



## Ricerca di Sistema elettrico

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

Salvatore Scaglione, Danilo Zola

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

Salvatore Scaglione, Danilo Zola (ENEA)

Settembre 2015

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte B2: Attività ENEA

Attività: Sviluppo di diagnostica avanzata per applicazioni in ossi-combustione e monitoraggio CO<sub>2</sub>

Obiettivo: Monitoraggio dell'ossigeno in fumi di ossi-combustione: studio di sistemi ottici per la misura dell'ossigeno nei prodotti di ossi-combustione

Responsabile del Progetto: Dott. Franca Rita Picchia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 METODOLOGIA E PROBLEMI METODOLOGICI.....	6
3 REALIZZAZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE.....	10
4 ATTIVITÀ SPERIMENTALI SVOLTE.....	12
4.1 SPETTRI DI O <sub>2</sub> .....	12
4.2 SPETTRO DI CO.....	13
4.3 SPETTRO DI CO <sub>2</sub> .....	14
4.4 SPETTRI DI MISCELE DI CO <sub>2</sub> E O <sub>2</sub> E CURVE DI CALIBRAZIONE.....	16
4.5 SPETTRO TERNARIO CO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> : ANALISI QUALITATIVA.....	19
4.6 SPETTRO DI H <sub>2</sub> O.....	21
4.7 SPETTRO DI N <sub>2</sub> .....	22
4.8 SPETTRO DI UNA MISCELA H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> .....	23
5 CRITERI INDIVIDUATI PER LA PROGETTAZIONE DI D.O.S.E. ....	24
6 CONCLUSIONI.....	25
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	25
8 BIBLIOGRAFIA.....	26

## 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 un apparato diagnostico basato sulla spettroscopia ottica di emissione, con caratteristiche completamente nuove e non ancora utilizzato 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 rapporto alle altre specie presenti nei gas.

L'attività descritta nel presente documento è il proseguo di attività già svolte nelle annualità 2013 e 2014 e riportate nei documenti pubblicati RdS/PAR2013/300 RdS/PAR2014/247 [1] [2]. In questo annualità, la nostra attività ha riguardato:

- 1) la misura e l'analisi di spettri di miscele di gas, continuando così l'attività relativa alla caratterizzazione spettroscopica delle specie gassose che sono presenti nei gas di combustione;
- 2) la realizzazione dell'apparato diagnostico secondo il progetto indicato nel report RdS/PAR2014/247;
- 3) in via preliminare, l'analisi dei parametri di progetto per la realizzazione di un sistema preprototipale denominato D.O.S.E. (**D**etection of **O**xygen by **S**pectroscopic **E**mission) che possa essere interfacciato ad impianti sperimentali presenti nel centro di Ricerca ENEA di Casaccia , Roma.

## 1 Introduzione

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 plasma nel quale coesistono molecole, atomi, ioni ed elettroni liberi in uno stato (quarto stato della materia), che è elettricamente neutro. 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 [3]. 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 transendo dallo stato fondamentale a uno degli stati eccitati possibili. Le particelle possono quindi decadere nello stato fondamentale o in uno stato eccitato a più bassa energia emettendo un fotone. Nei processi di diseccitazione che avvengono nel plasma, i fotoni emessi hanno un'energia e una lunghezza d'onda  $\lambda$  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. Gli spettri di emissioni di tutte le sostanze considerate, ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ), emettono intensamente nell'intervallo spettrale che va dai 250 nm a 1000 nm. Tali spettri di emissione possono quindi essere acquisiti mediante spettrometri compatti che utilizzano CCD come rivelatori. La presenza sul mercato di spettrometri a CCD sempre più compatti (20 cm X 10 cm), sensibili (efficienza quantistica vicina al 90%) e veloci (tempi di acquisizione nell'ordine dei millisecondi), rende possibile la progettazione e la realizzazione di apparati diagnostici portatili.

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 di combustione. Lo scopo della nostra attività di ricerca è quella di realizzare un apparato sperimentale che consenta di misurare la variazione relativa dell'ossigeno molecolare nei fumi di postcombustione di impianti che operano in regime MILD. Inoltre resta ancora aperta la possibilità che si arrivi a stimare la concentrazione relativa dell'ossigeno molecolare nella gas di scarico.

In questo documento verranno descritte le attività svolte durante il PAR 2015 e di seguito riassunte.

- La metodologia e i problemi metodologici relativi alla misura della concentrazione dell'ossigeno mediante il metodo spettroscopico proposto.
- La descrizione dell'apparato sperimentale realizzato in questa annualità. Al momento in cui scriviamo, l'apparato non è ancora completo ma è pienamente operativo grazie all'utilizzo di strumentazione presa da altri impianti in uso nel nostro laboratorio. Nel corso dei prossimi due anni si prevede di completare l'apparato e renderlo completamente trasportabile per essere interfacciato ad impianti che correntemente vengono utilizzati per lo studio della combustione.
- La descrizione e l'analisi di spettri delle singole molecole che compongono i gas combustibili. Sono stati descritti gli spettri della  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ . Inoltre, è stata analizzata la miscela binaria costituita da  $CO_2 + O_2$ , la miscela ternaria  $CO_2 + CO + O_2$  e la miscela multicomponente  $CO_2$  (32%) +  $H_2O$ (53%) +  $O_2$ (8%) +  $N_2$ (7%) composta seguendo i risultati dell'analisi fumi condotta nell'ambito del progetto "Integrazione della tecnologia MILD in sistemi innovativi di combustione a basso impatto ambientale" del bando Efficienza Energetica di Industria 2015, sull'impianto ISOTHERM di Gioia del Colle (BA), realizzato da Sofinter S.p.A. Nel caso della miscela  $CO_2 + O_2$  è stata condotta un'analisi quantitativa determinando le curve di calibrazione per la determinazione della concentrazione dell'ossigeno nella miscela. Per le altre miscele viene solo riportata un'analisi qualitativa e prevediamo di fornire le curve di calibrazione nella successiva annualità
- Alla luce dei risultati descritti in questa relazione, il documento si concluderà fornendo alcuni elementi relativi alla progettazione di un algoritmo che gestisca operativamente lo strumento D.O.S.E. (Detection of Oxygen by Spectroscopic Emission) con cui indichiamo il preprototipo dello strumento che stiamo sviluppando.

## 2 Metodologia e problemi metodologici

La spettroscopia atomica e molecolare è utilizzata da più di un secolo per determinare ed identificare le sostanze basandosi sulla presenza di picchi o bande di emissione o assorbimento a determinate lunghezze d'onda che sono caratteristiche della sostanza in esame. Tutta la fisica atomica e molecolare si basa su tali misure spettroscopiche perché la misura della lunghezza d'onda dove tali picchi/bande sono posizionati, può essere effettuata con estrema precisione [4], [5]. Nel nostro caso però, non solo dobbiamo identificare le sostanze presenti nella miscela di gas combustibili, ma utilizzare l'intensità di emissione delle righe e bande spettrali per determinare la percentuale di ossigeno o la sua variazione percentuale nella miscela.

La spettroscopia ottica di emissione da plasma è utilizzata in chimica analitica per l'analisi di composti solidi e liquidi. Il plasma è generalmente generato con del gas Argon e serve ad erodere il campione. Gli elementi presenti nel campione da analizzare finiscono nel plasma ed emettono otticamente venendo così rivelati grazie alle loro emissioni caratteristiche. Questo metodo è estremamente efficace nel determinare la presenza di impurezze [6].

Per l'analisi online della concentrazione di specie gassose, è stata sviluppata una tecnica actinometrica utilizzata nel settore della microelettronica per il controllo di processo durante deposizioni o erosione di film sottili. Questa tecnica permette di misurare la concentrazione relative di specie che per dissociazione si formano nel plasma [7]. Ad esempio, nei plasmi di ossigeno, questa tecnica serve a determinare la concentrazione dell'ossigeno atomico che si forma per dissociazione di  $O_2$ . Nell'actinometria si usa un gas tracciante (solitamente Ar), di concentrazione nota e l'emissione del tracciante viene rapportata all'emissione dell'ossigeno atomico. Il rapporto delle intensità delle emissioni di due righe caratteristiche (per Ar 750 nm e 777 nm per O) permette di determinare la variazione della concentrazione relativa dell'ossigeno atomico nel plasma. Con analisi più complicate, volte a determinare la distribuzione dell'energia degli elettroni nel plasma, è possibile stimare la concentrazione assoluta di O [8]. Allo stato attuale della nostra ricerca non vogliamo implementare questa metodologia per la stima dell'ossigeno presente nei gas combustibili non escludendo che nel proseguo della ricerca questo metodo venga considerato, alla luce dei risultati delle campagne di misure che verranno effettuate.

L'obiettivo della analisi quantitativa degli spettri è stabilire una relazione tra le intensità delle linee (quelle scelte come più opportune) e la concentrazione dell'elemento nella miscela. Per illustrare la metodologia seguita in questa sperimentazione illustriamo in maniera semplice la relazione che c'è tra intensità delle linee spettroscopiche e la concentrazione della sostanza nel plasma.

I plasmi che si attivano mediante scarica (DC o RF), sono plasmi che non si trovano in equilibrio termodinamico. Questo perché gli atomi, gli ioni e gli elettroni si trovano ad energia differenti. Nonostante ciò, si cerca di applicare concetti e quantità fisiche che sono derivate dal considerare la condizione di equilibrio termodinamico fin quando almeno, queste continuano a funzionare e nei limiti di approssimazioni accettabili. Nei plasmi RF, gli elettroni, la cui massa è migliaia di volte inferiore a quella degli ioni, si comportano come un gas ideale descritto dalla distribuzione di Maxwell Boltzmann. Per tale motivo, l'energia cinetica media degli elettroni si può riferire ad una temperatura chiamata temperatura degli elettroni ( $T_e$ ) che non è temperatura del gas all'interno della camera a vuoto, ma esprime solamente l'energia cinetica media degli elettroni nel plasma. Ricordando la relazione tra energia cinetica e temperatura desunta dalla teoria cinetica dei gas si ha:

$$\frac{3}{2} k_B T_e = \frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle$$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann,  $m_e$  è la massa dell'elettrone e  $\langle v_e^2 \rangle$  è la sua velocità quadratica media.

L'altro parametro di grande importanza per la caratterizzazione del plasma è la densità degli elettroni  $n_e$ , che determina il numero di collisioni che danno origine ai processi di eccitazione, che porteranno alla comparsa delle linee spettroscopiche durante la successiva diseccitazione radiativa. La densità  $n_e$  ovviamente, aumenta all'aumentare della pressione e della tensione di bias tra gli elettrodi; nel primo caso,

perché aumenta il numero di specie che si ionizzano, nel secondo caso perché vi è un maggiore confinamento degli elettroni nella zona in cui vi è la scarica.

Allo stesso tempo,  $T_e$  è una funzione che dipende dalla pressione, dalle dimensioni della camera in cui avviene la scarica e dai gas che compongono il plasma.  $T_e$  diminuisce all'aumentare della pressione perché aumentano il numero di collisioni nel plasma e diminuisce quindi l'energia cinetica media degli elettroni. Quando  $T_e$  si avvicina alla temperatura del gas siamo in condizione di plasmii all'equilibrio. La composizione dei gas nella camera influenza  $T_e$  perché la probabilità di urti anelastici tra elettroni e gas dipende dal tipo di specie che lo compongono. In tal senso, gioca un ruolo fondamentale il potenziale di ionizzazione delle specie presenti nel plasma. In una miscela,  $T_e$  aumenta se la concentrazione ( $C$ ) del gas con più alto potenziale di ionizzazione ( $V$ ) aumenta nel plasma.

