Ciò significa che continuano a persistere le reazioni di dissociazione della CO₂ ma solo l'ossigeno atomico viene emette con maggiore intensità nella regione VIS-NIR.

2.6 Spettri di miscele di CO₂ e O₂

Poiché la CO₂ è la specie più abbondante nei fumi, sono state eseguite una serie di prove sperimentali in cui si è analizzato lo spettro di emissione di miscele di CO₂ e O₂. In tali prove, varia il rapporto tra i flussi dei due gas, mantenendo costante sia il flusso totale che la pressione in camera.

Nei plasmi in cui vi è una miscela di CO₂ e O₂, l'emissione a 777nm non è direttamente collegata alla sola concentrazione di O₂ in quanto a tale riga contribuisce anche l'ossigeno atomico prodotto dalla dissociazione di CO₂ in CO e O. Nella Figura 11 è riportato lo spettro nel caso in cui l'emissione sia dovuta al flusso di CO₂ (curva blu) nella quale è evidenziato il picco a 519.8 nm che appartiene alla serie Angstrom della molecola CO. Nello stesso spettro, la dissociazione della CO₂ è anche confermata dalla presenza del picco a 777nm.

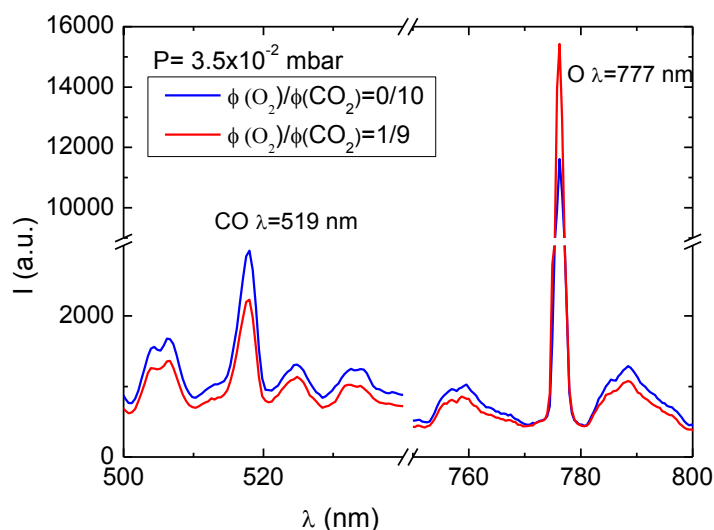


Figura 11 Spettri di emissione della CO₂ pura e della miscela di CO₂ e O₂ con O₂ al 10%.

Nella stessa figura è riportato lo spettro (curva rossa) di una miscela di CO₂ e O₂ al 10%. La presenza di molecole di O₂ nella miscela ha determinato una diminuzione dell'altezza del picco associato alla CO e un contemporaneo aumento del picco dell'ossigeno atomico. Questo andamento, per varie miscele è riassunto nella Figura 12 a - b dove sono riportate le curve relative all'area del picco a 777 nm e del picco a 519 nm al variare di V_{bias} . Le curve sono rappresentative di diverse miscele O₂/CO₂ ed in particolare nelle nostre misure il rapporto tra i flussi $\Phi(O_2)/\Phi(CO_2)$ varia da 0/10 a 1/9. La scelta di questo valore massimo per il contenuto d'ossigeno della miscela è motivata dal fatto che vogliamo verificare la sensibilità di tale metodo spettroscopico nel rilevare basse concentrazioni di ossigeno.

I grafici dei dati in Figura 12 mostrano un aumento dell'intensità del segnale a 777nm correlato all'aumento del flusso di O₂. Allo stesso modo, il picco della transizione a 519 nm associato alla CO₂ diminuisce.

