



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un algoritmo off-line per
l'analisi dei gas di combustione in un
bruciatore in scala di laboratorio.

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

Sviluppo di un algoritmo off-line per l'analisi dei gas di combustione in un bruciatore in scala di laboratorio.

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

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Progetto: Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività: integrazione p2g/sistemi generazione elettrica innovativi: fuel-flexibility – realizzazione e test sezione H2-AGATUR e sperimentazione ROMULUS.

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DEL SISTEMA GA.M.E.S. E ROMULUS.....	6
2.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO	6
2.2 BRUCIATORE ROMULUS.....	8
3 MISURE GA.M.E.S.	9
3.1 AZOTO, N ₂	11
3.2 OSSIGENO, O ₂	13
3.3 ANIDRIDE CARBONICA, CO ₂	14
3.4 OSSIDO DI CARBONIO, CO	16
3.5 ACQUA, H ₂ O.....	18
3.6 LUNGHEZZE D'ONDA CARATTERISTICHE	19
3.7 MISURE PRELIMINARI CH ₄ /H ₂	19
3.8 ROMULUS: MISURE IN CONDIZIONI STABILE E INSTABILE	23
3.9 ALGORITMO PER L'IDENTIFICAZIONE DEI GAS CON GAMES.....	29
4 CONCLUSIONI.....	31
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	31
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33

Sommario

Durante i processi di combustione, il monitoraggio dei gas residui è uno degli strumenti dal quale trarre le informazioni sulla efficienza della combustione stessa.

L'utilizzo del syngas che deriva dalle biomasse o dal processo di gassificazione in impianto industriali presenta alcuni problemi relativi alla variabilità della sua composizione, e quindi al suo utilizzo in sistemi di produzione di energia elettrica tramite Turbine a Gas, il cui comportamento deve essere studiato molto attentamente sotto l'aspetto della fuel-flexibility (flessibilità di gas di alimentazione).

Il syngas (o gas di sintesi) è una miscela di gas, essenzialmente monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H₂), con la presenza in quantità variabile anche di metano (CH₄) e anidride carbonica (CO₂).

La motivazione che spinge ad utilizzare l'H₂ come combustibile per le turbine a gas, in sostituzione del CH₄, nasce dall'opportunità di ridurre le emissioni di CO₂.

Tali emissioni sono legate evidentemente al CH₄, quindi considerato 100 l'apporto energetico introdotto con il combustibile, se si desidera dimezzare le emissioni di CO₂, è necessario dimezzare la portata di CH₄ e sostituirla con l'equivalente energetico di H₂. La densità energetica del CH₄ su base volumetrica è circa 3 volte (3.315) quella dell'H₂, quindi per sostituire metà dell'apporto energetico, ogni m³ di metano deve essere rimpiazzato con circa 3 m³ di idrogeno. Possiamo quindi concludere che per dimezzare le emissioni di CO₂ miscelando l'idrogeno al metano bisogna raddoppiare la portata volumetrica di combustibile, componendola in volume con tre parti di H₂ e una parte di CH₄. Dovrebbe essere ovvio a questo punto che per azzerare le emissioni di CO₂ la completa sostituzione del CH₄ con l'H₂ ci restituisce una portata volumetrica di combustibile triplicata.

Alla variabilità della composizione della miscela combustibile (fuel-flexibility) si aggiunge la variabilità di carico (load-flexibility) richiesta alle Turbine a Gas per sopperire alle repentine mancanze e richieste delle fonti rinnovabili non programmabili. Questo profilo operativo, che accoppia la flessibilità di carico alla flessibilità di combustibile, se ha ricadute positive sulle emissioni di CO₂ grazie all'utilizzo dell'H₂, presenta problematiche non di poco conto sulle emissioni di NO_x, che richiedono un'ulteriore sforzo di ricerca e sviluppo per mantenere gli standard di emissione attuali e, in prospettiva, per migliorarli.