Cosa determina l'intensità della linea/banda spettroscopica? A monte vi è chiaramente un processo di eccitazione dell'atomo da uno stato ad un altro a più alta energia con conseguente diseccitazione con emissione di fotoni. Gli atomi, gli ioni o le molecole del plasma possono eccitarsi se assorbono un'energia maggiore o uguale a quella necessaria per passare allo stato eccitato. Questa energia può essere fornita:

- dagli elettroni o da altri ioni o atomi o molecole mediante urti;
- dall'assorbimento di fotoni
- o urti del secondo tipo in cui un atomo/molecola in uno stato eccitato trasferisce la sua energia ad un'altra specie.

Nel plasma il processo principale che porta allo stato eccitato è quello dovuto agli urti tra elettroni e specie gassose. Per la grande differenza di massa tra elettroni e gli atomi o le molecole presenti nel plasma, il trasferimento di energia può avvenire solo attraverso urti anelastici. Questi urti sono una piccola frazione di tutti gli urti, (che sono soprattutto elastici), che avvengono tra elettrone e specie gassose nel plasma. Il numero di collisioni utili è determinato dalla sezione d'urto ( $Q$ ) del processo. Se ipotizziamo che solo questo tipo di urti domini il processo di eccitazione, allora l'intensità  $I$  della linea spettroscopica, relativa ad una particolare processo radiativo tra due livelli energetici (stato finale  $f \rightarrow$  stato iniziale  $i$ ), è data da:

$$I_{f,i} = K_{f,i} \Delta N_f(n_e) h \nu \quad (1)$$

dove  $h$  è la costante di Planck,  $\nu$  è la frequenza ( $h\nu$  è l'energia del singolo fotone)  $\Delta N_f$  è il numero di eventi che portano gli atomi/molecole nello stato eccitato  $f$  che darà luogo a quel processo radiativo (emissione di fotone con passaggio dallo stato eccitato a quello a più bassa energia), con una probabilità di transizione data dal coefficiente  $K_{f,i}$ .

Se non vi sono processi di diseccitazione multipla, cioè se l'eccitazione e la diseccitazione non si realizzino anche attraverso transizioni tra livelli di energia intermedia tra lo stato iniziale, (che possiamo considerare lo stato fondamentale della specie), e finale si ha che [9]:

$$\Delta N_f(n_e) = n_e N_i \int_{V_{f,i}}^{\infty} Q_{f,i}(V) F(V) \sqrt{V} dV \quad (2)$$

dove  $N_i$  è la concentrazione di atomi/molecole nello stato  $i$ ,  $Q_{f,i}$  è la sezione d'urto del processo anelastico,  $F(V)$  è la distribuzione di energia degli elettroni che viene considerata del tipo Maxwell Boltzmann anche se deviazioni da questa distribuzione sono possibili in plasmii non all'equilibrio.  $V_{f,i}$  è l'energia soglia per il processo di eccitazione dallo stato  $i$  allo stato  $f$ .

La relazione (1) può essere riscritta introducendo la funzione  $f(T_e)$  che è una funzione monotona crescente della temperatura degli elettroni e si ha:

$$I_{f,i} = K f(T_e) n_e N_i \quad (3)$$

dove  $K$  è una costante di proporzionalità. Con questa relazione, l'intensità delle linee spettrali dipende dai parametri caratteristici del plasma,  $T_e$ ,  $n_e$  oltre che dal numero iniziale di atomi/molecole non eccitati  $N_i$ .

Per introdurre il metodo utilizzato per effettuare l'analisi quantitativa dei gas nell'apparato che stiamo sviluppando, consideriamo dapprima, per semplicità, miscele binarie nelle quali vi sia una componente maggioritaria denominata A con potenziale di ionizzazione  $V_A$  e una componente minoritaria B con potenziale di ionizzazione  $V_B$  [9]. Nel caso in cui  $V_B > V_A$ , basse concentrazioni di B in A non cambiano la densità degli elettroni  $n_e$ , né la loro temperatura cinetica  $T_e$ . Infatti, l'aumento o la diminuzione della concentrazione di B non fa aumentare significativamente né la densità di elettroni a causa del più alto valore di  $V_B$  né la temperatura  $T_e$  visto che è sperimentalmente dimostrato che  $T_e$  diminuisce nel caso si abbia una sostanza facilmente ionizzabile. La spiegazione di questo fenomeno si può riassumere notando

che specie più facilmente ionizzabili riducono la popolazione di atomi o molecole nello stato neutro che partecipano agli urti anelastici con gli elettroni.

Se quindi siamo nel regime in cui  $V_B > V_A$ , l'intensità di due linee spettrali di A e B opportunamente selezionate sono direttamente proporzionali al numero delle singole specie  $N_A$  e  $N_B$  secondo la (3):

$$I_A = a N_A \quad (4a)$$

$$I_B = b N_B \quad (4b)$$

Se consideriamo il rapporto delle intensità, abbiamo una relazione del tipo:

$$I_B/I_A = c N_B/N_A = c C_B/C_A \quad (5)$$

dove  $C_A$  e  $C_B$  sono rispettivamente le concentrazioni delle componenti A e B della miscela.

Nel caso in cui  $V_B < V_A$ , allora la variazione di concentrazione di  $V_B$  ha effetto in primo luogo sulla temperatura degli elettroni. Poiché le intensità misurate dipendono dalla temperatura degli elettroni, le relazioni in (4a) e (4b) si modificano come:

$$I_A = a(N_B) N_A \quad (6a)$$

$$I_B = b(N_B) N_B \quad (6b)$$

$a$  e  $b$  ora sono funzioni del numero di specie B (quella con più basso potenziale di eccitazione), nella miscela.

Se consideriamo il rapporto delle intensità abbiamo in questo caso:

$$I_B/I_A = c(N_B) N_B/N_A = c(N_B) C_B/C_A \quad (7)$$

Per  $V_B < V_A$ , il rapporto tra le intensità non avrà un andamento lineare e sarà una funzione crescente della concentrazione della componente minoritaria della miscela. Per piccole variazioni della concentrazioni di B in A, si può comunque avere un andamento che può essere rappresentato in forma approssimata da un andamento lineare.

In questo modello approssimato abbiamo considerato gli effetti sulle intensità delle linee spettroscopiche degli urti anelastici tra elettrone e specie gassose nel plasma. I rapporti tra le intensità in miscele binarie si discosteranno dall'andamento lineare se diventeranno non trascurabili altri processi d'urto o fenomeni di riassorbimento. Comunque sia, ci si aspetta che il rapporto tra le intensità delle specie, sia una funzione monotona crescente del rapporto tra le concentrazioni. Questo consente che venga determinata la curva di calibrazione dello strumento attraverso la misura del rapporto tra le intensità di due linee spettroscopiche associate alle due specie presenti nella miscela, per rapporti di concentrazione noti.

Dopo aver analizzato il comportamento atteso per una miscela binaria, discutiamo quanto può accadere in una miscela a multicomponenti come quella all'uscita del combustore. A prima vista, l'analisi di una miscela con molte componenti può sembrare estremamente complicata, perché ciascuna delle componenti cambiando nella miscela, può modificare i parametri del plasma rappresentati da  $T_e$  e  $n_e$ . Inoltre, avendo miscele di molecole, queste danno luogo a reazioni di dissociazione e ricombinazione che possono inficiare il metodo di analisi.

Nel nostro caso, vi sono tre vie possibili per l'analisi del gas, tenendo conto del tipo di gas che dobbiamo analizzare. Dall'analisi sui gas di post combustione dell'impianto ISOTHERM di Gioia del Colle (BA), condotta nell'ambito del progetto "Integrazione della tecnologia MILD in sistemi innovativi di combustione a basso impatto ambientale" del bando Efficienza Energetica di Industria 2015, si deduce che (marcia luglio 2009), la composizione è 51% H<sub>2</sub>O, 33% CO<sub>2</sub>, 9% O<sub>2</sub>, 7% N<sub>2</sub>, 0.7% SO<sub>2</sub>. La percentuale rimanente contiene NO, HCl, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HF ma costituiscono il rimanente 0.3% che trascurandolo non inficia l'analisi spettroscopica.

Considerando quindi miscele gassose di tale tipo, abbiamo tre metodi possibili:

1. Investigare la possibilità di considerare per la nostra analisi i gas combustibili come una miscela binaria in cui O<sub>2</sub> è la componente minoritaria B e tutto il resto rappresenta la componente maggioritaria A.
2. Miscelare i gas combustibili con un gas che ha un alto potenziale di eccitazione rispetto alla miscela considerata (ad esempio He), tale che ciascuna molecola componente la miscela abbia un potenziale di eccitazione inferiore. In questo modo in teoria si potrebbe determinare la percentuale relativa di ogni componente nei fumi relativamente alla percentuale nota di He nel plasma.

3. Considerare la miscela tal quale e costruire un insieme minimo di curve di calibrazione che conducano ad una determinazione univoca della variazione dell'ossigeno, relativamente a tutte le componenti note del gas di post-combustione.

In questo anno, abbiamo seguito questa terza metodologia e solamente l'esperienza sul campo potrà validare questo metodo o al contrario suggerire di esplorare le alternative.

Concludiamo la sezione chiarendo alcuni aspetti della metodologia utilizzata per preparare le miscele e i parametri utilizzati per effettuare le misure. Alla luce di quanto scritto fino ad ora, per un'analisi quantitativa occorre mantenere quanto più possibile costanti  $T_e$  e  $n_e$ . Inoltre, alle intensità misurate deve corrispondere la conoscenza della concentrazione delle specie. Per tale motivi, le misure devono essere effettuate mantenendo in camera sia la pressione totale costante  $P_T$  sia la tensione di bias  $V_b$  costante. Queste due grandezze fisiche ci consentono di controllare macroscopicamente  $T_e$  e  $n_e$  nel plasma. Come già osservato,  $T_e$  dipende dalla pressione, mentre  $n_e$  oltre che da  $P_T$ , dipende dal potenziale del catodo. Lo scorso anno, avevamo considerato configurazioni in cui veniva variato il flusso. Com'è noto il flusso conta la variazione del numero delle particelle nel tempo. La pressione totale può essere controllata attraverso dei misuratori capacitivi garantendo che in camera sia mantenuta la pressione costante anche se viene cambiato il flusso o cambia la velocità di pompaggio. In questo modo, con buona approssimazione, possiamo dire che istante per istante nella camera vi è lo stesso numero di particelle. Questa assunzione funziona perfettamente nel caso in cui si consideri una sola specie gassosa. Ovvero, variando il flusso e cambiando la velocità di pompaggio mediante una valvola trottle, lo spettro acquisito non cambia. Lo spettro dipende dalla pressione e non dal flusso. Inoltre come visto lo scorso anno, l'intensità delle linee spettrali aumenta all'aumentare di  $V_b$  perché aumenta la densità degli elettroni nel plasma.

Nel caso in cui vi siano immesse miscele di gas, è necessario conoscere la concentrazione di ogni specie componente, ovvero, si deve determinare la pressione parziale di ogni gas che flussa nella camera. Poiché possiamo controllare solo il flusso di ciascun gas, dobbiamo tramite calibrazione preliminare risalire alla pressione parziale di ogni gas nella miscela dal flusso che preventivamente selezioniamo.