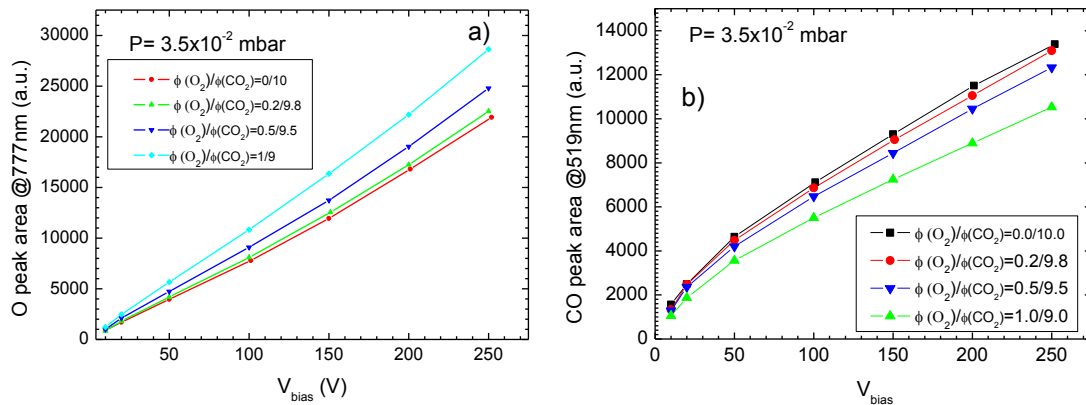


Figura 12 a) Integrale dell'area sottesa al picco a 777 nm in funzione di V_{bias} per miscele di CO₂/O₂; b) Rapporto tra le aree sottese dai picchi misurati a 777nm e 519 nm in funzione di V_{bias} per CO₂ pura e per una miscela di CO₂ e O₂ al 10%.

Il grafico del rapporto $I(777)/I(519)$ delle aree dei picchi a 777nm e 519 nm in funzione di V_{bias} per le diverse miscele è riportato in Figura 13-a. In particolare, si osserva che tale rapporto cresce all'aumentare del V_{bias} e le curve relative alle differenti miscele sono ben separate. Sorprendente è l'andamento a V_{bias} costante riportato in Figura 13-b, in cui si osserva l'esistenza di una relazione lineare tra il rapporto $I(777)/I(519)$ e la percentuale del flusso di ossigeno molecolare nella miscela. Tale relazione può quindi essere utilizzata per misurare la variazione relativa dell'ossigeno monitorando nel tempo tale rapporto.

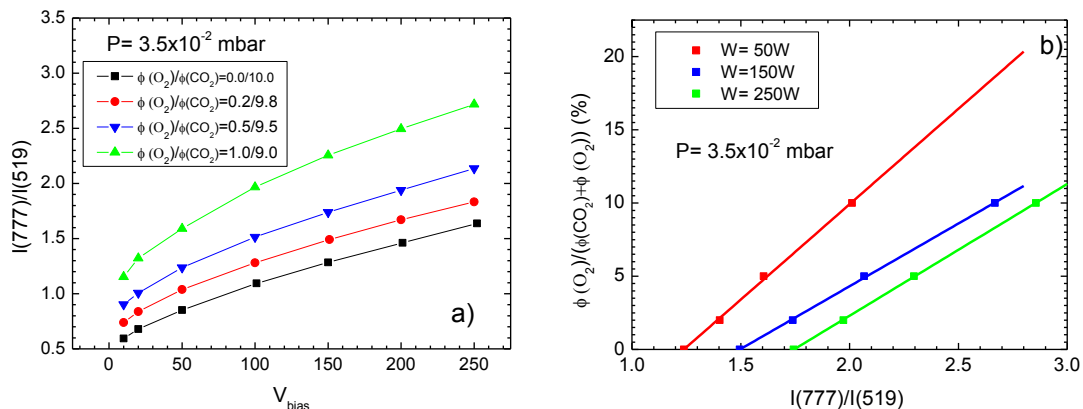


Figura 13 a) Rapporto $I(777)/I(519)$ in funzione di V_{bias} per differenti miscele di CO₂ e O₂ . b) Percentuale relativa del flusso di ossigeno in funzione del rapporto $I(777)/I(519)$.