La presenza di quantità anche ridotte di H₂, sono state studiate mediante il bruciatore denominato ROMULUS, messo a punto nel laboratorio IPSE di ENEA Casaccia, alimentato da una miscela di CH₄/aria. Si è visto che aggiungendo una percentuale di H₂ nella miscela di alimentazione, possono essere innescati dei fenomeni di instabilità termoacustica. Il passaggio dalla condizione stabile a quella instabile e la possibile presenza di precursori nei prodotti di combustione è l'argomento principale di questo documento.

Lo strumento GA.M.E.S. (GAs Monitoring by Emission Spectroscopy), versione aggiornata dello strumento D.O.E.S. (Detection of Oxygen by Emission Spectroscopy) sviluppato nel precedente Accordo di Programma, è stato utilizzato per la misura dei prodotti di combustione del bruciatore ROMULUS.

Il principio di funzionamento di GA.M.E.S. si basa sulla misura spettrale della radiazione emessa da un plasma generato dalla miscela di gas che si vuole analizzare. Le lunghezze d'onda a cui sono centrate le varie bande di emissione viene utilizzata per individuare gli elementi, in forma atomica o molecolare, che le hanno emesse, ovvero ad ogni specie presente nel plasma può essere associata una lunghezza d'onda caratteristica della corrispondente banda in emissione.

Prima di effettuare le misure sul combustore ROMULUS, sono state stimate le possibili forme atomiche/molecolari prodotte dalla combustione conoscendo la miscela dei gas in ingresso. Tali specie sono state analizzate singolarmente immettendo in GAMES una singola specie molecolare in modo da individuare le lunghezze d'onda caratteristiche che poi sono state confrontate con gli spettri di emissione dei gas residui della combustione di ROMULUS.

Il confronto tra gli spettri dei gas combusti prodotti in condizioni stabili con quelli prodotti in condizioni instabili, hanno permesso di individuare delle differenze tra le intensità relative delle varie bande di emissione che in via preliminare, potrebbero aiutare a capire le cause dell'insorgere dei fenomeni di instabilità nel combustore ROMULUS.

1 Introduzione

Il processo tecnologico denominato Power to Gas (P2G), è in realtà un insieme di processi tecnologici che permettono il passaggio da energia elettrica a combustibile gassoso [1]. La sequenza di tecnologie prevede infatti la produzione, l'accumulo e l'utilizzo dell'idrogeno, la cattura e la separazione dell'anidride carbonica necessaria per eventuali processi di metanazione, il trattamento e la purificazione dei gas, la compressione e l'immissione in rete. L'importanza di questo insieme di tecnologie risiede nella possibilità di immagazzinare l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili (solare o eolica) che per loro natura sono intermittenti, ed eventualmente produrre combustibile senza aggiungere ulteriore anidride carbonica in atmosfera [1-3].

L'idrogeno così prodotto rappresenta quindi un vettore di energia che può essere iniettato direttamente nella rete del gas naturale oppure utilizzato per la produzione di "metano sintetico" facendolo reagire con l'anidride carbonica. È comunque da tenere presente che nei processi di combustione, l'aggiunta di idrogeno al gas naturale, (ad esempio il metano), altera in modo non trascurabile, non solo le proprietà di combustione della miscela ottenuta, (velocità di fiamma, ritardo di accensione, limiti di infiammabilità, caratteristiche termo-diffusive, temperature massime raggiunte e NO_x prodotti), ma anche la topologia del fronte di fiamma, la sua stabilizzazione e la sua dinamica. In particolare, si prevede che l'uso di miscele idrogenate nelle moderne Turbine a Gas aumenti il rischio di fenomeni di instabilità termo-acustica, dannosi per l'operatività della Turbina stessa.

Lo studio dei fenomeni di instabilità termo-acustica della fiamma, generati dalla variazione della concentrazione di idrogeno nella miscela CH_4/H_2 , è lo scopo principale di questo lavoro.