Questo è verificato nel limite di validità delle seguenti relazioni:

$$\Phi(M) = K(M, P) P \quad (8)$$

Dove  $\Phi$  è il flusso,  $P$  è la pressione in camera e  $K$  è la conduttanza misurata in sccm/ $\mu$ bar che è legata alla velocità di pompaggio del sistema che produce il vuoto e dipende in generale dal tipo di gas  $M$  e dalla pressione totale in camera, dalla geometria del sistema (pompe, valvole, dimensione della camera etc).

Se fissiamo il valore della pressione totale a  $P_T$ , possiamo ricavare  $K(M, P_T)$  per ogni sostanza  $M$  misurando il flusso  $\Phi_T$  necessario affinché si abbia in camera la pressione  $P_T$ .

In una miscela binaria costituita dalle sostanze  $M_1$  e  $M_2$  si ha

$$K_1(M_1, P_T) = \frac{\Phi_T(M_1)}{P_T} \quad (9 a)$$

$$K_2(M_2, P_T) = \frac{\Phi_T(M_2)}{P_T} \quad (9 b)$$

Misurati  $K_1$  e  $K_2$ , la miscela con concentrazione  $c_1, c_2$  con  $c_1 + c_2 = 1$  e tale che la pressione totale in camera sia  $P_T$ , è ottenuta selezionando per ciascuna sostanza un flusso dati da:

$$\Phi_1(M_1) = c_1 K_1(M_1, P_T) \quad (10 a)$$

$$\Phi_2(M_2) = c_2 K_2(M_2, P_T) \quad (10 b)$$

Le pressioni parziali delle due sostanze sono

$$P_1 = c_1 P_T \quad (11 a)$$

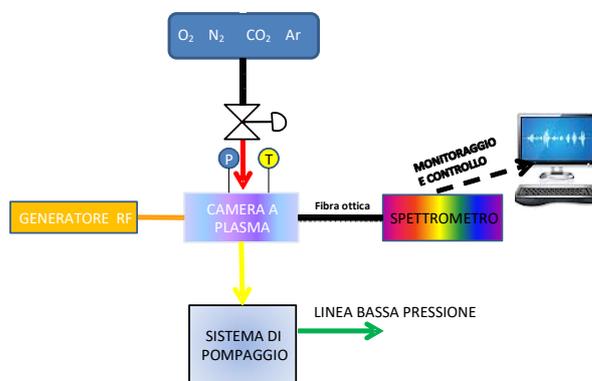
$$P_2 = c_2 P_T \quad (11 b)$$

Tali relazioni si estendono a miscele multiple e sono valide nel limite in cui  $K$  non dipenda anche dalle pressioni parziali delle altre sostanze della miscela. Nel nostro impianto tali relazioni lineari funzionano molto bene nel limite di 0.01 sccm, che corrisponde al limite di sensibilità dei nostri flussimetri.

La misure della conduttanza per ogni sostanza deve essere ripetuta ogniqualvolta venga cambiata la geometria del sistema da vuoto o venga scelto un valore diverso della pressione totale in camera.

### 3 Realizzazione dell'apparato sperimentale

Nello schema in Figura 1 vi è rappresentato l'apparato sperimentale che stiamo realizzando nell'ambito del progetto. I gas di post combustione entreranno nell'apparato mediante una valvola che regola il flusso in camera in modo tale che la pressione venga mantenuta ad un valore costante. La camera lavora in depressione, a pressioni dell'ordine dei 10-1000  $\mu$ bar grazie ad un sistema di pompaggio. Un generatore RF che lavora a tensione di bias costante attiverà il plasma. In questo modo, ogni variazione nell'impedenza del sistema viene bilanciata dal generatore a radiofrequenza mantenendo la tensione del catodo costante. Il segnale ottico emesso dal plasma viene acquisito da una batteria di spettrometri che copriranno l'intervallo da 250 a 850 nm con risoluzione di 0.5 nm e tempi di acquisizione inferiori ad 1 secondo. Tutto il sistema è controllato da un software opportunamente realizzato per gestire l'hardware dell'apparato, acquisire gli spettri e determinare tramite curve di calibrazione la variazione relativa dell'ossigeno nel gas in ingresso.

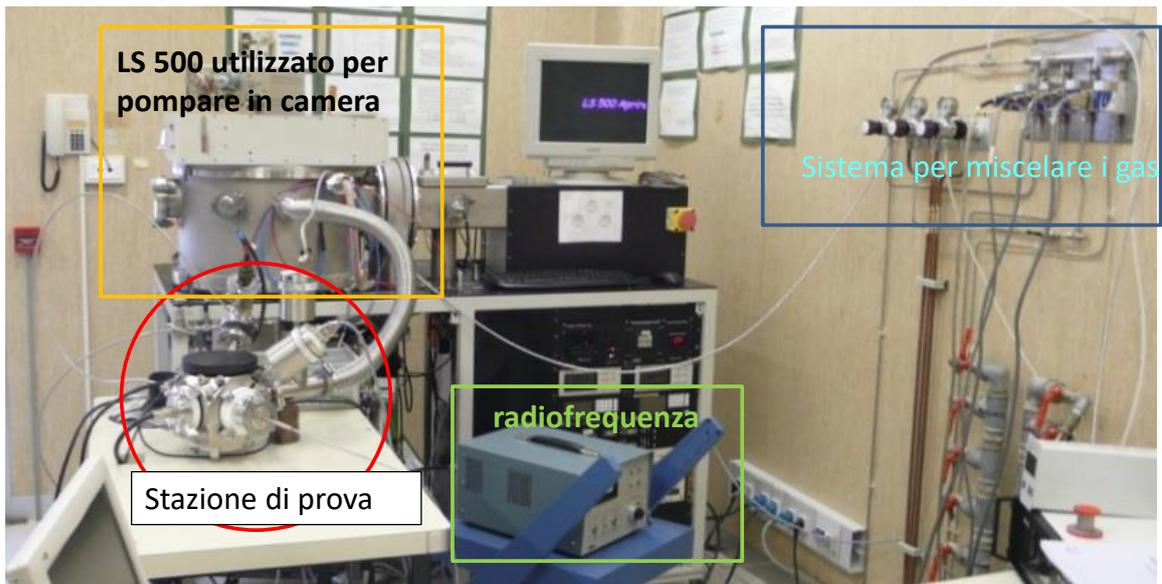


**Figura 1** Schema della stazione di prova per il monitoraggio della variazione di  $O_2$  in plasma.

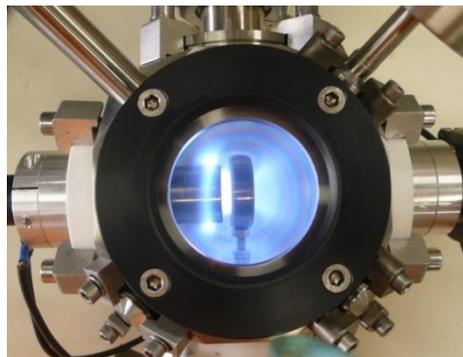
Nel corso di questo anno è stata realizzata la camera dove s'innesca il plasma. Come si può osservare in Figura 2, si tratta di un cubo ed ogni faccia ha una porta flangiata per attaccare gli altri elementi costituenti l'apparato. Inoltre i vertici del cubo sono stati spianati consentendo il collegamento di altri attacchi flangiati CF 25. All'interno della camera sono stati realizzati l'anodo attraverso cui fluisce il gas in ingresso e il catodo di forma anulare. La geometria del catodo e la posizione di un magnete permanente all'interno dell'anodo è stata realizzata in modo da avere la possibilità di variare il volume di confinamento del plasma e permettere il posizionamento assiale delle fibre. L'ingresso della miscela dei gas è stata studiata per diminuire il tempo di ritardo tra la variazione della pressione parziale di uno dei gas della miscela e la corrispondente variazione dello spettro di emissione. La finestra a cui è affacciata la fibra ottica è stata realizzata con una geometria per cui viene massimizzato l'angolo "di vista" della fibra stessa senza che questa vada ad influire sulla distribuzione del plasma ed in posizione protetta da eventuali contaminazioni che possano degradarne le proprietà ottiche.

In

Figura 3, si può vedere un particolare della camera a plasma realizzata durante il periodo 2015/2016. Il plasma nella foto è quello di una miscela di  $O_2$  e  $CO_2$  e appare confinato in un volume ristretto. La possibilità di confinare il plasma all'interno dell'anello consente migliorare il rapporto segnale rumore e diminuire i tempi di acquisizione dello spettro



**Figura 2** Stazione di prova



**Figura 3** Particolare della camera da vuoto con il plasma a Radio Frequenza di una miscela di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Durante questa annualità, la camera è stata equipaggiata con due sensori capacitivi per la misura assoluta del vuoto, i cui fondo scala sono rispettivamente 100  $\mu$ bar e 1 mbar.

Per poter effettuare lo studio degli spettri di emissione e la determinazione delle curve di calibrazione sono stati acquisiti quattro flussimetri MKS con i quali è stata realizzato il sistema per preparare miscele di gas con concentrazioni note.

L'apparato sperimentale non è ancora dotato di un proprio sistema di pompaggio e a tale scopo è stato collegato al sistema di deposizione LS500 utilizzato lo scorso anno per effettuare le prime prove. LS500 è dotato di sistema di pompaggio turbomolecolare/rotativa e di una valvola trottle. La valvola trottle in posizione completamente aperta consente di vuotare la camera del plasma portandola a pressioni base dell'ordine di  $10^{-5}$  mbar. Successivamente, chiudendo la valvola, è possibile raggiungere con il flusso dei gas pressioni fino a 0.1 mbar pur utilizzando la pompa turbomolecolare.

La radiofrequenza già in dotazione al laboratorio è un modello ENI di potenza pari a 500W. Il controllo della potenza è analogico; ciò permette di selezionare la tensione di bias al valore voluto. Le misure sono state effettuate con spettrometri in dotazione al laboratorio.

Durante la prossima annualità verranno acquisiti il sistema di pompaggio, la radio-frequenza e parte degli spettrometri necessari. L'obiettivo è realizzare una stazione di misura trasportabile e completamente autonoma dagli apparati già esistenti.

## 4 Attività sperimentali svolte

Con la nuova camera mostrata in Figura 2 abbiamo acquisito gli spettri di gas puri e di miscele di gas che sono stati analizzati utilizzando il database del NIST [9] per quanto riguarda le emissioni da atomi della specie mentre il libro Pearse and Gaydon, “The identification of molecular spectra” [10] per l’indicizzazione degli spettri delle molecole. Lo spettrometro utilizzato per le misure di seguito riportate è un Ocean Optics HR4000 con reticolo HC1 che permette l’acquisizione da 250 nm a 900 nm con un intervallo di 0.27 nm. Tale spettrometro ha una risoluzione maggiore di quelli previsti dal progetto (0.5 nm). Tuttavia la maggiore risoluzione è pagata in termini di velocità di acquisizione.

Sono stati acquisiti gli spettri di vari gas studiandone lo spettro in funzione della tensione di bias e della pressione. Nel seguito presenteremo, per ragione di sintesi, i risultati relativi alle misure effettuate considerando la pressione ( $P_T$ ) pari a 50  $\mu\text{bar}$  e la tensione di bias ( $V_b$ ) di 500 V. All’aumentare della tensione di bias il segnale diventa più intenso. Allo stesso tempo, il sistema deve dissipare potenze tali da non comprometterne il suo funzionamento. La tensione di 500 V è il valore ottimale tra potenza dissipata e intensità del segnale.

### 4.1 Spettri di $O_2$

Abbiamo nuovamente acquisito lo spettro dell’ossigeno puro per verificare quali fossero le emissioni più intense con la nuova configurazione adottata. Nella relazione dello scorso anno, [2] avevamo condotto un’analisi più approfondita dello spettro di emissione dell’ossigeno puro.

