



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

## Analisi preliminare dei tempi caratteristici del sistema DOES

S. Scaglione, D. Zola, A. Gentili, C. Stringola, E. Giulietti

Report RdS/PAR2019/132

## ANALISI PRELIMINARE DEI TEMPI CARATTERISTICI DEL SISTEMA DOES

S. Scaglione, D. Zola, A. Gentili, C. Stringola, E. Giuliotti

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 (PTR\_19\_21)

Work Package WP3: "Power to Gas" (P2G)

Linea di Attività LA3.24: Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi: fuel-flexibility – sviluppo sezione H2-AGATUR e sistemi monitoraggio combustione

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del WP3: Eugenio Giacomazzi, ENEA

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI D.O.E.S.....	6
3 STUDIO DEL <i>TEMPO DI RITARDO</i> TRA LA VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE NEL GAS IN INGRESSO E LA MISURA DELLO SPETTRO.....	8
3.1 ANALISI DEL FLUSSO DI UN FLUIDO REALE ALL'INTERNO DI UNA TUBAZIONE .....	8
3.2 REGIME NELLA CAMERA DI D.O.E.S. ....	10
3.3 SETUP PER LE MISURE DI LABORATORIO. ....	12
3.4 SET-UP PER LE MISURE DEL TEMPO DI RITARDO .....	15
3.5 SOFTWARE IN LABVIEW PER LA MISURA DEL TEMPO DI RITARDO. ....	17
3.6 METODOLOGIA PER LA MISURA DEL TEMPO DI RITARDO .....	20
3.7 RISULTATI SPERIMENTALI .....	22
4 CONCLUSIONI.....	25
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	25
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

## Sommario

Il Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 (PTR\_19\_21) relativamente alla linea di attività LA3.24 intitolata “Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi: fuel-flexibility – sviluppo sezione H2-AGATUR e sistemi monitoraggio combustion”, prevede diverse attività riguardanti lo sviluppo di D.O.E.S (Detection Oxygen by Emission Spectroscopy), per il monitoraggio dei gas di post-combustione. In questo ambito, è stato realizzato lo studio preliminare del **tempo di ritardo** che intercorre tra la variazione della concentrazione relativa dei gas a monte della linea d’ingresso dei gas e la lettura della variazione dell’intensità negli spettri di emissione di tale miscela misurati da D.O.E.S.

Nel documento verrà descritto sinteticamente il funzionamento di D.O.E.S., la realizzazione dell’esperimento, le misure di laboratorio e l’analisi dei dati sperimentali riguardanti lo studio dei tempi di ritardo al variare della lunghezza della linea d’ingresso dei gas.

### Risultati attesi

Andamento dei tempi di ritardo al variare della lunghezza della linea d’ingresso del gas e funzione che stima i tempi di ritardo nella risposta di D.O.E.S. al variare della distanza dal punto in cui si spilla il gas dall’impianto.

### Output

Analisi preliminare dei tempi di ritardo del sistema D.O.E.S.

## 1 Introduzione

Il Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 (PTR\_19\_21) della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale prevede tre diversi Work Package di progetto. Le attività di ricerca descritte in questo documento rientrano nel WP3 intitolato “Power to Gas” (P2G) in cui sono investigate le tecnologie della catena P2G e P2L (“Power to gas Power to Liquid”) e nel quale è compresa la generazione elettrica flessibile da TurboGas (TG), per favorire la progressiva decarbonizzazione e la penetrazione delle energie rinnovabili nel sistema di produzione dell’energia elettrica.

Gli obiettivi del WP3 sono:

1. sviluppare i sistemi di accumulo P2G finalizzati allo storage dell'eccesso di produzione da vRES, ossia dalle fonti di energia rinnovabile non programmabili;
2. sviluppare sistemi innovativi per la produzione di H<sub>2</sub> e la sua conversione a CH<sub>4</sub>;
3. studiare la fuel flexibility di impianti TurboGas.

L’attività descritta nel presente documento si inquadra nel terzo obiettivo del WP3. Nonostante i TurboGas siano percepiti come tecnologie mature, il loro esercizio flessibile richiede però nuove tecnologie che prevedono cicli a CO<sub>2</sub> supercritica (sCO<sub>2</sub>), strategie di combustione e nuovi strumenti diagnostici.

Dato il potenziale aumento del rischio di instabilità di combustione, è anche importante monitorare in tempo reale la combustione e identificare con un certo anticipo i precursori delle instabilità in modo da adottare opportune procedure di controllo. Durante il precedente triennio di ricerca l'ENEA ha sviluppato un sistema avanzato di monitoraggio delle specie chimiche nei gas combusti di scarico denominato D.O.E.S. (*Detection of Oxygen by Emission Spectroscopy*) [1-6]. Il significato dell’acronimo indica che in origine lo sviluppo dello strumento riguardava il monitoraggio dell’ossigeno in impianti di ossi-combustione operanti in regimi senza fronte di fiamma [1, 2]. Lo sviluppo del sistema ha portato ad un’estensione delle sue possibilità, consentendo almeno in teoria, il monitoraggio di altre specie presenti nei gas di post combustione [3, 4].

D.O.E.S. utilizza la spettroscopia ottica di emissione nell’intervallo spettrale che va dall’ultravioletto (UV) al vicino infrarosso (NIR). La tecnica della spettroscopia ottica in emissione, è particolarmente promettente per individuare gli elementi atomici e molecolari presenti in una miscela di gas mediante l’innesco di un plasma confinato in una regione spaziale e acquisendo lo spettro emesso. L’analisi quantitativa dello spettro di emissione in termini di intensità relativa dei vari picchi di emissione, in funzione della lunghezza d’onda, consente di determinare le specie presenti e la loro concentrazione relativa.

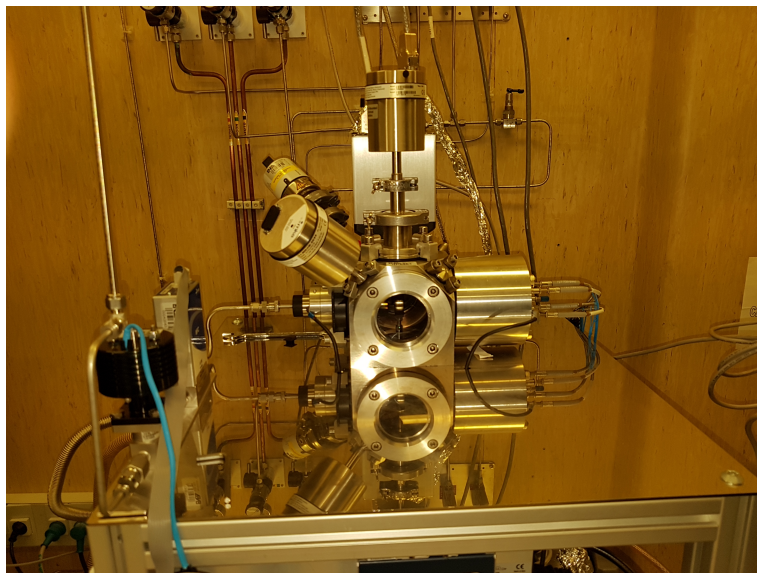
Lo sviluppo di D.O.E.S. è particolarmente importante per monitorare l’efficienza della combustione stessa. In particolare, negli impianti a oxycombustione, che operano a temperature maggiori di 700°C e a pressioni superiori ai 4 bar, in cui la concentrazione dell’ossigeno nella miscela dei gas rappresenta un parametro critico, lo strumento è in grado di effettuare delle misure senza essere in contatto diretto con tali proibitive condizioni di esercizio.

L’attività di sviluppo svolta su D.O.E.S. riguarda la Linea di Attività (LA) n.24 intitolata “Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi: fuel-flexibility – sviluppo sezione H2-AGATUR e sistemi monitoraggio combustione” ed è descritta in due rapporti tecnici distinti. Lo sviluppo del software di gestione e acquisizione di D.O.E.S. è descritto nel Rapporto Tecnico del PTR 2019, “Automatizzazione dei singoli sottosistemi di acquisizione e controllo del sistema” [7]. Nel presente Rapporto viene descritta la misura e l’analisi preliminare dei tempi di ritardo di D.O.E.S.

## 2 Principio di funzionamento di D.O.E.S

D.O.E.S misura lo spettro emesso dal gas immesso nella sua camera portando il gas nello stato di quasi plasma. Per “*quasi plasma*”<sup>1</sup> s’intende uno stato gassoso della materia composto da elettroni, ioni e atomi neutri confinato in un volume avente carica spaziale totale nulla. In queste condizioni, gli atomi e le molecole, sia neutre che ionizzate del gas, urtano tra di loro e con gli elettroni accelerati dal campo elettrico locale. Nel plasma, le particelle, (per particelle si intende atomi e molecole neutre, ioni atomici e molecolari), transiscono da uno stato a più alta energia a uno stato a energia più bassa emettendo fotoni in tempi che generalmente sono nell’ordine dei microsecondi. Le transizioni da uno stato all’altro sono caratterizzati dall’emissione di fotoni che hanno un’energia e una lunghezza d’onda  $\lambda$  che è caratteristica dei livelli di energia coinvolti nel processo di diseccitazione. L’energia dei livelli atomici e molecolari sono caratteristici della specie chimica. L’insieme dei fotoni emessi nelle varie transizioni permesse nelle condizioni di pressione, temperatura e campo elettrico in cui si trova il plasma, origina lo spettro della sostanza che è quindi caratteristico della specie contenuta nel plasma [1-2]. L’idea sulla quale si fonda D.O.E.S. è quindi quella d’individuare univocamente la variazione di una specie chimica all’interno di una miscela di gas, quando questa è nello stato di “*quasi plasma*”, misurando e analizzando lo spettro emesso. Sebbene via siano numerose applicazioni basate sulla misura dello spettro emesso dalle sostanze, D.O.E.S. è stato ideato per monitorare la combustione analizzando i gas di postcombustione in tempi tali da renderlo idoneo e affidabile per applicazioni industriali.

Le misure effettuate da D.O.E.S. mostrato in **Figura 1**, si basano sui i rapporti tra le intensità di luce emessa dal plasma in poche bande a lunghezze d’onda  $\lambda$  che sono caratteristiche per le varie molecole presenti nella miscela di gas in ingresso. La selezione delle bande caratteristiche per ogni specie si basa sia sull’uso di un database di spettri creato mediante i dati riportati nella letteratura scientifica [1-3], sia sulle misure di spettri di singole specie gassose eseguite con D.O.E.S [3-4]. Il monitoraggio quantitativo della percentuale dei gas nella miscela si basa su curve di calibrazione e su algoritmi ancora in fase di sviluppo. La variazione nel tempo dello spettro di emissione delle specie presenti, permette il monitoraggio on-line della concentrazione relativa delle specie chimiche nei gas di scarico.