Il presente metodo si può applicare facilmente a miscele di CO₂ e O₂ ma deve essere ulteriormente sviluppato nel caso in cui nella miscela gassosa di partenza vi sia presente anche CO. In quel caso occorre discriminare la CO dovuta alla dissociazione della CO₂ da quella nativa.

3 Progettazione di massima dello strumento per campagne di misura

3.1 Descrizione del progetto

Dai risultati illustrati sopra e dall'analisi dei parametri di funzionamento della stazione di prova RF-LS500, si è arrivati alla definizione delle caratteristiche che dovrà avere la versione compatta della stazione di prova. I disegni in Figura 14 mostrano lo strumento che verrà realizzato nei prossimi mesi e che sarà in grado di essere trasportato ed installato in impianti sperimentali per i test preliminari.

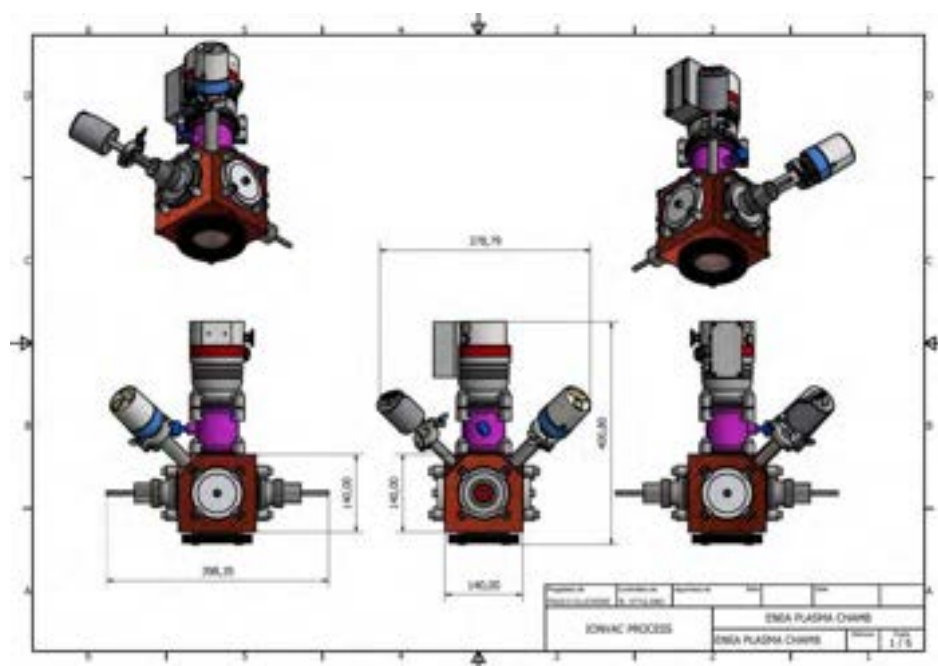


Figura 14 Disegni dello strumento per l'analisi spettrale dei gas di combustione.

Il sistema è composto essenzialmente da una camera cubica di 140 mm di lato, in cui viene praticato il vuoto mediante un sistema di pompaggio composto da una turbomolecolare ed una rotativa. Il gas da analizzare viene immesso nella camera mediante un sistema (in fase di acquisizione) in grado di controllare e mantenere costante la pressione assoluta e, nel caso di miscele, controllare i flussi dei singoli gas e le loro percentuali relative. La finestra di osservazione del plasma è posta su una delle facce del cubo in modo tale da consentire una osservazione completa della regione in cui è confinato il plasma. Un generatore a Radio Frequenza (potenza massima 300 W) genererà il plasma che verrà confinato con l'inserimento di magneti permanenti in posizione trasversale e dei quali sarà possibile variane la posizione. L'ottimizzazione del confinamento magnetico sarà necessaria per massimizzare la brillantezza ed evitare fenomeni di contaminazione dovuta all'erosione delle pareti per il fenomeno dello "sputtering" da bombardamento ionico.