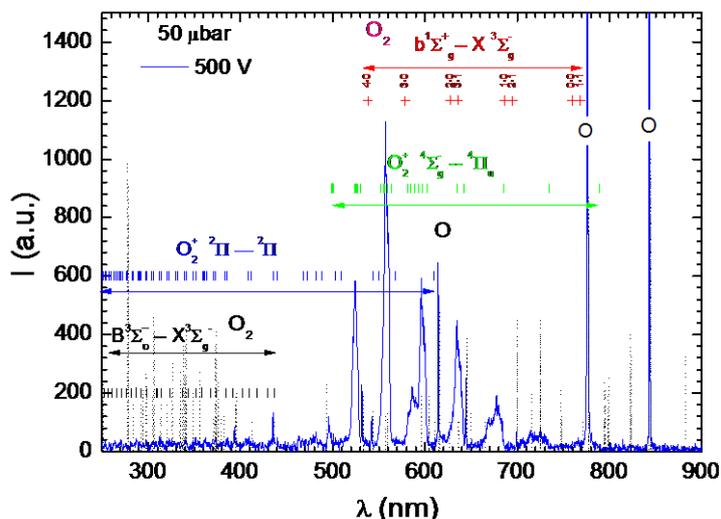


Figura 4 Spettro di emissione di un plasma di ossigeno misurato con il nuovo apparato.

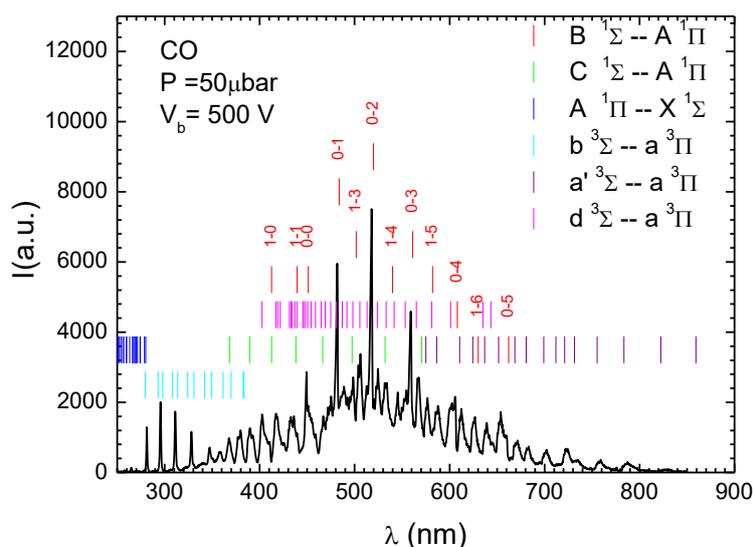
Nella Figura 4 è riportato lo spettro misurato (linea blu). Con linee nera punteggiate sono riportate le righe dello spettro atomico attese con la loro intensità relativa. Le lineette verticali, di colore rispettivamente nero e rosso, indicano la posizione attesa per le transizioni tra le bande  $B^3\Sigma_g^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  e  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  nell’ossigeno molecolare, mentre le lineette blu e verdi le transizioni tra le bande  $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$  e  $^4\Sigma_g^- \rightarrow ^4\Pi_u$  nello ione  $O_2^+$ . Ciascuna lineetta rappresenta la posizione iniziale o centrale dei multipletti relativi alla transizione roto-vibrazionale. Per alcune transizioni molecolari sono specificati i livelli vibrazionali coinvolti ed indicati mediante il simbolo  $n - n'$ , dove  $n$  e  $n'$  sono numeri romani che indicano lo stato iniziale e finale vibrazionale nella transizione. In figura si possono osservare almeno tre linee relative all’emissione dell’ossigeno atomico che come già discusso nella relazione dello scorso anno, sono relative al tripletto centrato a 777.2 nm, al pentupletto a 844.6. Inoltre, vi è una riga a 615.8 nm poco intensa e non ravvisata

lo scorso anno. La riga atomica a 777.2 nm è la più intensa e supera i 10000 conteggi. In Figura 4 abbiamo limitato a 1500 l'asse delle intensità per visualizzare il resto dello spettro che è poco intenso.

In questo regime, l'ossigeno molecolare nel plasma si dissocia e le emissioni atomiche risultano quindi molto intense. Alle righe atomiche sopracitate, si aggiungono nel visibile le bande relative alle transizioni in  $O_2^+$ . Non si osserva la banda a 759 nm tipica dell'ossigeno molecolare osservata invece a pressioni più alte lo scorso anno. Misure eseguite con il nuovo apparato alla pressione di 0.9 mbar confermano che le transizioni molecolari di  $O_2$  compaiono a pressioni più alte, ma non sono mai molto intense. Per tale motivo, l'osservazione della variazione dell'ossigeno nei gas verrà sempre effettuata monitorando l'intensità della riga di emissione a 777.2 nm dell'ossigeno atomico, anche se nel plasma ottenuto con gas di post-combustione le molecole di  $CO_2$  e  $H_2O$  sono anch'esse sorgenti dell'ossigeno atomico.

## 4.2 Spettro di CO

E' stato acquisito lo spettro della molecola biatomica CO per poter capire se, mediante misure di emissione nell'UV-VIS NIR, si potesse distinguere CO da  $CO_2$  e ci fosse anche una dissociazione significativa di CO in C + O, con conseguente osservazione dell'emissione dell'ossigeno atomico derivante dal monossido di carbonio. Inoltre, lo scorso anno, avevamo analizzato lo spettro della  $CO_2$  e avevamo osservato come in tal spettro fossero molto intense le transizioni vibrazionali di CO. Non avevamo individuato bande attribuibili esclusivamente alla  $CO_2$  o a suoi ioni. Tali misure quindi mostravano che la  $CO_2$  si dissociava nel plasma in CO + e, avevamo utilizzato la transizione vibrazionale a 519.9 nm relativa alla serie Angstrom di CO, per effettuare un'analisi quantitativa della miscela  $CO_2$  e  $O_2$ . Dall'analisi effettuata lo scorso anno appariva quindi necessario monitorare il rapporto delle concentrazioni tra  $CO_2$  e  $O_2$  monitorando CO e O nel plasma. Ciò poneva il problema di dover distinguere un eventuale contributo della CO al segnale attribuito alla  $CO_2$ , se il monossido di carbonio fosse stato presente nei gas di post combustione. Per tale motivo, abbiamo misurato lo spettro emesso dalla sola CO, per cercare nello spettro delle caratteristiche proprie della molecola che lo facessero distinguere dalla  $CO_2$ . In questo anno, abbiamo inoltre indagato qualitativamente la miscela ternaria di  $CO_2$  +  $O_2$  + CO. Il risultato principale dell'analisi dello spettro di CO è stato quello di riconoscere poi nello spettro della  $CO_2$  una banda che consentisse di distinguere le due molecole.



**Figura 5** Spettro di emissione di un plasma di CO con indicazione delle transizioni osservate tra bande molecolari e dei livelli vibrazionali  $n - n'$  nel caso della serie Angstrom.

In Figura 5 è riportato (linea nera) lo spettro di emissione di un plasma di CO puro. Nella stessa figura sono riportate le transizioni tra bande molecolari con le rispettive transizioni vibrazionali.

CO ha uno spettro continuo con un massimo attorno a 520 nm e presenta una pletera di transizioni vibrazionali che non sono tutte risolte con lo spettrometro in dotazione. Le linee più intense sono quelle relative alla serie Angstrom  $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$  ed in particolare, quelle relative alla transizioni vibrazionali 0 - 1, 0 - 2 (a 519.9 nm), 0 - 3. Inoltre, nella regione UV dello spettro tra 280 e 320 nm, si osservano alcune emissioni ben separate, relative alle transizioni  $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$  le quali non sono praticamente affette dallo spettro continuo. La presenza di eventuali emissioni relative a  $CO^+$  non sono state considerate nell'analisi effettuata.

Si osserva che l'eventuale dissociazione di CO in atomi di C e O è da considerarsi nulla o trascurabile, visto che non si osservano le righe tipiche dell'ossigeno atomico nel NIR, che sarebbero facilmente osservabili essendo molto debole l'emissione di CO in quella regione spettrale.

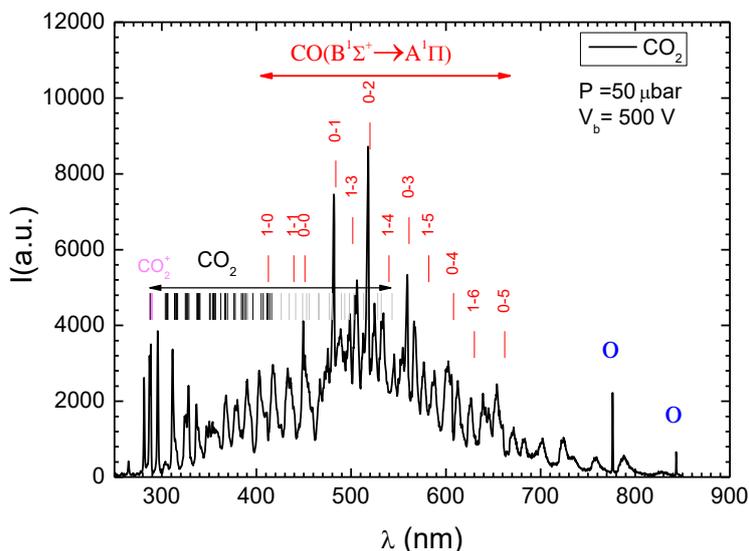
### 4.3 Spettro di $CO_2$

Con il nuovo apparato abbiamo ripetuto le misure sullo spettro emesso dalla  $CO_2$  pura che è riportato in Figura 6. Nella stessa figura sono indicate le transizioni vibrazionali della serie Angstrom in CO (lineette rosse). Si distinguono chiaramente le righe associate alle transizioni nell'ossigeno atomico. Come già osservato lo scorso anno, la presenza di bande e righe caratteristiche dell'ossigeno e del monossido di carbonio indicano che nel plasma la  $CO_2$  si dissocia parzialmente in CO + O.

Nella stessa figura sono riportate tre serie, due delle quali attribuite alla  $CO_2$  neutra e una allo ione  $CO_2^+$ .

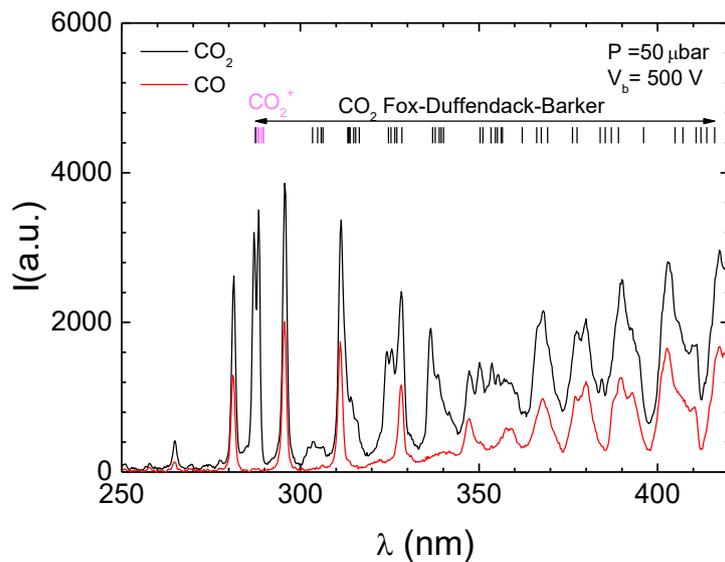
In particolare:

- il sistema Fox - Duffendack – Barker, che si estende da 287.4 nm a 415.9 nm indicato da lineette nere in figura;
- il sistema osservato in reazioni di combustione tra CO e O costituito da bande che si estendono da 543 nm a 391 nm (lineette grigie), che però occupano una regione spettrale densamente popolata da transizioni in CO;
- le due bande molto vicine attribuite a  $CO_2^+$  e costituite da righe di diverse intensità che si estendono da 289.7 nm a 287.5 nm (lineette rosa).