**Figura 1. Particolare della camera da vuoto con il plasma a Radio Frequenza: in questo esempio si tratta di una miscela di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.**

<sup>1</sup> 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.

Il sistema D. O.E.S. 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 pompa turbomolecolare e una pompa rotativa. Sulla flangia di uscita è posta una valvola a farfalla che è retroazionata da un misuratore di pressione capacitivo, (misuratore di pressione assoluta). Mediante la variazione dell'apertura della valvola a farfalla si ottiene una pressione costante che non dipende dal valore del flusso in ingresso.

Il sistema di accensione del plasma è costituito da una sorgente RF e da un adattatore di impedenza automatico (matching network). Il generatore RF lavora in condizioni tali da operare in regime di tensione di bias costante tra anodo e catodo. Il gas da analizzare viene immesso nella camera attraverso il catodo del sistema che è un cilindro cavo, mentre l'anodo è un anello di acciaio. Il generatore varia nel tempo la potenza erogata mentre la matching network varia l'impedenza di ingresso di D.O.E.S in modo che la potenza riflessa sia trascurabile rispetto alla potenza erogata dal generatore. Tali continui adattamenti del generatore e della matching network sono attuati per mantenere costante la tensione di bias tra anodo e catodo. Mantenere la pressione e la tensione di bias costanti garantisce la stabilità del plasma e la ripetibilità delle misure spettrometriche.

Assialmente al catodo e all'anodo, ad una distanza di circa 150 mm dall'anodo, sono poste quattro fibre che raccolgono la luce generata dal plasma. D.O.E.S. si fonda anche sullo sviluppo tecnologico realizzato negli ultimi anni nel campo degli spettrometri. È possibile avere a disposizione spettrometri compatti il cui sensore è un ccd stabilizzato in temperatura mediante celle Peltier. Ciò consente di avere una stabilità molto elevata della risposta del sensore, un rapporto segnale rumore molto elevato (1000:1) e un rumore elettronico trascurabile. La stabilizzazione in temperatura del sensore evita quindi il drift nel tempo dell'intensità misurata. La tecnologia degli spettrometri utilizzati in D.O.E.S. consentirebbe di acquisire uno spettro ogni 10 ms. L'attuale sviluppo dello strumento consente di acquisire uno spettro ogni 500 ms. Questo intervallo di tempo garantisce un monitoraggio continuo delle variazioni di concentrazione nel gas in ingresso a D.O.E.S, al netto del tempo di ritardo che è oggetto della presente relazione.

### 3 Studio del *tempo di ritardo* tra la variazione della concentrazione nel gas in ingresso e la misura dello spettro.

Quando si effettua una misura on-line è importante avere un'idea del **tempo di ritardo**, (*delay time*) con il quale un sistema reale più o meno complesso, che subisce la variazione di una grandezza fisica in ingresso, riesce effettivamente a rilevare tale variazione.

Il *tempo di ritardo* quindi, è utilizzato per rappresentare la non immediata risposta dei sistemi reali a qualche variazione in ingresso al sistema, cosa che complica non poco la regolazione del sistema stesso.

Nel seguito verranno descritte:

1. l'analisi teorica effettuata sul regime del flusso nella linea d'ingresso;
2. il regime nella camera di D.O.E.S.;
3. il setup sperimentale utilizzato per le misure del tempo di ritardo;
4. il software in Labview realizzato per effettuare le misure del tempo di ritardo;
5. la metodologia adottata per effettuare le misure;
6. i dati sperimentali e l'analisi delle misure.

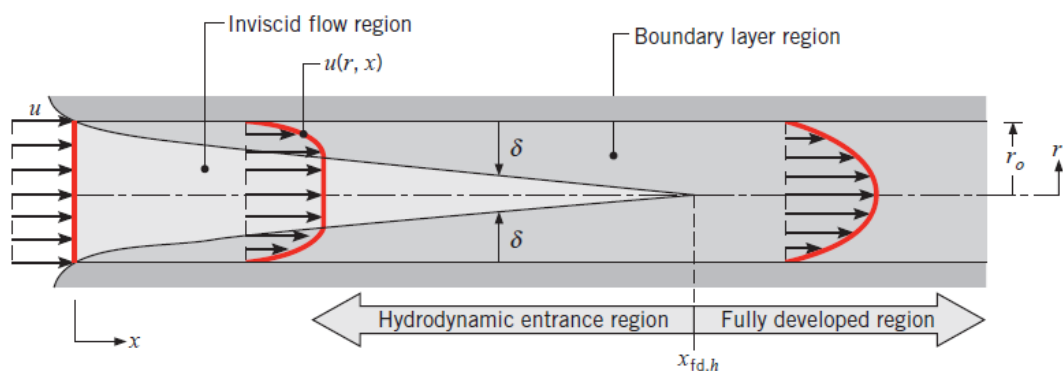
#### 3.1 Analisi del flusso di un fluido reale all'interno di una tubazione

Un flusso interno è caratterizzato dall'essere confinato da una superficie. Questo fa sì che lo sviluppo dello strato limite finisca per essere vincolato dalle condizioni geometriche.

All'interno di un tubo in cui scorre un gas, appena imboccato il tubo, si ha una parte iniziale chiamata la "*regione di ingresso*" in cui vi è un differente scambio termico ed un differente attrito rispetto alla "*regione di moto completamente sviluppato*". Il profilo di velocità nella "*regione di ingresso*", come nello strato limite, cambia con  $x$  fino ad arrivare al valore di un'ascissa di completo sviluppo oltre la quale la velocità rimane invariante rispetto ad  $x$ , (vedi **Figura 2**).

Il profilo di velocità cambierà in modo da rispettare la legge di conservazione della massa. La velocità nel profilo completamente sviluppato è di tipo parabolico, con valore massimo sull'asse centrale del tubo e nullo al contatto con la parete ("*legge di Poiseuille*"), mentre il gradiente di pressione è sempre negativo.

Generalmente, si ipotizza che il moto diventa *turbolento* ad un valore dell'ascissa  $x$  dall'ingresso nel tubo, pari a circa  $10 \times D$ , indicando con  $D$  il diametro della tubazione circolare.



**Figura 2. Sviluppo dello strato limite in un flusso laminare interno ad un tubo circolare.**

A differenza del caso ideale, in un fluido reale in movimento (anche se è in regime laminare, ossia a basse velocità), le lamine sottili, di cui possiamo ancora immaginare essere costituito il fluido, non sono più in grado di scorrere l'una sull'altra senza attrito. Anche in questo caso il movimento del fluido è sempre parallelo alla



superficie delle lamine ma stavolta, proprio a causa della presenza dell'attrito, nel movimento sarà speso del lavoro.

Per stabilire se un fluido reale in movimento possa essere considerato in regime laminare occorre calcolare il *numero di Reynolds* ( $Re$ ), che è un numero adimensionale dato da:

$$Re = \frac{\rho U_m D}{\mu} = \frac{U_m D}{\nu}$$

nel quale:

$\rho$  = densità del fluido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$U_m$  = velocità media del fluido ( $\text{m}/\text{s}$ )

$D$  = diametro della tubazione ( $\text{m}$ )

$\mu$  = viscosità dinamica del fluido ( $\text{kg} / \text{m}\cdot\text{s}$ )

$\nu = \mu/\rho$  = viscosità cinematica ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

Per quanto riguarda l'interpretazione fisica, si ha che il *numero di Reynolds* rappresenta fisicamente il rapporto tra le *forze d'inerzia* ( $F_i = m \cdot a \cong \rho S L \frac{L}{t^2}$ ) e quelle *viscose* ( $F_v = \frac{\mu S \Delta U}{\Delta L} \cong \frac{\mu S L}{L t}$ ) agenti su una particella fluida che si muove con velocità  $U$  all'interno dello stesso fluido.

Il *numero di Reynolds* consente di valutare se il flusso di scorrimento di un fluido è in un regime laminare, (in corrispondenza del quale si hanno valori più bassi del numero di Reynolds) o in un regime turbolento, (in corrispondenza del quale si hanno valori più elevati del parametro). Il passaggio tra regime laminare e regime turbolento può essere previsto sfruttando il "*diagramma di Moody*", con il quale può essere calcolato il coefficiente di attrito viscoso a partire dai valori del numero di Reynolds e della scabrezza relativa.

A grandi linee si può affermare che per valori di  $Re_{\text{reale}} < 1000$  il fluido reale può essere considerato in *regime laminare*, e per valori di  $Re_{\text{reale}} > 3000$  il moto è sicuramente *turbolento*. Per valori  $1000 < Re_{\text{reale}} < 3000$  si ha il *regime di transizione o instabile*.

Nel nostro caso abbiamo che:

$D$  = diametro interno del tubo = 4 mm = 0.004 m

$S$  = sezione del tubo =  $\pi r^2 = 12.56 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

$Q_{O_2}$  = portata volumetrica di ossigeno = 5 sccm

$Q_{CO_2}$  = portata volumetrica di anidride carbonica = 5 sccm

$Q_{\text{sccm\_mix}}$  = portata volumetrica totale della miscela  $O_2 + CO_2 = 5 + 5 = 10 \text{ sccm}$

Si ricorda che la portata volumetrica in SCCM indica "*Standard Cubic Centimeters (per) Minute*" alle condizioni di riferimento standard di  $P_s = 1 \text{ atm}$  e  $T_s = 0^\circ \text{C}$ .