Per quanto riguarda la pressione e la percentuale relativa dei gas immessi nella camera di processo, il controllo verrà effettuato mediante un sistema "Mass Flow Controller" modello 647C, realizzato e commercializzato dalla Società MKS. Il sistema è in grado di controllare fino a otto diversi gas mantenendo costante la pressione assoluta ed il rapporto relativo dei flussi dei gas. In Figura 15 è mostrato lo schema di lavoro del sistema MKS 647C in una configurazione del tutto simile a quella che verrà utilizzata per la camera di Figura 14.

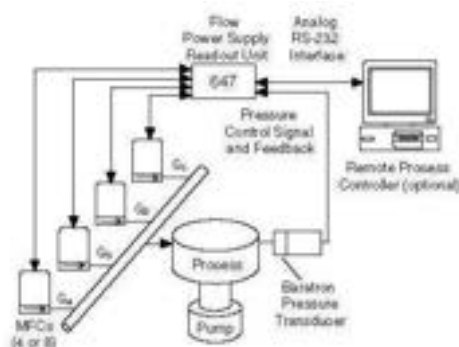


Figura 15 Schema del sistema di controllo dei gas.

Per quanto riguarda la misura della intensità delle righe rappresentative delle varie specie presenti nel plasma, verrà utilizzato uno spettrometro a stato solido realizzato dalla Ocean Optics, modello QE65-PRO-350, che ha una velocità di risposta estremamente elevata ed una risposta nel tempo estremamente stabile grazie al controllo in temperatura del rivelatore.

4 Conclusioni

Abbiamo misurato a diverse pressioni, l'emissione delle linee spettroscopiche associate all'ossigeno considerando miscele di gas rappresentative dei gas emessi dal combustore. Nella miscela di gas in cui vi sia CO_2 e O_2 , l'emissione dell'ossigeno atomico può essere rivelata e correlata alla variazione della concentrazione di O_2 nella miscela.

L'insieme delle prove di laboratorio effettuate hanno concorso a definire il progetto della stazione di prova che si intende utilizzare per completare le prove di laboratorio su miscele diverse e per effettuare dei test su piattaforme sperimentali per lo studio della combustione.

5 Abbreviazioni ed acronimi

MILD	Moderate or Intense Low-oxygen Dilution
ENEA	Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development
NIR	Near InfraRed
OES	Optical Emission Spectroscopy
RF	RadioFrequency
VIS	Visible radiation or light
UV	UltraViolet radiation or light

6 Bibliografia

- [1] S. Scaglione e D. Zola, «Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di combustione in regime MILD,» 2014.
- [2] U. Fantz, "Basic of plasma spectroscopy," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, p. S137, 2006.
- [3] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, New York: McGraw-Hill, 1964.
- [4] W. Lochte-Holtgreven, *Plasma diagnostics*, Amsterdam: North Holland, 1968.
- [5] M. R. Winchester e R. Payling, «Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review,» *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 59, pp. 607-666, 2004.
- [6] K. Kohse-Hoinghaus e J. Jeffries, *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor and Francis, 2002.
- [7] A. c. Eckbreth, «Laser diagnostics for combustion temperature and species,» 1988.
- [8] V. Sturm e R. Noll, «Laser-induced breakdown spectroscopy of gas mixtures of air, CO₂, N₂ and C₃H₈ for simultaneous C,H,O and N measurement,» *Applied Optics*, vol. 42, n. 30, p. 6221, 2003.
- [9] R. W. B. Pearse e A. G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, London: Chapman & Hall LTD, 1965.
- [10] NIST, «NIST Atomic Spectra Database Lines,» [Online]. Available: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [11] HITRAN, «HITRAN online,» [Online]. Available: <http://hitran.org/>.