**Figura 6** Spettro di emissione di un plasma di  $CO_2$  con le transizioni vibrazionali attese in  $CO_2/CO_2^+$ . Nella stessa figura vengono riportate le transizioni relative alla serie Angstrom in CO, le righe più intense dell'ossigeno atomico distinguibili nel plasma.

Confrontando gli spettri di  $CO_2$  e CO nell'intervallo spettrale da 250 nm 410 nm, acquisiti nelle stesse condizioni di pressione e tensione di bias osserviamo che in principio è possibile distinguere la  $CO_2$  molecolare da CO.



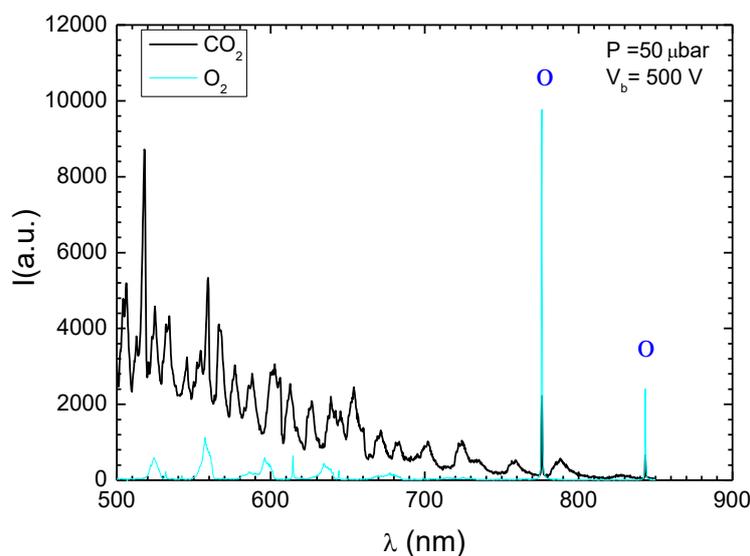
**Figura 7** Confronto dello spettro di CO<sub>2</sub> (linea nera) con quello di CO (linea rossa) nella regione UV-blu (< 420 nm) dello spettro.

Infatti (si veda Figura 7), sono chiaramente distinguibili le bande :

- $287.5 \text{ nm} \leq \lambda \leq 289.7 \text{ nm}$  ovvero le due bande attribuite a CO<sub>2</sub><sup>+</sup>,
- $303.4 \text{ nm} \leq \lambda \leq 306.3 \text{ nm}$ ,
- $324,7 \text{ nm} \leq \lambda \leq 327.0 \text{ nm}$ ,
- $337.7 \text{ nm} \leq \lambda \leq 340.0 \text{ nm}$

Le ultime tre appartenenti al sistema Fox - Duffendack – Barker

La prima delle bande menzionate è la più intensa e verrà utilizzata per monitorare il rapporto di concentrazione dell'ossigeno rispetto alla CO<sub>2</sub> insieme con le righe più intense della serie Angstrom della CO.



**Figura 8** Confronto dello spettro di CO<sub>2</sub> (nero) con quello dell'ossigeno (ciano) nella regione verde (500 nm) – NIR (< 900 nm) dello spettro

Infine, in Figura 8, è riportato il confronto tra lo spettro della CO<sub>2</sub> e quello dell'ossigeno e tale figura evidenzia la presenza delle righe dell'ossigeno atomico nello spettro di emissione della CO<sub>2</sub>.

#### 4.4 Spettri di miscele di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e curve di calibrazione

Alcuni risultati preliminari sulla osservazione in emissione ottica di una miscela di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in un plasma RF, sono stati riportati nel precedente rapporto (settembre 2015). Da tali risultati e dall'analisi dei parametri di funzionamento della stazione di prova RF-LS500, si è arrivati alla definizione delle caratteristiche che doveva avere la versione compatta dello strumento per la diagnostica dei gas di post-combustione.

I risultati che verranno illustrati riguarderanno lo studio spettroscopico di una miscela di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a pressione costante, considerando che la variazione dell'intensità della riga spettrale relativa all'ossigeno atomico è influenzata anche dalla dissociazione della CO<sub>2</sub> in CO + O. Rispetto allo studio condotto lo scorso anno vi sono notevoli differenze. In particolare, il plasma è attivato facendo in modo che la tensione di polarizzazione (V<sub>b</sub>) rimanga costante al variare dell'impedenza del sistema. Inoltre, è stato messo a punto il sistema di controllo dei gas le cui caratteristiche permettono il controllo accurato delle miscele dei gas in termini di valore assoluto della pressione totale del plasma e delle pressioni parziali dei singoli gas componenti la miscela secondo il metodo illustrato in sez. 2. La misura delle intensità in funzione della pressione totale permette di riportare il segnale misurato al numero delle molecole presenti in camera. Ciò consente, in principio, di effettuare un'analisi quantitativa secondo quanto riportato nella Sezione 2 e quindi arrivare alla definizione di una curva di calibrazione.

Come descritto nelle sezioni precedenti, il nuovo sistema OES ha permesso l'osservazione di una banda direttamente collegata alla CO<sub>2</sub> molecolare ed inoltre sono stati acquisiti degli spettri OES della CO e questo ha consentito di rivelare le righe che fossero direttamente associate alla CO<sub>2</sub> e di poter considerare trascurabile la dissociazione della CO alla pressione di lavoro considerata.

Nel caso vi sia una miscela dei due gas, le righe di emissione saranno il risultato della sovrapposizione degli spettri di O, CO<sub>2</sub> e CO. In Figura 9 sono riportati per maggiore chiarezza, gli spettri di emissione misurati in plasmi di O<sub>2</sub> (linea blu), CO<sub>2</sub> (linea nera) e CO (linea rossa), mentre in Figura 10 è mostrato lo spettro di una miscela composta dal 50% di O<sub>2</sub> e 50% di CO<sub>2</sub>. Nelle stesse figure sono riportate i sistemi di bande più significativi per ogni specie presente nel plasma anche se questa è prodotta dalla dissociazione delle molecole che flussano nel sistema (in questo caso CO e O)

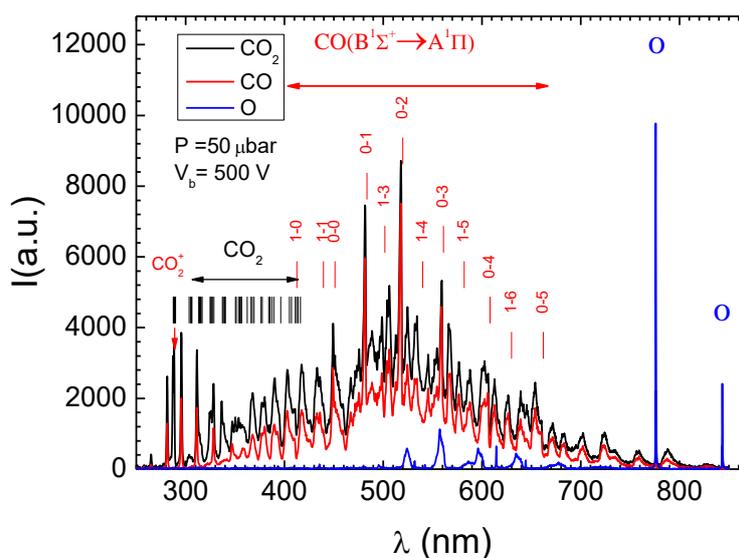
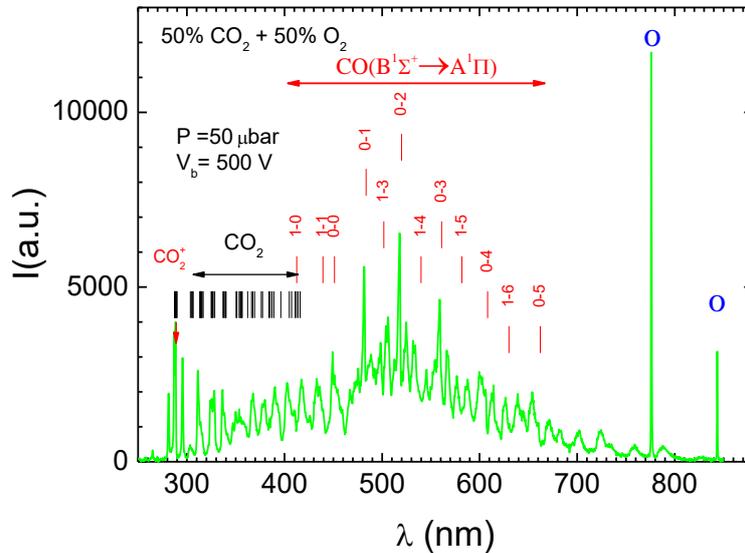


Figura 9 Spettri di emissione di CO<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub>



**Figura 10** Spettro di emissione di un gas composto da una miscela di 50% CO<sub>2</sub> e 50% O<sub>2</sub>

Dall'analisi del comportamento degli spettri al variare del rapporto tra la pressione parziale di ossigeno  $P(O_2)$  e la pressione totale  $P(O_2) + P(CO_2)$  che ricordiamo viene tenuta costante al valore di 50  $\mu\text{bar}$ , si osserva che le righe più promettenti per il monitoraggio della variazione dell'O<sub>2</sub> all'interno della miscela, sono quelle riportate in Tabella 1.

**Tabella 1** Specie analizzate nelle miscele CO<sub>2</sub> O<sub>2</sub> attraverso il calcolo dell'area sottesa dalla riga o banda spettroscopica con posizione riportata in seconda colonna e avente larghezza data in terza colonna

Atoms/Molecules	$\lambda$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
<b>O</b>	777.2	1.1
<b>CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	286.5-290.5	4.0
<b>CO</b>	283.3	2.0
<b>CO</b>	297.4	2.2
<b>CO</b>	519.9	1.1

La variazione della pressione parziale dell'ossigeno rapportata alla pressione totale (concentrazione di O<sub>2</sub>), in funzione del rapporto tra l'intensità delle righe di emissione di O, CO e CO<sub>2</sub> è riportato in Figura 11 con un set di curve. I dati sono riferiti a miscele CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> con la pressione parziale di O<sub>2</sub> fino al 30% della pressione totale.

Sono stati considerati i seguenti rapporti tra le intensità :

- $I(777.2 \text{ nm}) / I(519.9 \text{ nm})$  ovvero  $I_O / I_{CO}$  (triangoli blu);
- $I(777.2 \text{ nm}) / I(286.5 - 290.5)$  ovvero  $I_O / I_{CO_2}$  (quadrati neri);
- $I(777.2 \text{ nm}) / I(297.4 \text{ nm})$  ovvero  $I_O / I_{CO}$  considerando una banda CO vicina a quella selezionata per CO<sub>2</sub>, (triangoli rossi);
- $I(519.2 \text{ nm}) / I(286.5 - 290.5)$  ovvero  $I_{CO} / I_{CO_2}$  (cerchi verdi).