Se indichiamo con:

#### **CONDIZIONI STANDARD**

$Q_{\text{sccm}}$  = portata volumetrica (in SCCM) alle condizioni standard di pressione ( $P_s = 1 \text{ atm}$ ) e temperatura ( $T_s = 0^\circ \text{C}$ )

$P_s$  = pressione standard = 1 atm = 1.01325 bar

$T_s$  = temperatura standard = 0 °C = 273.15 K

#### **CONDIZIONI ATTUALI**

$Q_{x\_mix}$  = portata volumetrica (in  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) alle condizioni " $x$ " di pressione ( $P_x$ ) e temperatura ( $T_x$ )

$P_x$  = pressione alla condizione " $x$ " = 19 mbar = 0.019 bar

$T_x$  = temperatura alla condizione " $x$ " = 25 °C = 298.15 K

La portata volumetrica alle condizioni attuali  $x$  è quindi:

$$Q_{x\_mix} = Q_{scm} \cdot \frac{P_s}{P_x} \cdot \frac{T_x}{T_s} = 10 \cdot (53.32) \cdot (1.09) = 581.188 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$= 581.188 \cdot (10^{-6} \text{ m}^3) \cdot (1/60 \text{ sec}) = 9.68 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

La velocità media della miscela in ingresso sarà:

$$U_m = \text{velocità media della miscela} = Q_{x\_mix} / S = (9.68 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}) / (12.56 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2) = 0.77 \text{ m/s}$$

Poiché, come già detto, le condizioni del flusso nella sezione di ingresso sono  $P_x = 19 \text{ mbar} = 1900 \text{ Pa}$  e  $T_x = 25 \text{ °C} = 298.15 \text{ K}$ , le caratteristiche della miscela di  $O_2$  e  $CO_2$  sono le seguenti:

$X_{O_2}$  = frazione molare di ossigeno = 0,5

$X_{CO_2}$  = frazione molare di anidride carbonica = 0,5

$\rho_{mix}$  = densità della miscela in ingresso =  $0.02914 \text{ kg/m}^3$

$\mu_{mix}$  = viscosità dinamica della miscela in ingresso =  $1.74752 \cdot 10^{-5} \text{ kg / m}\cdot\text{s}$

$\nu_{mix} = \mu/\rho$  = viscosità cinematica della miscela in ingresso =  $59.97 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

Da quanto prima detto si ha che il numero di Reynolds per questa miscela e queste condizioni operative è:

$$Re = \frac{U_m D}{\nu_{mix}} = \frac{(0,77 \frac{m}{s}) \cdot (0,004 \text{ m})}{(59,97 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s})} = 5.13$$

quindi il flusso in esame è sicuramente laminare.

### 3.2 Regime nella camera di D.O.E.S.

Come risulta dalla sezione precedente, il diametro dei tubi della linea d'ingresso e la pressione nella linea determinano che il gas che arriva in D.O.E.S. è in regime di moto laminare. Affinché la miscela in ingresso a D.O.E.S sia identica in percentuale a quella contenuta nella camera di D.O.E.S. è necessario verificare che il flusso dalla camera di D.O.E.S alla pompa turbomolecolare non sia in regime di flusso laminare viscoso. Com'è noto, il tipo di regime laminare viene determinato dal numero adimensionale di Knudsen  $K_{nu}$  [8]:

$$K_{nu} = \frac{\ell}{D}$$

Dove  $D$  è il diametro del diaframma che collega la camera di D.O.E.S. alla pompa turbomolecolare ed  $\ell$  è il cammino libero medio delle molecole.

Per  $K_{nu} < 0.01$  il flusso laminare è in regime viscoso

Per  $0.01 \leq K_{nu} \leq 0.5$  il flusso laminare è in regime intermedio anche detto regime di Knudsen

Per  $K_{nu} > 0.5$  il flusso laminare è in regime molecolare

Tra la camera di D.O.E.S. e la pompa turbomolecolare vi è la valvola a farfalla; nel caso in cui questa sia aperta al 100%,  $D$  ha un diametro  $D_{100\%} = 0.063 \text{ m}$ . Per flussi intorno ai 5 sccm, per mantenere la pressione  $P$  al valore costante di  $0.050 \text{ mbar} = 5 \text{ Pa}$ , la valvola a farfalla è aperta all'8%. Questo implica che  $D$  abbia un diametro equivalente pari a  $D_{8\%} = 0.0178 \text{ m}$ . Per un flusso di 10 sccm, la valvola a farfalla si apre al 15% del suo valore massimo e quindi  $D_{15\%} = 0.0243 \text{ m}$ . Infine, per l'apertura massima consentita della valvola a farfalla, pari al 30% della sua sezione massima, al di sopra del quale la pompa turbomolecolare va in sovraccarico,  $D_{30\%} = 0.0349 \text{ m}$ .

Il cammino libero medio della molecola è dato da:

$$\ell = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}\xi^2 P} \quad (1)$$

dove:

- $k = 1.380 \cdot 10^{-23}$  J/K è la costante di Boltzman,
- $T$  è la temperatura termodinamica del gas in gradi Kelvin,
- $P$  è la pressione in Pa,
- $\xi$  è il diametro molecolare in metri.

Alla temperatura  $T = 298.15$  K e alla pressione  $P = 5$  Pa il cammino libero medio è dato da:

$$\bar{\ell} = (1.853 \times 10^{-22} \xi^{-2}) \text{ m} \quad (2)$$

Nella Tabella sono riportati i cammini liberi medi calcolati per D.O.E.S. delle molecole più comuni:

**Tabella 1 Cammini liberi medi e il numero di Knudsen per varie aperture della valvola a farfalla e per le molecole più comuni nei gas di combustione.**

Molecola	Diametro Molecolare (m)	Cammino libero medio ( $T=298.15$ K, $P = 5.0$ Pa) (m)	$K_{nu}$ (8%)	$K_{nu}$ (15%)	$K_{nu}$ (30%)
H <sub>2</sub>	$0.268 \times 10^{-9}$	$2.580 \times 10^{-3}$	0.1449	0.1062	0.074
N <sub>2</sub>	$0.378 \times 10^{-9}$	$1.297 \times 10^{-3}$	0.0729	0.0534	0.037
O <sub>2</sub>	$0.365 \times 10^{-9}$	$1.391 \times 10^{-3}$	0.0781	0.0572	0.040
H <sub>2</sub> O	$0.460 \times 10^{-9}$	$8.757 \times 10^{-4}$	0.0492	0.0360	0.025
Aria	$0.376 \times 10^{-9}$	$1.311 \times 10^{-3}$	0.0736	0.0539	0.038
CO	$0.379 \times 10^{-9}$	$1.290 \times 10^{-3}$	0.0725	0.0531	0.037
CO <sub>2</sub>	$0.466 \times 10^{-9}$	$8.533 \times 10^{-4}$	0.0479	0.0351	0.024
CH <sub>4</sub>	$0.418 \times 10^{-9}$	$1.061 \times 10^{-3}$	0.0596	0.0436	0.030
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$0.496 \times 10^{-9}$	$7.532 \times 10^{-4}$	0.0423	0.0310	0.022

Come si può evincere dalla tabella, in D.O.E.S. il regime laminare è di tipo intermedio. Questo regime si può schematizzare come una coesistenza di un regime molecolare e di un regime viscoso. In questo regime, la conduttanza e la velocità di pompaggio dipendono debolmente dalla pressione e dalla massa delle molecole. Le misure descritte nel Rapporto tecnico del PAR 2016, Ref. [4], mostrano che effettivamente le intensità caratteristiche delle bande attribuite alle molecole presenti nella miscela, nel limite degli errori sperimentali, non dipendono dalla pressione nella camera di D.O.E.S.; ovvero pur essendoci un regime intermedio, nel limite degli errori sperimentali, in D.O.E.S. vi è sempre la stessa miscela che abbiamo immesso all'ingresso. Se ne deduce che la velocità di pompaggio nel regime in cui si trova la camera di D.O.E.S. dipende poco dalla massa delle molecole. Comunque una riduzione dell'apertura del diaframma e una pressione in camera di DOES inferiore a 5 Pa, che implica un flusso in ingresso più piccolo di 10 sccm, modificano il flusso laminare in DOES verso un regime con caratteristiche di tipo più molecolare.

Al contrario in un regime di flusso viscoso si avrebbe una dipendenza della velocità di pompaggio dal tipo di molecola e quindi si potrebbe avere, su tempi lunghi, una concentrazione diversa della miscela in D.O.E.S. da quella in ingresso a causa dei maggior tempi di residenza in camera delle specie di massa maggiore. Si possono comunque adottare delle procedure tali da ridurre l'effetto di accumulo, quale ad esempio un pompaggio periodico della camera di D.O.E.S. per portarla a pressioni inferiori a  $10^{-4}$  mbar = 0.01 Pa, in regime sicuramente molecolare per ogni specie, anche se ciò comporta una sospensione breve del monitoraggio, perché il plasma non si accende a tali pressioni.

### 3.3 Setup per le misure di laboratorio.

Per effettuare le misure di laboratorio, D.O.E.S. necessita di un sistema di flussimetri e di uno strumento che è in grado di controllare il flusso dei singoli gas. Questa dotazione quindi non è parte di D.O.E.S ma viene utilizzata per effettuare le misure degli spettri, immettendo in D.O.E.S. miscele di gas con valori prestabiliti delle concentrazioni. Queste misure servono soprattutto per sviluppare l'algoritmo per l'analisi quantitativa, per calibrare lo strumento e per indagare eventuali criticità nel funzionamento di D.O.E.S.

I gas utilizzabili per effettuare i test di laboratorio su D.O.E.S sono l'O<sub>2</sub>, il CO<sub>2</sub>, l'Ar (argon), il CO, il N<sub>2</sub>, l'Aria, e H<sub>2</sub>O vaporizzata.

Con l'esclusione dell'acqua, ogni gas è collegato ad un flussimetro MF-1 della MKS. In **Tabella 2** sono riassunte alcune delle caratteristiche dei flussimetri utilizzati per i vari gas.

**Tabella 2. Valori dei valori di fondo scala relativi alle diverse linee di gas.**

Tipo di gas	Modello di flussimetro della MKS	Gas di taratura	Fondo scala della portata volumetrica del flussimetro
O <sub>2</sub>	MF-1	N <sub>2</sub>	10 sccm
CO <sub>2</sub>	MF-1	N <sub>2</sub>	50 sccm
Ar	MF-1	N <sub>2</sub>	50 sccm
CO	MF-1	N <sub>2</sub>	10 sccm
N <sub>2</sub>	MF-1	N <sub>2</sub>	50 sccm
Aria	MF-1	N <sub>2</sub>	10 sccm
H <sub>2</sub> O	Valvola micrometrica	N <sub>2</sub>	ND



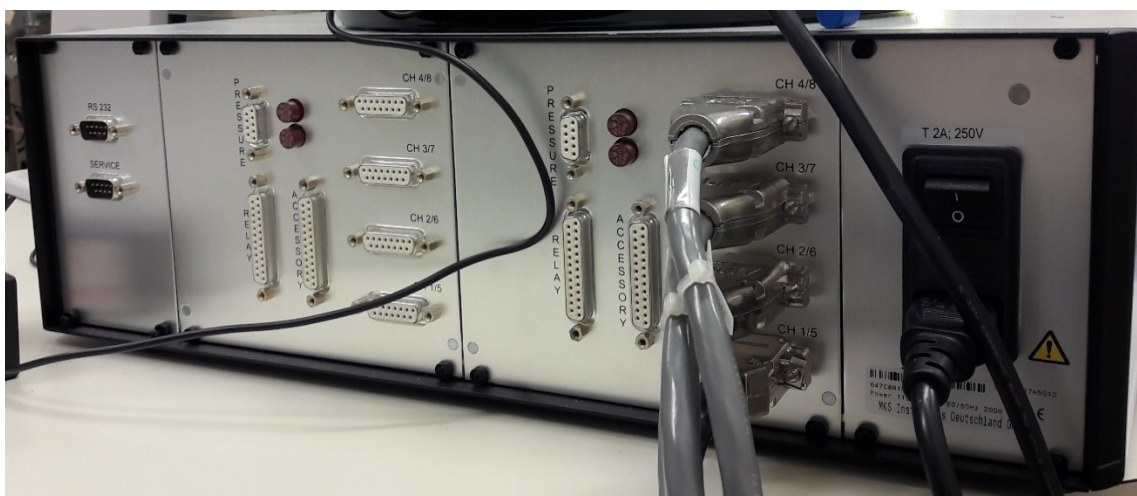
**Figura 3. Sistema per la miscelazione dei gas, che è costituito da alcuni flussimetri Mass Flow Control (MFC) modelli MF-1 della MKS.**

In **Figura 3**, è mostrato il sistema realizzato con alcuni flussimetri MF-1 per immettere il gas nella linea d'ingresso di DOES.

I flussimetri sono controllati da un Multi channel Gas Controller (MGC) Type 647C della MKS (**Figura 4**), con il quale si può controllare in maniera indipendente fino ad 8 flussimetri MKS, (lo schema di controllo è mostrato in **Figura 5**). In tal modo si possono produrre miscele con 8 specie differenti. Tale strumento può essere controllato localmente dal pannello frontale, oppure da remoto tramite l'uso di una porta di interfaccia analogica RS-232. Lo strumento gestisce i flussi mediante un controllo PID digitale che garantisce la stabilità della portata del gas al variare della pressione sulla linea.



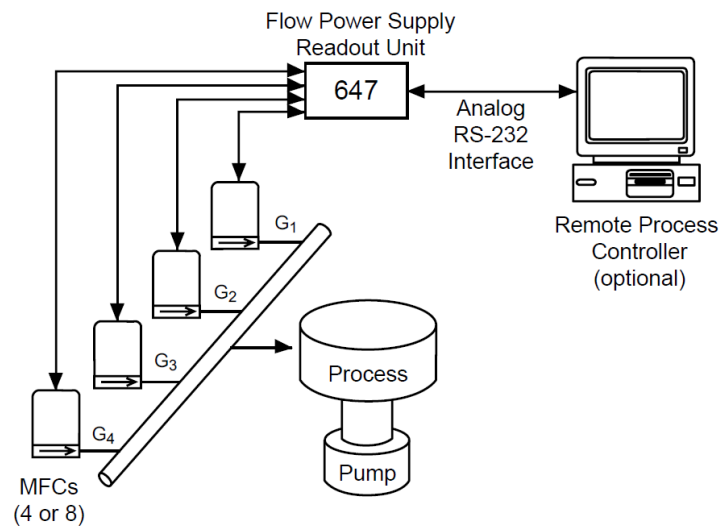
(a)



(b)

**Figura 4. Multi channel Gas Controller Type 647C della MKS: pannello frontale (a) e posteriore (b).**

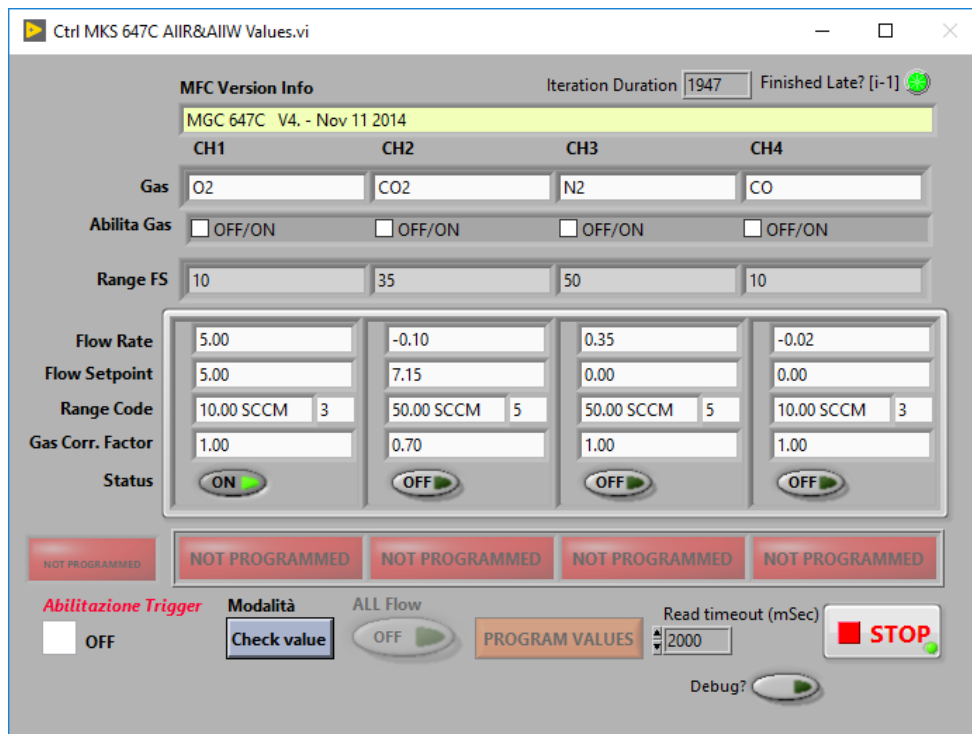
Il controllore del gas multicanale è parzialmente gestito in remoto mediante un software realizzato in house in LabVIEW. La versione attuale del Virtual Instrument (VI) interroga il controllore per ottenere diverse informazioni quali: il tipo di gas associato al canale, il valore del flusso massimo consentito per quel canale, lo stato del canale, ovvero se sta flussando il gas o meno, il valore di flusso selezionato e quello effettivamente misurato etc. I flussimetri sono tarati per un flusso di azoto; poiché il canale può flussare un gas diverso, è necessario associare al canale un "fattore di correzione" che dipende dal tipo di gas che è regolato dal flussimetro. Questo fattore di correzione determina il valore reale della portata.



**Figura 5. Schema del controllo della portata massica tramite un Multi channel Gas Controller Type 647C della MKS.**

Il programma di gestione remoto, il cui pannello è mostrato in **Figura 6**, è attualmente in via di sviluppo, sebbene inizialmente non fosse stato previsto la realizzazione di un VI nello svolgimento della presente attività. Il VI consente di:

- gestire e impostare "Flow" on/off per 4 tipi di gas per formare le miscele;
- calcolare il Range del Fondo Scala ("Range FS");
- leggere i parametri del "Flow Rate", "Flow Setpoint", "Range Code" e "Gas Correction Factor";
- impostare il "Flow Setpoint";
- abilitare le impostazioni scelte;
- settare un trigger software utilizzabile da altri moduli del sistema sviluppato.

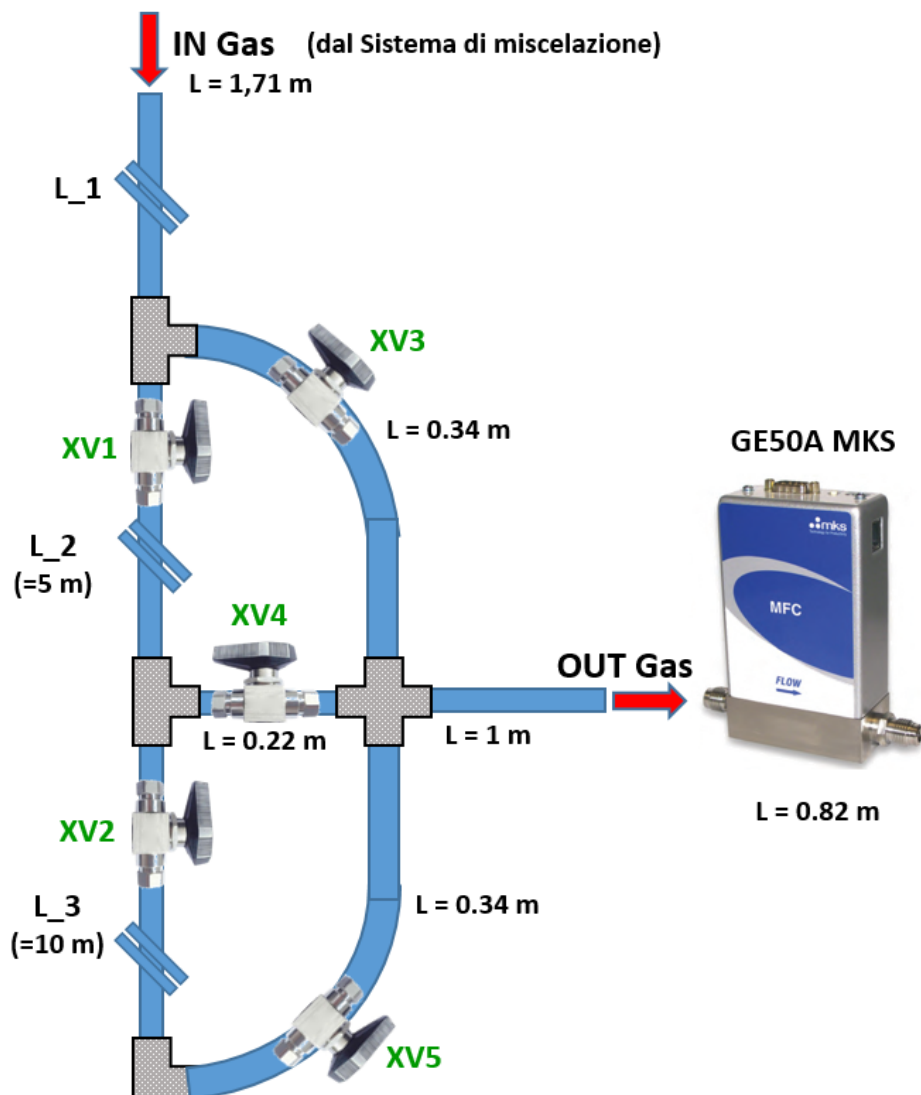


**Figura 6. Interfaccia SW del programma di gestione del Multi channel Gas Controller Type 647C della MKS.**

### 3.4 Set-up per le misure del tempo di ritardo

Per effettuare l'analisi dei *tempi di ritardo* del sistema D.O.E.S. relativamente ad una sollecitazione dovuta ad cambiamento della concentrazione del gas a monte della linea in ingresso, si è progettato e realizzato un set-up sperimentale schematizzato in **Figura 7** che consente la variazione della *lunghezza totale*  $L_{tot}$  della linea d'ingresso di D.O.E.S. Come si può vedere dallo schema in **Figura 7**, utilizzando un sistema di cinque valvole on/off (XV), è possibile variare la *lunghezza totale* del flusso del gas, avendo così la possibilità di effettuare diverse misure sperimentali del *Tempo di ritardo* in funzione della *lunghezza totale* ( $L_{tot}$ ).