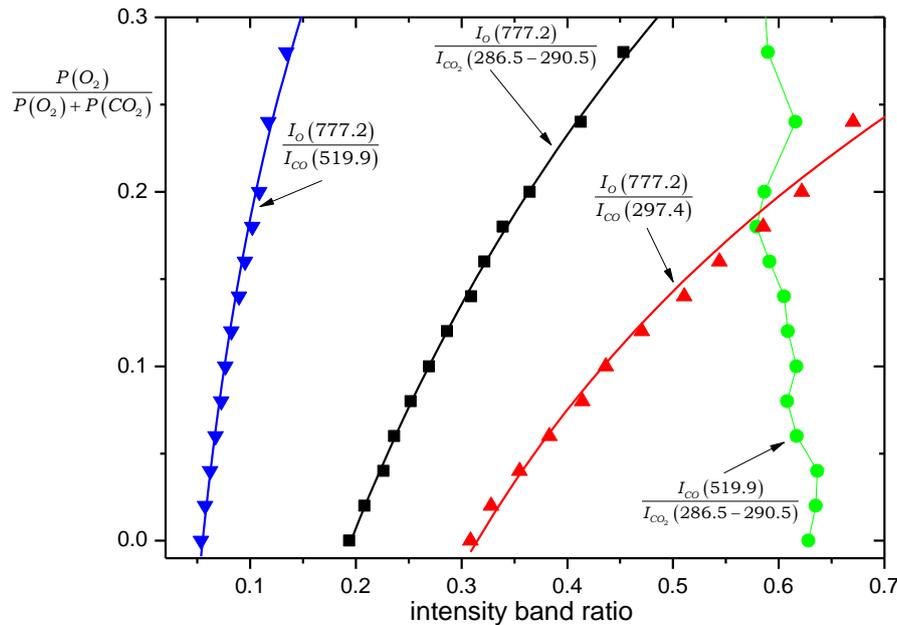
Le intensità sono state calcolate integrando l'area sottesa dalla riga o banda con larghezza data in Tabella 1 secondo la formula

$$I = \int_{\lambda_0 - \frac{\Delta\lambda}{2}}^{\lambda_0 + \frac{\Delta\lambda}{2}} S(\lambda) d\lambda \quad (12)$$

dove  $S(\lambda)$  è lo spettro misurato,  $\lambda_0$  è il centro della banda considerata e  $\Delta\lambda$  è la larghezza della banda. I valori utilizzati per  $\lambda_0$  e  $\Delta\lambda$  sono quelli riportati in Tabella 1.

Nella stessa Figura 11, viene riportato in linea continua, il fit dei dati sperimentali relativamente ai punti sperimentali della  $P(O)$  in funzione del rapporto tra l'intensità del tripletto di O e l'intensità delle bande delle altre specie presenti nel plasma. La funzione che meglio approssima i dati sperimentali è di tipo logaritmico:

$$F(x) = a - b \ln(x + c) \tag{13}$$



**Figura 11.** Curve della concentrazione di  $O_2$  in funzione del rapporto delle aree sottese dalle righe o bande di emissione di O,CO,  $CO_2$  riportate in **Tabella 1**

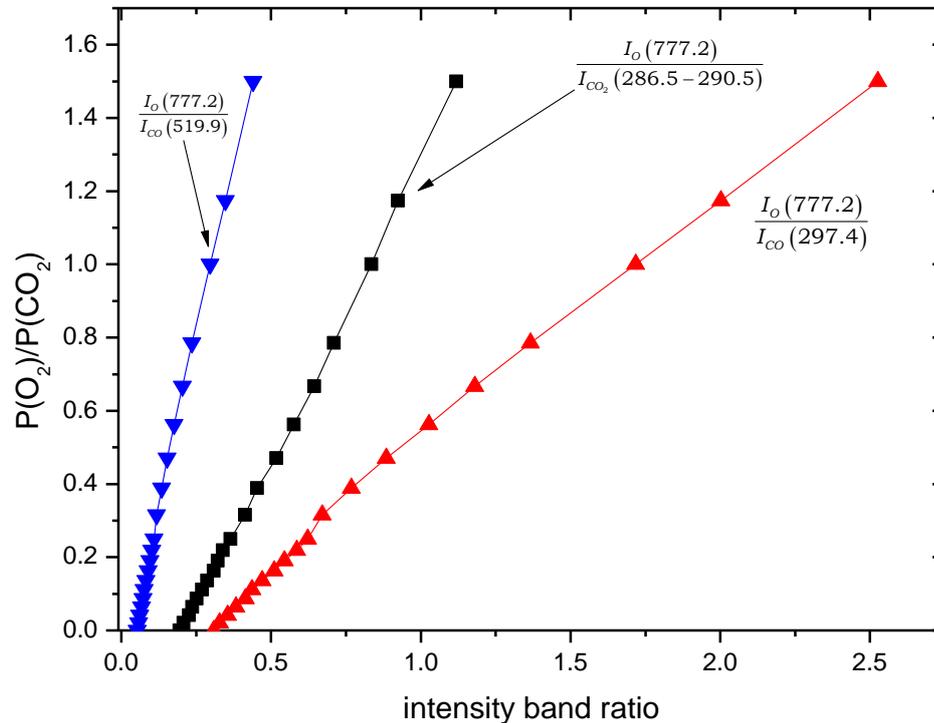
Dalle curve in Figura 11 si può evidenziare che:

- All'aumentare della pressione parziale di ossigeno, il processo di dissociazione  $CO_2 \Rightarrow CO + O$ , riconducibile al rapporto  $\frac{I_{CO}(519.9)}{I_{CO_2}(286.5-290.5)}$  è praticamente costante e non è influenzato dalle percentuali relative di  $O_2$  e  $CO_2$  nel gas. Questo è un risultato importante nel tentativo di determinare la concentrazione di  $O_2$  nella miscela.
- La relazione funzionale tra la variazione dei rapporti  $\frac{I_O(777.2)}{I_{CO}(297.4)}$ ,  $\frac{I_O(777.2)}{I_{CO_2}(286.5-290.5)}$ ,  $\frac{I_O(777.2)}{I_{CO}(519.9)}$  e la pressione parziale dell'ossigeno è una funzione monotona crescente. Quindi, dalla osservazione delle intensità dei rapporti delle righe di emissione selezionate è possibile ricavare  $P(O_2)$  presente nella miscela utilizzando queste curve di calibrazione.

In sezione 2 avevamo riportato le relazioni tra l'intensità di emissione e la concentrazione della sostanza (si vedano formule (5) e (7)). A tal fine abbiamo analizzato i dati sperimentali considerando il rapporto tra le pressioni parziali di  $O_2$  e  $CO_2$  in funzione del rapporto delle intensità tra le bande selezionate. Vogliamo verificare se l'andamento dei punti sperimentali segua la l'equazione (5) o piuttosto la (7). Ricordiamo che nel primo caso la relazione sarà lineare; nel secondo caso l'andamento dipenderà dal numero delle molecole della specie con più basso potenziale di attivazione e quindi l'andamento non sarà lineare. I punti sperimentali per le varie bande considerate è riportato in Figure 12, considerando rapporti di concentrazione fino a 3/2 (ovvero da  $P(O_2) = 0 \mu\text{bar}$  a  $P(O_2) = 30 \mu\text{bar}$ ).

I punti sperimentali che dipendono direttamente dall'intensità del tripletto dell'ossigeno atomico sono ben approssimabili da rette. Quindi un aumento della pressione parziale di  $O_2$  nella miscela non cambia

significativamente la  $T_e$  e la  $n_e$  degli elettroni nel plasma. Queste curve di calibrazione forniscono un metodo alternativo per monitorare la variazione della concentrazione dell'ossigeno nella miscela.



**Figure 12** Curve del rapporto di concentrazione di  $O_2$  e  $CO_2$  in funzione del rapporto tra le intensità delle righe a 777.2 nm e le bande utilizzate per la  $CO_2$ .

Ad esempio, misurando il rapporto tra le intensità:

$$x = \frac{I_o(777.2)}{I_{co_2}(286.5 - 290.5)}$$

si ha che:

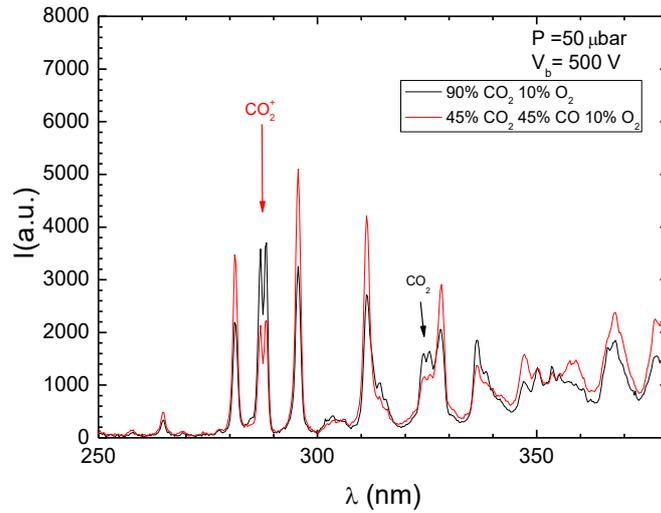
$$\frac{P(O_2)}{P(CO_2)} = (1.598 \pm 0.017)x + (-0.179 \pm 0.012)$$

L'intercetta con l'asse delle ordinate viene giustamente negativa perché ricordiamo che anche con concentrazione nulla di  $O_2$  noi osserviamo il tripletto a 777.2 nm a causa della dissociazione della  $CO_2$ .

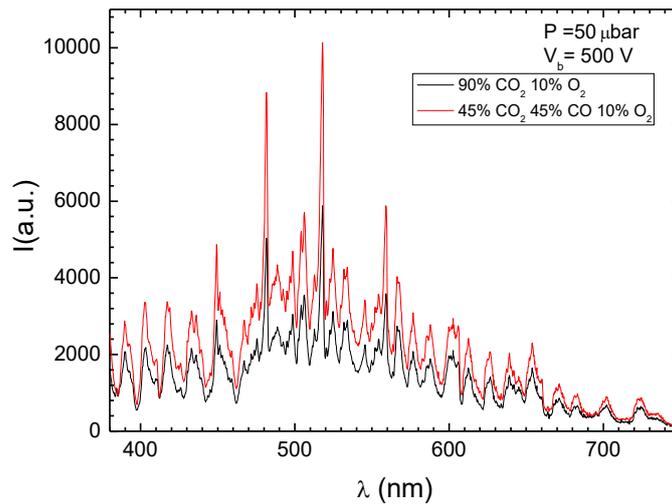
#### 4.5 Spettro ternario $CO_2$ , $CO$ , $O_2$ : analisi qualitativa