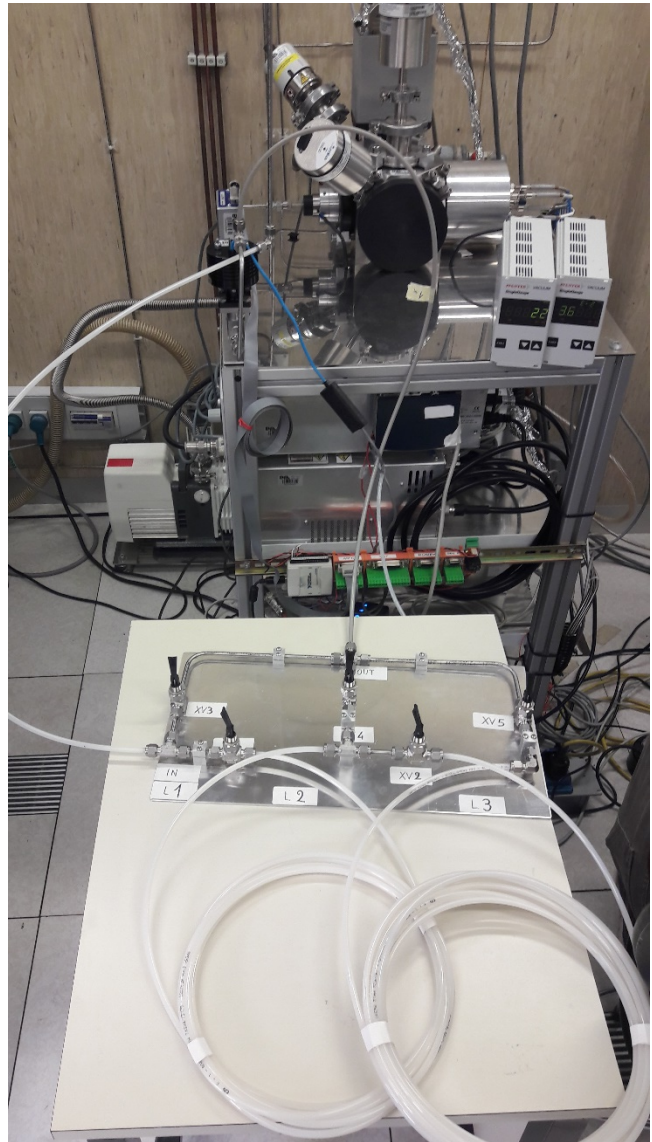
Per effettuare tali prove sono stati acquistati 2 rotoli da 30 m di tubazione in nylon, il cui diametro interno è di 4 mm e mediante raccordi e valvole Swagelok si è realizzato il sistema mostrato in **Figura 8 (a)**.



**Figura 7.** Schema del sistema di valvole del set-up realizzato per effettuare le prove della stima dei tempi di ritardo.



(a)



(b)

Figura 8. Sistema di valvole (a) del set-up (b) realizzato per le prove della stima dei tempi di ritardo .

La lunghezza dei due tratti è  $L_2 = 5.0$  m e  $L_3 = 10.0$  m, mentre la lunghezza del tratto  $L_1$  è variata utilizzando tre prove di diversa lunghezza. Considerando che la lunghezza della linea di miscelazione dei gas, già preesistente è di 1.71 m, e quello a valle è di 1.82 m, è possibile ottenere la seguente test-matrix di 15 lunghezze di linee d'ingresso diverse (Tabella 3).



**Tabella 3. Test-matrix per variare la lunghezza della linea di alimentazione.**

Ramo iniziale L_1 ( m )	Stato delle Valvole on/off		Rami attivi		Lunghezza totale
	ON	OFF	L_2 ( =5 m )	L_3 ( =10 m )	L_tot ( m )
/	/	/	/	/	<b>2.53</b>
1	XV3	XV1, XV2, XV4, XV5	/	/	<b>4.87</b>
	XV1, XV4	XV2, XV3, XV5	5	/	<b>9.75</b>
	XV1, XV2, XV5	XV3, XV4	5	10	<b>19.87</b>
5	XV3	XV1, XV2, XV4, XV5	/	/	<b>8.87</b>
	XV1, XV4	XV2, XV3, XV5	5	/	<b>13.75</b>
	XV1, XV2, XV5	XV3, XV4	5	10	<b>23.87</b>
8	XV3	XV1, XV2, XV4, XV5	/	/	<b>11.87</b>
	XV1, XV4	XV2, XV3, XV5	5	/	<b>16.75</b>
	XV1, XV2, XV5	XV3, XV4	5	10	<b>26.87</b>
14	XV3	XV1, XV2, XV4, XV5	/	/	<b>17.87</b>
	XV1, XV4	XV2, XV3, XV5	5	/	<b>22.75</b>
	XV1, XV2, XV5	XV3, XV4	5	10	<b>32.87</b>
17	/	/	/	/	/
	XV1, XV4	XV2, XV3, XV5	5	/	<b>24.75</b>
	XV1, XV2, XV5	XV3, XV4	5	10	<b>34.87</b>

In Figura 8 b, è mostrato il set-up sperimentale completo utilizzato per effettuare le misure.

### 3.5 Software in Labview per la misura del tempo di ritardo.

Per misurare il tempo di ritardo è stata sviluppata in house in Labview una nuova funzionalità del Virtual Instrument che controlla in modo remoto gli spettrometri. Tale strumento, descritto in dettaglio nei rapporti tecnici citati in Ref. 6 e 7, consente:

- di impostare parametri quali *integration time*, *average*, *boxcar width*, ect.;
- di mostrare gli spettri dei quattro Spettrometri in maniera separata (tipologia di Spettro "Multiplo") in base ai rispettivi range di lunghezze d'onda  $\Delta\lambda$  di funzionamento, oppure in maniera integrale (tipo di Spettro "Singolo") per ottenere un unico spettro;
- di leggere le temperature dell'elettronica ("Board T") e del detector ("Detect T") di ogni singolo Spettrometro;

- d) di individuare dei picchi degli spettri anche con tecnica *wavelet*;
- e) di salvare uno *“snapshot volatile”* per usi estemporanei.

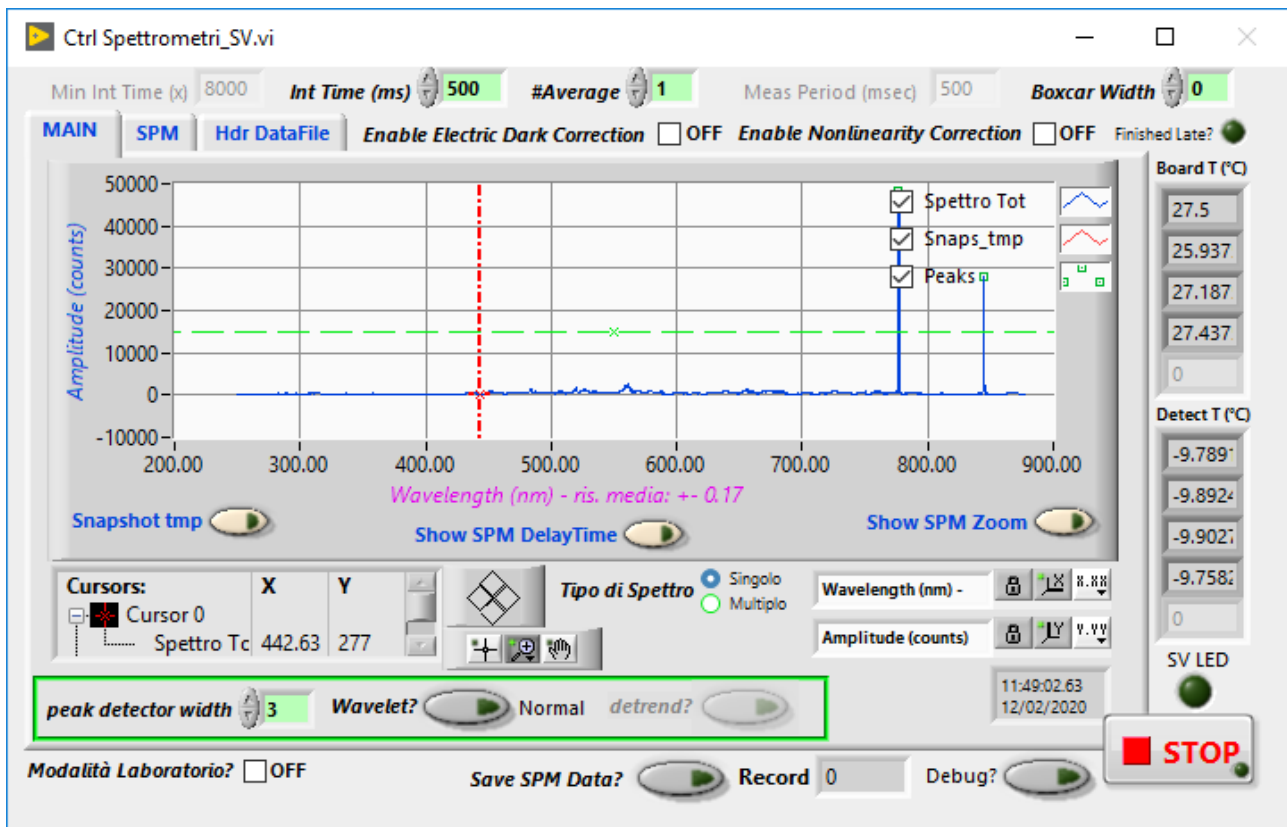
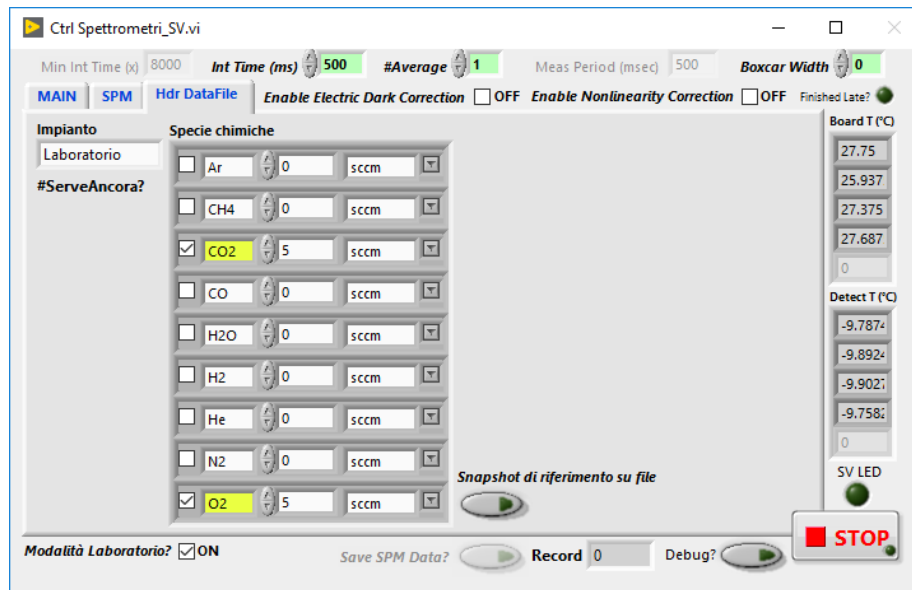