In questo anno abbiamo analizzato qualitativamente la miscela ternaria  $CO_2 + CO + O_2$  per investigare l'effetto sugli spettri della sostituzione della  $CO$  con la  $CO_2$ . Ricordiamo che la  $CO_2$  viene rivelata spettroscopicamente in modo efficiente nell'infrarosso, mentre il nostro sistema utilizza la finestra dell'UV-VIS-NIR. Per tale motivo non era scontato, almeno all'inizio della ricerca, che i due gas fossero facilmente distinguibili nel nostro sistema. Nelle Figure 13, 14, 15 sono riportati gli spettri di due diverse miscele rispettivamente nell'intervallo UV, VIS e NIR. La linea nera rappresenta lo spettro di una miscela costituita dal 90% di  $CO_2$  e il 10% di  $O_2$ . La seconda miscela ha lo stesso percentuale di ossigeno ma vi è il 45% di  $CO$  e il 45% di  $CO_2$ . Nella regione UV dello spettro (Figura 13), si osserva chiaramente un andamento opposto per le bande chiaramente associate alla  $CO_2$  e alla  $CO$ . In particolare, l'aumento della  $CO$  nella miscela provoca una diminuzione dell'intensità della banda associata a  $CO_2^+$  posizionata a  $287.5 \text{ nm} \leq \lambda \leq 289.7 \text{ nm}$  e un aumento della banda centrata a 297.4 nm associata a  $CO$ . Nel visibile, dominato dallo spettro continuo e dalla serie Angstrom, si nota un chiaro aumento dell'intensità spettrale all'aumentare della  $CO$ . Infine nel NIR, dove le righe più intense sono quelle associate all'ossigeno atomico, si osserva che ad una diminuzione della  $CO_2$  corrisponde una riduzione significativa del tripletto a 777.2 nm dovuta alla minore dissociazione

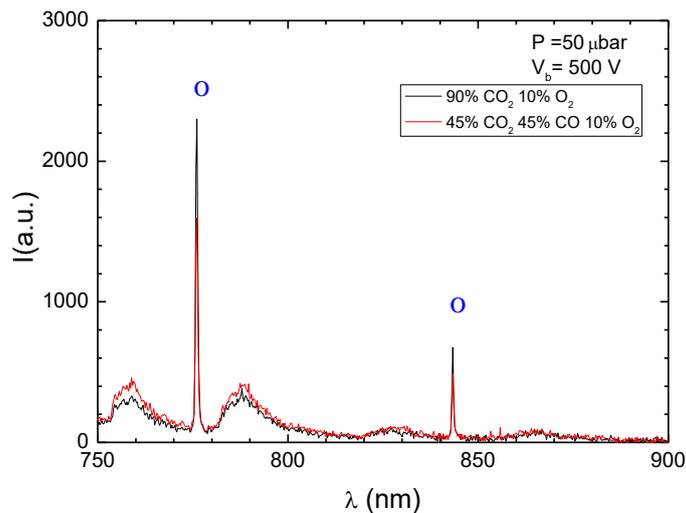
della CO<sub>2</sub>. Il netto calo delle righe associate a O<sub>2</sub> è dovuto in parte al fatto che nelle due miscele contenenti il 10% di ossigeno, vi è una variazione della CO<sub>2</sub> dal 90% al 45% e un aumento del 45% della CO.



**Figura 13** Confronto tra lo spettro UV di una miscela di 90% CO<sub>2</sub> e 10% O<sub>2</sub> e quello di un miscela con 45% CO<sub>2</sub>, 45% CO e 10% O<sub>2</sub>



**Figura 14** Confronto nel VIS tra lo spettro di una miscela di 90% CO<sub>2</sub> 10% O<sub>2</sub> e quello di un miscela con 45% CO<sub>2</sub>, 45% CO e 10% O<sub>2</sub>.



**Figura 15** Confronto nel NIR tra lo spettro di una miscela di 90% CO<sub>2</sub> 10% O<sub>2</sub> e quello di una miscela con 45% CO<sub>2</sub>, 45% CO e 10% O<sub>2</sub>.

In uno scenario possibile potrebbe accadere che ad una diminuzione dell'ossigeno, corrisponda una diminuzione della CO<sub>2</sub> e una maggiore produzione di CO. Come visto nella sezione 4.4, ad un aumento dell'ossigeno nella miscela corrisponde una diminuzione in contemporanea dell'intensità della banda a (286.5 – 290.5 nm) e della transizione vibrazionale in CO a 519.9 nm. E' possibile quindi discriminare se nella miscela vi sia un aumento del contenuto della sola CO e discriminare quindi la CO che si dissocia dalla CO<sub>2</sub> da quella che sia invece prodotta da una cattiva combustione. Nel prossimo anno contiamo di fare una serie di misure con analisi quantitativa per determinare la soglia di sensibilità nel rivelare una diminuzione della concentrazione di O<sub>2</sub> in combinazione con una diminuzione della CO<sub>2</sub>.

#### 4.6 Spettro di H<sub>2</sub>O

Nei gas di post combustione vi è generalmente una grande quantità di acqua. Nel caso di combustori a carbone in regime MILD questa proviene soprattutto dall'evaporazione dell'acqua utilizzata per preparare lo slurry. Nel caso invece di combustori a metano, l'acqua è un prodotto della combustione. Non è usuale immettere acqua in una camera a vuoto e quindi abbiamo dovuto costruire un semplice apparato per gassificare l'acqua. Abbiamo realizzato un contenitore a tenuta e lo abbiamo riempito con acqua deionizzata. Il contenitore è dotato di una valvola a spillo con scala micrometrica per regolare il flusso. Tale contenitore è stato quindi collegato alla linea utilizzata per immettere i gas in camera. E' noto che un liquido bolle quando la sua tensione di vapore è la stessa della pressione esterna. La tensione di vapore dipende dalla temperatura del liquido e l'acqua a 100° ha la tensione di vapore di 1 bar. Nel nostro caso, considerando la temperatura dell'acqua a 21 °C, si avrà che la sua tensione di vapore sarà circa 3.3 mbar. Il contenitore dell'acqua in cui preventivamente è aspirata tutta l'aria, tenendolo sotto vuoto raggiungerà all'equilibrio la pressione di 3.3 mbar. Tale pressione è molto superiore a quella della camera (50 μbar) e del vapor acqueo fluirà in camera aprendo la valvola a spillo. A causa del flusso, la pressione nel contenitore si abbasserà e altro liquido evaporerà. Le condizioni di flusso a cui operiamo, (non più di 10 sccm) impediscono che l'evaporazione causi un raffreddamento del liquido nel contenitore tale da farlo ghiacciare né che tutta l'acqua evapori velocemente. Il vapore acqueo già nella linea dei gas fino alla camera si espanderà adiabaticamente raffreddandosi ulteriormente. All'equilibrio comunque, l'acqua a 21°C e alla pressione di 50 μbar esiste solo nella fase gassosa. L'acqua nel sistema da vuoto generalmente può essere assorbita dalle pareti e questo riduce la velocità di pompaggio. Questo problema è particolarmente cruciale per i sistemi da vuoto che lavorano a pressioni inferiori a 10<sup>-3</sup> mbar. Nel nostro

caso, il nostro sistema da vuoto opera molto al di sopra e ci aspettiamo che questo non sia critico per il funzionamento del nostro apparato nel suo utilizzo per lunghi periodi.

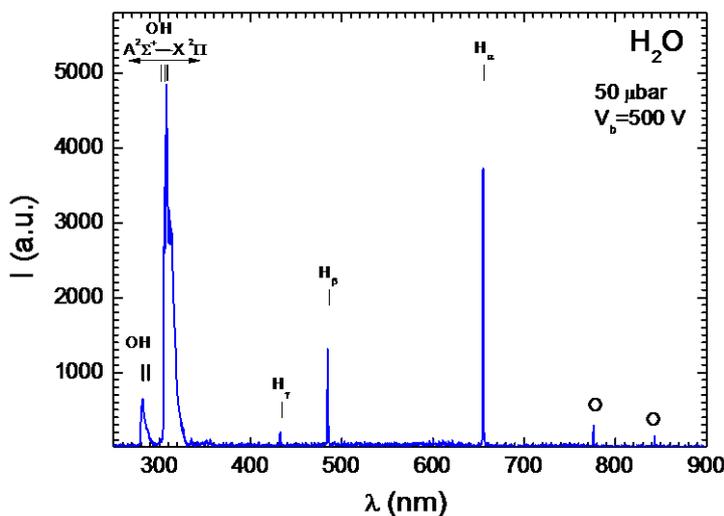
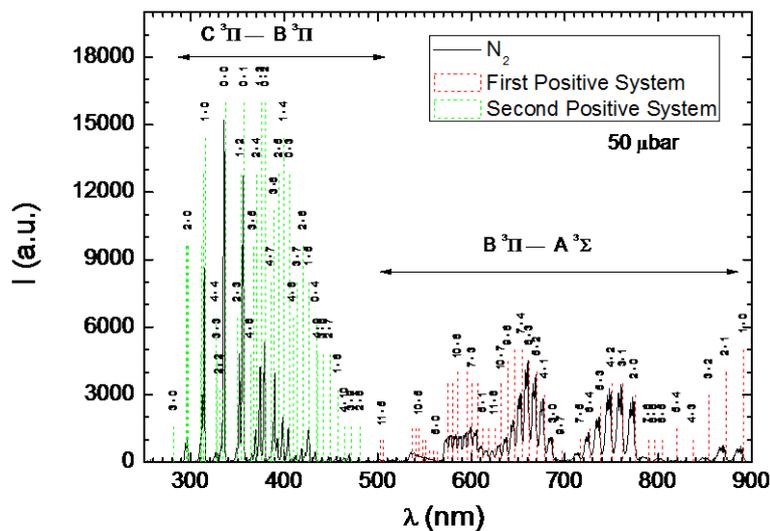


Figura 16 Spettro di emissione di un plasma di H<sub>2</sub>O

Nella Figura 16 è riportato lo spettro del plasma di vapor acqueo. Lo spettro è dominato dalle intense righe H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub> e H<sub>γ</sub> dell'idrogeno e dal complesso sistema rotovibrazionale del radicale OH nell'UV che si estende dalla 244 nm fino a 347.2 nm (transizione A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Π). In figura sono indicate le transizioni rotovibrazionali più intense del sistema. In particolare la 1 – 0 per 281.1 nm ≤ λ ≤ 282.9 nm e la 0 – 0 per 302.1 nm ≤ λ ≤ 320.9 nm ognuno con la molteplicità rotazionale. Infine, le due righe meno intense sono quelle dell'ossigeno atomico che proviene dalla dissociazione di OH. Contrariamente quindi a quanto osservato in CO, lo ione OH si dissocia e origina una frazione di ossigeno atomico nel plasma.

#### 4.7 Spettro di N<sub>2</sub>

Nel regime MILD non dovrebbe esserci azoto nei gas immessi nel combustore anche perché non si vogliono avere emissioni di NO<sub>x</sub> che sono fortemente inquinanti. Il ruolo dell'azoto è svolto dalla CO<sub>2</sub> che viene reimpressa nel combustore per diluire l'ossigeno in ingresso. Tuttavia, la necessità di mantenere stabile il sistema, nell'impianto può insufflare aria e quindi gas di combustione possono contenere azoto. L'azoto purtroppo è una gas che presenta uno spettro di notevole complessità che si estende per tutto l'intervallo UV-VIS-NIR. Inoltre, contrariamente a quanto accade con lo spettro di CO<sub>2</sub>, lo spettro di N<sub>2</sub> ha dei picchi molto intensi. Per tali motivi è necessario analizzarne lo spettro così come prodotto nel nostro apparato. In Figura 17 la linea nera rappresenta lo spettro del plasma di N<sub>2</sub> ottenuto con le solite condizioni. Nella figura sono riportate le lunghezze d'onda iniziali delle transizioni vibrazionali del primo sistema positivo (in rosso) e del secondo sistema positivo (in verde). La presenza di picchi attribuibili agli altri sistemi positivi non è stata investigata così come non si è proceduto alla verifica della presenza di bande o righe riconducibili a N<sub>2</sub><sup>+</sup>. La designazione di sistema positivo, a dispetto del nome, è legata all'emissione della specie neutra. Il termine positivo è utilizzato perché tali emissioni sono osservate nella colonna positiva della scarica. Al contrario, la presenza di gruppi di bande appartenenti al sistema negativo è riconducibile all'emissione degli ioni positivi N<sub>2</sub><sup>+</sup> perché queste vengono osservate nella colonna negativa della scarica [5]. Nel nostro apparato le bande più intense sono relative al secondo sistema positivo relativo alla transizione C<sup>3</sup>Π → B<sup>3</sup>Π e in particolare ai livelli vibrazionali 1 – 0 (testa della banda λ = 315.9 nm), 0 – 0 (λ = 337.1 nm), 0 – 1 (λ = 357.7.9 nm).