Figura 9. Interfaccia SW del programma di gestione degli Spettrometri QE-PRO della Ocean Optics.

Mediante il pannello di controllo del programma mostrato in **Figura 9** è possibile impostare anche la correzione del segnale dovuto al rumore elettronico e quello degli effetti non lineari. Il salvataggio su file degli spettri in modalità continua si effettua cliccando su *“Save SPM Data ?”*, (in basso al centro nella in **Figura 9**). Per ogni spettrometro, viene creato un file in cui, la prima colonna riporta il tempo in cui lo spettro è acquisito e le successive colonne riportano le intensità di tutte le lunghezze d’onda acquisite dallo spettrometro. Ad ogni acquisizione successiva si aggiunge una riga al file generato. Il salvataggio dei dati si interrompe cliccando nuovamente sullo stesso pulsante. I file sono organizzati sul PC secondo un albero di cartelle il cui nome fa riferimento all’anno mese e giorno in cui sono stati acquisiti i dati. Il VI consente una modalità denominata *“Modalità Laboratorio?”*, (selezionando il box in basso a sinistra in **Figura 9**), in cui è possibile il salvataggio di un singolo spettro generato da una miscela di gas ottenuta in laboratorio.



**Figura 10** Maschera per la modalità Laboratorio del VI degli spettrometri

Nella maschera del programma che è mostrata in **Figura 10**, è possibile selezionare i gas con i rispettivi flussi in sccm che sono utilizzati per comporre la miscela. La maschera ha il solo scopo di comporre il nome del file in cui verranno registrati i dati. In questo modo è possibile comporre una collezione di spettri ottenuti per le più varie concentrazioni di gas. Tale modalità è stata utilizzata per registrare gli spettri di riferimento per le misure del tempo di ritardo così come illustrato nella sezione successiva. Tali spettri sono il riferimento iniziale e finale per le misure del tempo di ritardo del D.O.E.S. in funzione della lunghezza della linea di alimentazione del gas in ingresso allo strumento.

Per la misura del tempo di ritardo, si utilizza un'altra funzionalità del VI degli spettrometri, selezionando "Show SPM Delay Time". Appare quindi un'altra maschera, mostrata in **Figura 11** in cui si selezionano i file di riferimento. Il grafico dei punti dello spettro contenuti in tali file è mostrato nel pannello superiore. Nello stesso pannello viene mostrato l'ultimo spettro che viene acquisito da D.O.E.S. Il grafico di tale spettro viene aggiornato in continuazione, ad ogni successiva acquisizione. Avendo selezionato tale lunghezza d'onda, ad esempio 777.2 nm, il grafico temporale dell'intensità a 777nm è riportato nel pannello inferiore del VI mostrato in **Figura 11**. La traccia del segnale si aggiorna continuamente ad ogni nuova acquisizione degli spettrometri.

Nonostante sia mostrato l'andamento nel tempo, di default non è abilitato il salvataggio dei dati sul disco. Se si vuole salvare gli spettri acquisiti deve essere selezionato il box "Save attivo", (al centro a destra nella **Figura 11**).

Poiché vogliamo acquisire l'andamento nel tempo degli spettri per eseguire le misure del tempo di ritardo, il salvataggio degli spettri è in realtà abilitato solamente dal segnale di trigger software che è associato al Virtual Instrument che controlla i flussimetri MF1 e mostrato in **Figura 6**. Selezionando il box "Trigger", mostrato in basso a sinistra della **Figura 6** e, come già detto, avendo abilitato il salvataggio degli spettri, il salvataggio dei dati inizia nel momento in cui sul controllore dei flussimetri MKS647 è abilitata l'apertura del flussimetro che controlla il gas utilizzato per misurare il tempo di ritardo. In quello stesso istante parte il cronometro per il calcolo del tempo di ritardo. Il programma salva gli spettri e confronta l'intensità misurata alla lunghezza d'onda selezionata con quella risultante negli spettri di riferimento e determina l'intervallo di tempo in cui l'intensità della lunghezza d'onda selezionata ha un valore pari al 10% e al 90% del rapporto delle stesse intensità misurate nei due spettri di riferimento. Il valore del tempo di ritardo viene riportato nei due riquadri mostrati in basso e al centro della **Figura 11**.

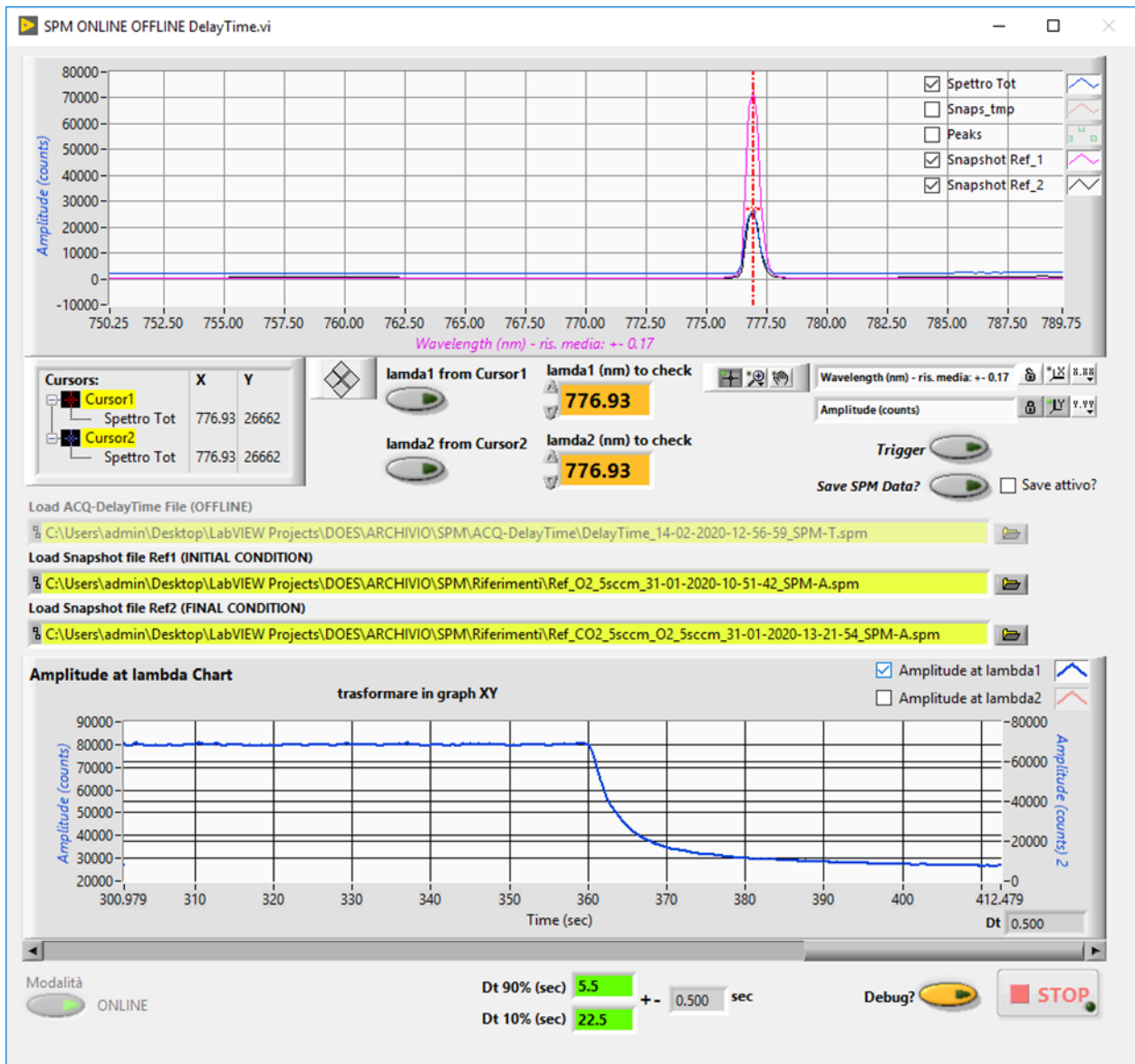


Figura 11 Interfaccia in Labview per la misura del tempo di ritardo.

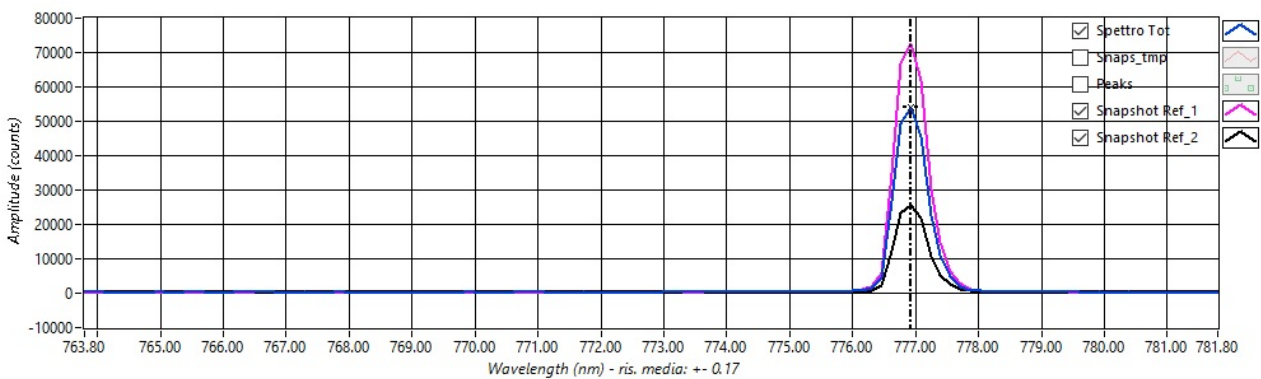
### 3.6 Metodologia per la misura del tempo di ritardo

Per la misura del tempo di ritardo si sono considerati i gas O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e una loro miscela al 50%. Gli spettri di emissione dell'ossigeno puro e della miscela di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> mostrano alcune righe nella regione VIS-NIR appartenenti all'ossigeno atomico (O) eccitato: In particolare il tripletto centrato a  $\lambda_1 = 777.2$  nm è molto intenso.

Ciò premesso, la procedura che verrà seguita per effettuare la misura del tempo di ritardo è la seguente:

1. si seleziona una delle possibili linee d'ingresso del test matrix;
2. si pompa sulla linea per aspirare tutto il gas residuo eventualmente presente;
3. si fa fluire nella linea solo ossigeno;
4. si acquisisce, una volta stabilizzato, lo spettro di riferimento ( $S_{ref\_O_2}$ ) relativo ad un flusso di 5 sccm di solo O<sub>2</sub>;
5. si aggiunge al flusso di ossigeno un flusso di 5 sccm di CO<sub>2</sub>.

6. si acquisisce, una volta stabilizzato, un secondo *spettro di riferimento* ( $S_{ref\_O_2\_CO_2}$ ) relativo alla miscela costituita da 5 sccm di  $O_2$  e 5 sccm di  $CO_2$  (50% di  $O_2$ , 50% di  $CO_2$ );
7. si caricano i due spettri di riferimento nel programma realizzato in Labview per la misura del tempo di ritardo;
8. si interrompe il flusso di  $CO_2$  e  $O_2$  e si aspira tutto il gas nella linea;
9. si ristabilisce la condizione in cui in D.O.E.S. flussano 5 sccm di ossigeno e si acquisisce in continuo lo spettro del gas che deve sovrapporsi a quello di riferimento  $S_{ref\_O_2}$ , (curva magenta in **Figura 12**);
10. si attiva il flusso della portata volumetrica di 5 sccm di  $CO_2$  e nello stesso istante un trigger software fa partire il cronometro del programma in Labview per la misura del tempo di ritardo;
11. lo *spettro di emissione* ( $S_{O_2\_CO_2}$ ) comincia dopo un certo tempo a cambiare, e soprattutto diminuisce l'intensità del tripletto a 777.2 nm (curva azzurra in **Figura 12**);
12. dopo un intervallo di tempo che dipende dalla lunghezza della linea, lo spettro acquisito si sovrapporrà allo spettro di riferimento ( $S_{ref\_O_2\_CO_2}$ ), (curva nera in **Figura 12**);
13. i valori dei tempi di ritardo caratteristici, (diminuzione del 10% e diminuzione del 90% della riga dell' $O_2$ ) sono calcolati on-line dal VI in Labview. Viene comunque acquisito ogni 0.5 s lo spettro emesso durante tutta la sessione iniziata al punto 7 che consente off-line di rivedere con lo stesso VI tutta la sequenza degli spettri e permette l'analisi dei dati offline.



**Figura 12.** Esempio dello spettro di riferimento  $S_{ref\_1}$  per una portata al 100% di ossigeno  $O_2$  (linea fucsia), dello spettro di riferimento  $S_{ref\_2}$  (linea nera) per una miscela di 50%  $O_2$  e 50%  $CO_2$ , e dello spettro on-line  $S_{on\_line}$  (linea blu), centrato intorno alla lunghezza d'onda  $\lambda = 777.2$  nm.

### 3.7 Risultati sperimentali

Lo spettro di emissione dovuto al plasma in camera da vuoto per una miscela di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> può essere monitorato misurando l'intensità del tripletto centrato a  $\lambda_1 = 777.2$  nm che è l'emissione più intensa dello spettro dell'ossigeno, mentre per la CO<sub>2</sub> può essere monitorata misurando l'intensità della doppia banda compresa nella regione spettrale 286.5-290.5 nm.

La misura del tempo di ritardo si è basata sulla misura dell'intensità della riga a 777.2 nm, prendendo come origine dei tempi  $t_0 = 0$  s, l'istante in cui inizia il flusso della CO<sub>2</sub> nella linea, partendo da un regime iniziale della linea con flusso di solo O<sub>2</sub>.

Sia  $I_{O_2}$  l'intensità misurata a 777.2 nm con un flusso del 100% di O<sub>2</sub> nella linea.

Sia  $I_{CO_2}$  l'intensità misurata a 777.2 nm con un flusso del 50% di O<sub>2</sub> e 50% di CO<sub>2</sub> nella linea.

Allora,  $K = I_{CO_2} / I_{O_2}$  è il rapporto delle intensità misurate nei due estremi considerati.

Il tempo di ritardo  $t_{90\%}$  di D.O.E.S. in funzione di  $L_{TOT}$  è dato dal tempo trascorso da  $t_0$  affinché  $I_{CO_2} / I(t)$  sia il 90% di K, dove  $I(t)$  è l'intensità della riga 777.2 misurata a partire da  $t_0$ .

Con la stessa tecnica è stato misurato il tempo di ritardo  $t_{10\%}(L_{TOT})$  affinché  $I_{CO_2} / I(t)$  sia il 10% di K.

Nella **Tabella 4** sono riportati i risultati dei tempi di ritardo  $t_{90\%}$  e  $t_{10\%}$  misurati in funzione delle diverse lunghezze di alimentazione ( $L_{TOT}$ ).

**Tabella 4. Risultati dei tempi di ritardo  $t_{90\%}$  e  $t_{10\%}$  in base alle diverse lunghezze della linea  $L_{TOT}$ .**

Tipo di gas iniziale e sua portata (scm) nella linea di alimentazione in condizione iniziale		Tipo di gas aggiunto e sua portata (scm) al tempo $t_0$		Lunghezza della linea di alimentazione $L_{TOT}$ (m)	Tempo di ritardo: $t_{90\%}$ (s)	Tempo di ritardo: $t_{10\%}$ (s)
Gas	(scm)	Gas	(scm)			
O <sub>2</sub>	5	CO <sub>2</sub>	5	2.53 ± 0.05	20.50 ± 0.70	4.00 ± 0.70
				4.87 ± 0.05	23.50 ± 0.70	8.00 ± 0.70
				8.87 ± 0.05	38.50 ± 0.70	14.50 ± 0.70
				9.75 ± 0.05	39.00 ± 0.70	17.50 ± 0.70
				11.87 ± 0.05	43.50 ± 0.70	21.50 ± 0.70
				13.75 ± 0.05	44.50 ± 0.70	22.50 ± 0.70
				16.75 ± 0.05	57.50 ± 0.70	29.00 ± 0.70
				17.87 ± 0.05	63.50 ± 0.70	31.50 ± 0.70
				19.87 ± 0.05	64.50 ± 0.70	35.50 ± 0.70
				22.75 ± 0.05	75.00 ± 0.70	39.50 ± 0.70
				23.87 ± 0.05	77.50 ± 0.70	39.50 ± 0.70
				24.75 ± 0.05	75.00 ± 0.70	42.50 ± 0.70
				26.87 ± 0.05	75.50 ± 0.70	47.00 ± 0.70
				32.87 ± 0.05	90.00 ± 0.70	57.00 ± 0.70
34.87 ± 0.05	95.00 ± 0.70	62.00 ± 0.70				

### D.O.E.S. Delay Time 90%

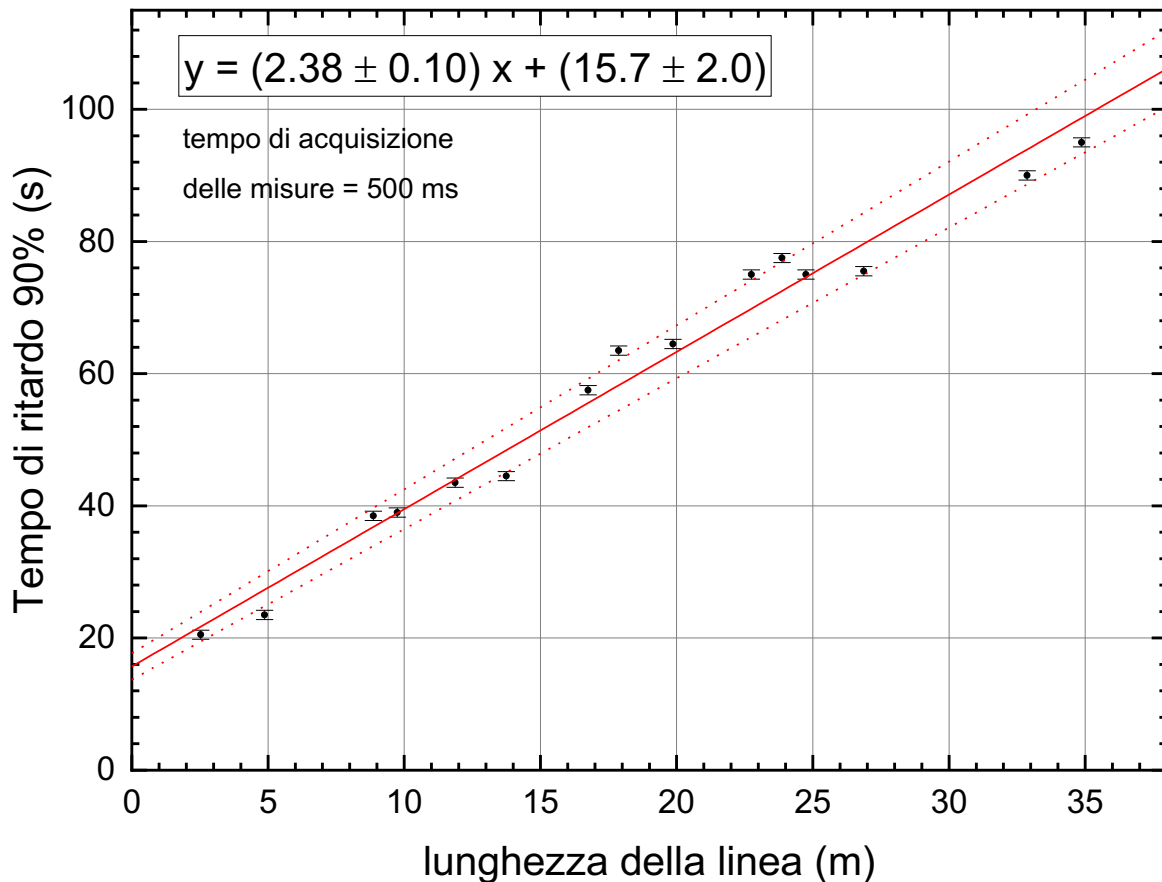


Figura 13. Andamento dei tempi di ritardo  $t_{90\%}$  in funzione della lunghezza  $L_{TOT}$  della linea d'ingresso a D.O.E.S.