**Figura 17** Spettro di emissione di un plasma di  $N_2$  con indicazione delle posizioni d'inizio delle bande vibrazionali del primo sistema positivo (in rosso) e del secondo sistema positivo (in verde)

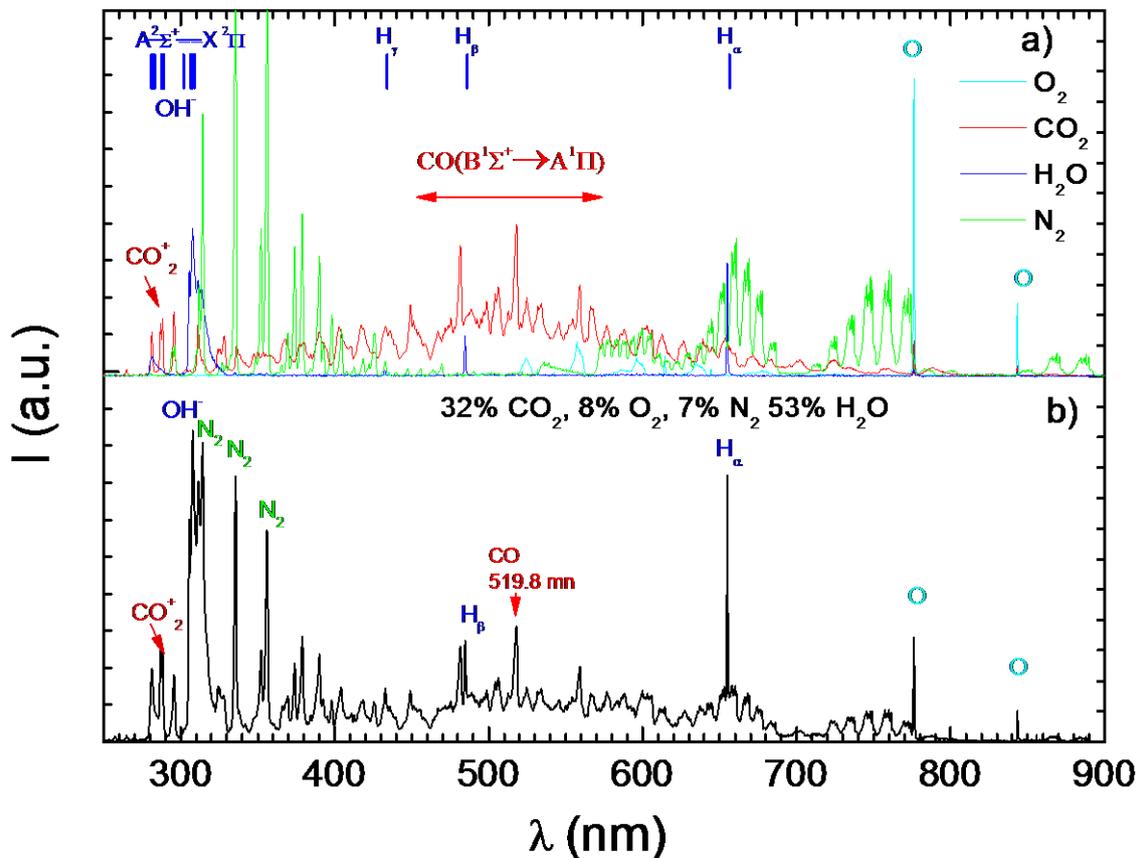
#### 4.8 Spettro di una miscela $H_2O$ , $CO_2$ , $N_2$ , $O_2$

Avendo studiato gli spettri delle componenti maggioritarie che sono presenti nei fumi di post combustione, abbiamo voluto investigare, per il momento solo qualitativamente, lo spettro di una miscela che abbia le percentuali di gas misurate in un impianto MILD. In particolare abbiamo utilizzato i risultati dell'analisi fumi condotta nell'ambito del progetto "Integrazione della tecnologia MILD in sistemi innovativi di combustione a basso impatto ambientale" del bando Efficienza Energetica di Industria 2015, sull'impianto ISOTHERM di Gioia del Colle (BA), realizzato da Sofinter S.p.A. Lo scopo era di verificare se fossero chiaramente distinguibili dei picchi associabili ad ogni gas di massa presente nella miscela

Dall'analisi effettuata risultava che i fumi di postcombustione nelle diverse marcie avessero le seguenti percentuali di gas di massa:

- $[CO_2] = 31-33\%$
- $[O_2] = 7.2 - 9.2 \%$
- $[N_2] = 5.7 - 12\%$
- $[H_2O] = 49.5 - 53.7\%$

Per il nostro studio abbiamo considerato una miscela composta dal 32% di  $CO_2$ , 8%  $O_2$ , 7%  $N_2$  e 53% di  $H_2O$ . Nella Figura 18 a) sono riportati gli spettri relativi ai plasmi di gas puri misurati con  $P = 50 \mu\text{bar}$  e  $V_b = 500V$  con indicazione delle righe e bande più significative per ciascuna specie. Tale figura serve come riferimento per analizzare a vista lo spettro della miscela riportato nella Figura 18 b). La misura effettuata mostra che per ogni gas di massa presente nella miscela esistono delle bande chiaramente distinguibili. Questo conferma che è possibile analizzare tale miscela a multicomponente mediante la tecnica spettroscopica OES



**Figure 18 a)** Spettri di emissione dei plasmi di solo  $O_2$  (ciano),  $CO_2$  (rosso),  $H_2O$  (blu)  $N_2$  (verde). Nello stesso grafico sono indicate le righe e le bande più intense di ciascuna specie.  
**b)** Spettro di emissione di una miscela costituita da 32%  $CO_2$ , 8% di  $O_2$ , 7% di  $N_2$  e 53% di  $H_2O$  (linea nera) con indicazione delle righe o bande attribuibili alle specie componenti la miscela.

## 5 Criteri individuati per la progettazione di D.O.S.E.

Per D.O.S.E (Detection Oxygen by Spectroscopic Emission) si intende uno strumento che possa essere collegato alla sezione di postcombustione di un impianto MILD e possa fornire la concentrazione relativa dell'ossigeno su tempi utili al controllo dei processi di combustione. Nel corso dell'ultimo biennio abbiamo definito l'hardware dello strumento che verrà completato nel corso della prossima annualità. Per completare D.O.S.E. serve ancora lo sviluppo di tutta la parte software i cui prodromi sono stati sviluppati durante l'attività sperimentale di questo anno (fare riferimento all'analisi  $CO_2 + O_2$ ). Il software non dovrà solamente eseguire il controllo dei vari strumenti e sensori collegati alla camera del plasma ma dovrà analizzare nel tempo gli spettri.

Allo stato attuale delle conoscenze acquisite intendiamo sviluppare il software seguendo i seguenti obiettivi:

- Utilizzando il proprio database interno, il programma rivelerà i picchi dei gas di massa presenti
- Eseguirà il calcolo dei rapporti delle intensità di tutte le bande considerate "sensibili".
- Riferendosi alle curve di calibrazione dovrà estrarre una configurazione univoca che riporti la variazione percentuale della concentrazione dell'ossigeno rispetto ai gas di massa presenti nei fumi.
- Nel caso in cui questa non fosse univoca (cosa che al momento non possiamo escludere), fornire l'intervallo di valori entro cui tale variazione è contenuta. Ovviamente in questo caso il risultato deve essere significativo per il funzionamento dell'impianto.

## 6 Conclusioni

Nel corso di questa annualità è stata realizzata la camera del plasma, che rappresenta il cuore dell'hardware del sistema D.O.S.E. Nel prossimo anno, si ha l'obiettivo di completare l'hardware e rendere lo strumento trasportabile per prove su impianti sperimentali. Lo sviluppo del software di D.O.S.E. dipenderà dalle misure di calibrazione che dovranno essere completate tenendo conto delle esperienze eseguite con gli impianti di combustione sperimentali in dotazione al nostro laboratorio IPSE.

Durante questa annualità è stata svolta un'intensa attività di caratterizzazione spettroscopica dei gas di massa presenti nei fumi di post combustione. Si sono analizzati gli spettri di miscele variamente composte. La miscela  $\text{CO}_2+\text{O}_2$  è stata rianalizzata in modo quantitativo arrivando a definire le curve di calibrazione sia nel caso si debba arrivare a determinare la concentrazione dell'ossigeno nei fumi, sia se si deve determinare la sua concentrazione relativa. Nel primo caso le relazioni trovati sono di tipo non lineare mentre nel secondo caso, le relazioni trovate sono ben approssimabili mediante relazioni lineari. Estendendo la metodologia adottata nel secondo caso a tutti i gas di massa presenti nei fumi, si potrà definire un algoritmo che determini in che misura la concentrazione l'ossigeno sia aumentato e in rapporto a quale dei gas presenti nella miscela abbia subito la variazione.

L'analisi degli spettri di miscele a multicomponenti che sono rappresentative dei gas di massa nell'impianto di post-combustione della Sofinter confermano la possibilità concreta di arrivare ad una rilevazione dell'ossigeno mediante tecnica spettroscopica di emissione nel UV-VIS-NIR.

## 7 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

## 8 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] S. Scaglione e D. Zola, «Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di combustione in regime MILD,» 2015.
- [3] U. Fantz, "Basic of plasma spectroscopy," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, p. S137, 2006.
- [4] G. Herzberg and J. W. T. Spinks, *Atomic spectra and atomic structure*, New York: Dover, 1944.
- [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand Comperi Inc., 1950.
- [6] M. R. Winchester and R. Payling, "Radio-frequency glow discharge spectrometry; A critical review," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 59, pp. 607-666, 2004.
- [7] J. Coburn e M. Chen, «Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density,» *Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 3134, 1980.
- [8] A. Greb, N. Kari, D. O'Connell and G. Timo, "Energy resolved actinometry for simultaneous measurement of atomic oxygen densities and local mean electron energies in radio-frequency driven plasmas," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 234105, 2014.
- [9] O. P. Bochkova e E. Y. Shreyder, *Spectroscopic Analysis of Gas Mixtures*, New York: Academic Press, 1965.
- [10] NIST, «NIST Atomic Spectra Database Lines,» [Online]. Available: [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
- [11] R. W. B. Pearse e A. G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, London: Chapman & Hall LTD, 1965.
- [12] M. R. Winchester e R. Payling, «Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review,» *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 59, pp. 607-666, 2004.
- [13] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, New York: McGraw-Hill, 1964.
- [14] W. Lochte-Holtgreven, *Plasma diagnostics*, Amsterdam: North Holland, 1968.
- [15] V. Sturm e R. Noll, «Laser-induced breakdown spectroscopy of gas mixtures of air, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> for simultaneous C, H, O and N measurement,» *Applied Optics*, vol. 42, n. 30, p. 6221, 2003.
- [16] A. c. Eckbreth, « Laser diagnostics for combustion temperature and species,» 1988.
- [17] HITRAN, «HITRAN online,» [Online]. Available: <http://hitran.org/>.
- [18] K. Kohse-Hoinghaus e J. Jeffries, *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor and Francis, 2002.