I punti sperimentali riportati nel grafico in **Figura 13** mostrano un andamento sostanzialmente lineare. La retta che meglio approssima i dati sperimentali di  $t_{90\%}(L_{TOT})$  ha equazione  $y(s) = (2.38 \pm 0.10)x(m) + (15.7 \pm 2.0)$ . Nello stesso grafico sono riportate le rette di massima e minima pendenza.

Si osserva che il valore estrapolato per lunghezza zero è  $(15.7 \pm 2.0)$  secondi; quindi anche a lunghezza nulla occorrerebbero almeno 13.7 secondi affinché si ottenesse in D.O.E.S. una configurazione rappresentativa della miscela del gas a monte. Questo tempo così alto si può spiegare innanzitutto considerando che c'è un tempo finito affinché i flussimetri erogino 5 sccm di  $CO_2$ . Inoltre, quella che noi consideriamo come linea di ingresso di lunghezza zero è nella realtà un tubo con un volume pari a  $180\text{ cm}^3$  a cui sono collegati i flussimetri della rampa dei gas tecnici. La  $CO_2$  deve prima miscelarsi in questo volume prima di entrare con la concentrazione finale nella linea d'ingresso propriamente detta. Infine anche la camera di D.O.E.S. ha un volume non trascurabile (circa  $500\text{ cm}^3$ ). Quindi a nostro parere il valore estrapolato a lunghezza nulla non rappresenta un valore limite intrinseco per D.O.E.S. ed è sicuramente sovrastimato.

### D.O.E.S. Delay Time 10%

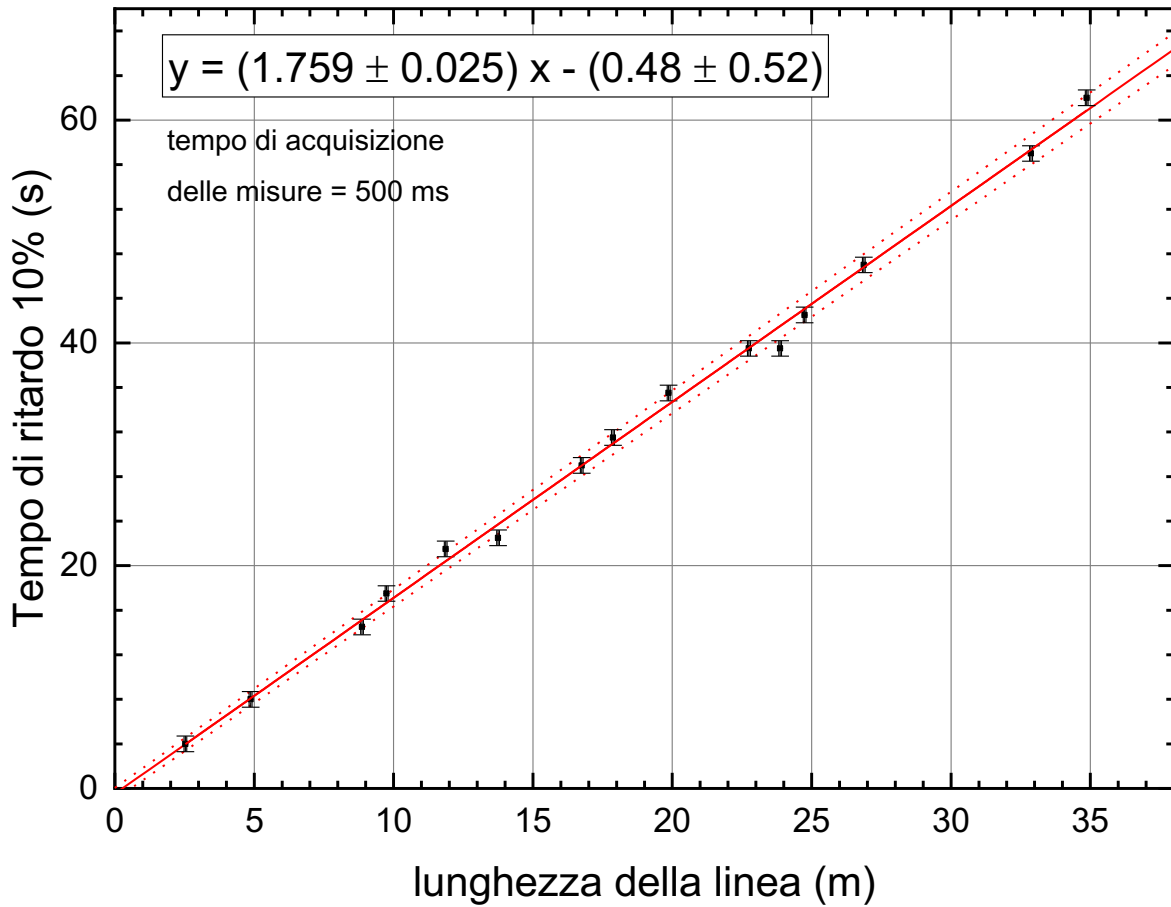


Figura 14. Andamento dei tempi di ritardo  $t_{10\%}$  in funzione della lunghezza  $L_{TOT}$  della linea d'ingresso a D.O.E.S.

Il grafico e il fit lineare dei dati sperimentali ottenuti per  $t_{10\%}(L_{TOT})$  sono mostrati in **Figura 14**, insieme con le rette di minima e massima pendenza. Si osserva che, il tempo intrinseco di ritardo di D.O.E.S. è al massimo 0.5 secondi. In questo caso D.O.E.S. rivela una variazione dell'intensità nel picco principale dell'ossigeno in tempi molto più rapidi. Questo dato dimostra come D.O.E.S. sia sensibile a rilevare cambiamenti nelle concentrazioni dei gas in regimi che dovrebbero essere stabili nel tempo. La risposta di D.O.E.S. è nell'ordine del tempo di acquisizione degli spettrometri a patto che lo strumento sia interfacciato quanto più vicino possibile all'impianto.



## 4 Conclusioni

L'attività svolta durante questa prima annualità del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 ha permesso di studiare il *tempo di ritardo*, cioè l'intervallo di tempo che intercorre tra la variazione della concentrazione relativa dei gas che compongono la miscela nell'impianto e la misura di D.O.E.S che ne rivela la variazione. Per realizzare le misure sperimentali, durante l'annualità 2019 sono stati sviluppati in house dei software in Labview e costruito un setup sperimentale apposito.

Sono stati misurati i tempi di ritardo relativi all'intervallo di tempo necessario perché il segnale spettroscopico sia il 10% e il 90% del valore che l'intensità dello spettro ha nel momento in cui la miscela in D.O.E.S. è esattamente quella che flussa a monte.

I tempi di ritardo  $t_{10\%}$  e  $t_{90\%}$  crescono linearmente con l'aumentare della lunghezza della linea.

D.O.E.S. è particolarmente veloce nel rivelare le variazioni nella concentrazione a monte. Il tempo di ritardo  $t_{10\%}$  può essere nell'ordine dei tempi di acquisizione degli spettrometri che in questo caso era di circa 500 ms ma che potranno essere più brevi in seguito allo sviluppo ulteriore del software.

I tempi necessari per misurare la concentrazione del gas che flussa a monte sono al momento superiori ai 20 secondi anche immaginando una linea d'ingresso di lunghezza inferiore al metro. Questo tempo può essere ridotto modificando il set-up della linea d'ingresso a D.O.E.S.

## 5 Riferimenti bibliografici

1. S. Scaglione e D. Zola, *"Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di combustione in regime MILD"*, Settembre 2014, Report RdS/PAR2013/300.
2. S. Scaglione e D. Zola, *"Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di ossi-combustione"*, Settembre 2015, Report RdS/PAR2014/247.
3. S. Scaglione e D. Zola, *"Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di ossi-combustione"*, Settembre 2016, Report RdS/PAR2015/256.
4. S. Scaglione, D. Zola e R. Chierchia, *"Sviluppo di uno strumento per il monitoraggio dell'ossigeno nei prodotti di combustione mediante spettroscopia ottica in emissione"*, Settembre 2017, Report RdS/PAR2016/187.
5. S. Scaglione, D. Zola e R. Chierchia, *"Studio di sistemi ottici innovativi per la misura dell'ossigeno nei prodotti di ossi-combustione"*, Settembre 2018, Report RdS/PAR2017/199.
6. S. Scaglione, C. Stringola, D. Zola, E. Giulietti, R. Chierchia, R. Lo Presti, *"Sviluppo del sistema di automazione dello strumento D.O.E.S."*, Dicembre 2018, Report RdS/PAR2018/053.
7. C. Stringola, E. Giulietti, A. Gentili, S. Scaglione, D. Zola, *"Automatizzazione dei singoli sottosistemi di acquisizione e controllo del sistema DOES"*, PAR2019.
8. A. Roth, *Vacuum Technology*, North Holland, New York (1976)

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

AGATUR Advanced GAs Turbine Rising

DI digital input

DO digital output

D.O.E.S. Detection of Oxygen by Emission Spectroscopy

ENEA Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development

IPSE Laboratorio Ingegneria dei Processi e dei Sistemi per l'Energia

IR Infrared

LA Linea di Attività

LabVIEW Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench

MGC Multi channel Gas Controller

P2G Power to Gas

P2L Power to Liquid

MFC Mass Flow Controller

MN Matching Network

NIR Near InfraRed

OES Optical Emission Spectroscopy

RF radio frequenza

sccm Standard Cubic Centimeters (per) Minute

TG Turbine a Gas

TRL Technology Readiness Level, Livello di Maturità Tecnologica

UV Ultra Violet

VIS Visible radiation

WP Work Packages