La fiamma studiata è stata quella prodotta dal combustore in scala di laboratorio (da 1 a 10 KW di potenza) ROMULUS, realizzato nel laboratorio IPSE di ENEA Casaccia e alimentato con una miscela di metano/aria a cui è stato possibile aggiungere idrogeno in percentuali variabili [4].

Due tecniche sono state adottate per le analisi della fiamma, la tecnica di emissione ottica spettrale basata sullo strumento denominato GA.M.E.S. (GAs Monitoring by Emission Spectroscopy) [5, 6], e quella che si basa sull'analisi del segnale della chemiluminescenza prodotta dal fronte di fiamma, denominata O.D.C. (Optical Diagnostics of Combustion) [7, 8].

Lo strumento GA.M.E.S. deriva dalle attività del precedente triennio di ricerca, in cui 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*) [5-14]. Il significato dell'acronimo indica che in origine, lo sviluppo dello strumento riguardava il monitoraggio dell'ossigeno in impianti di ossi-combustione senza fronte di fiamma. Lo sviluppo del sistema ha portato a un'estensione delle sue possibilità, consentendo il monitoraggio, almeno in teoria, di altre specie presenti nei gas di post combustione. Per tale motivo il sistema ha assunto il nome di GA.M.E.S. (*GAs Monitoring by Emission Spectroscopy*).

Il sistema GA.M.E.S. utilizza la spettroscopia ottica in emissione nell'intervallo spettrale che va dall'ultravioletto (UV) al vicino infrarosso (NIR). La spettroscopia ottica in emissione permette di 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 dei prodotti di combustione del bruciatore ROMULUS sono stata eseguita convogliando i gas di scarico nella camera del plasma di GA.M.E.S. ed osservando l'andamento dei vari elementi al variare della concentrazione di idrogeno nella miscela metano/aria. Tali misure sono state effettuate in due diversi regimi, quello stabile di combustione, nel quale i segnali termoacustici sono distribuiti su di un ampio intervallo di frequenze, ed il regime instabile nel quale l'accoppiamento di fluttuazioni di pressione e rilascio di calore genera una concentrazione dell'emissione sonora attorno ad una o più frequenze particolari. La miscela del gas di alimentazione di ROMULUS era composta da CH_4 /aria e H_2 a concentrazione variabile per la fiamma principale e da C_3H_8 /aria per la fiamma pilota.

La sequenza con cui sono state effettuate le misure è stata la seguente:

- a) Analisi spettrale dei singoli gas (di purezza industriale) non miscelati come O₂, N₂, CO₂ e CO che, considerando l'alta concentrazione di aria nella miscela di alimentazione, sono alcuni dei prodotti di combustione la cui concentrazione relativa potrebbe dipendere dal regime di stabilità/instabilità in cui si trova ROMULUS.
- b) Analisi dei gas di alimentazione di ROMULUS, CH₄, H₂ e una quantità residua di aria, prima che questi fossero immessi nel bruciatore.
- c) Analisi dei gas di post-combustione nelle condizioni operative di stabilità e instabilità della fiamma di ROMULUS. Per ognuno dei due regimi è stata variata la percentuale relativa di idrogeno nella miscela di alimentazione della fiamma principale.

Le lunghezze d'onda caratteristiche delle bande di emissione osservate, sono state confrontate con quelle di letteratura e da tale confronto è stato possibile impostare un database preliminare finalizzato alle misure su ROMULUS. Nel tempo, tale database, potrebbe essere implementato con l'utilizzo dello strumento GA.M.E.S. in altre campagne di misura.

2 Descrizione del sistema GA.M.E.S. e ROMULUS

In questo capitolo vengono riportate le principali caratteristiche dello strumento GA.M.E.S. e della sua configurazione geometrica, nonché il suo principio di funzionamento.

2.1 Principio di funzionamento

Il principio di funzionamento del sistema di monitoraggio GA.M.E.S. [10] risiede nella possibilità di individuare la presenza di una specie chimica all'interno di una miscela di gas, quando questa è nello stato di "quasi plasma". Per "quasi plasma" s'intende uno stato della materia composto da elettroni, ioni e atomi neutri confinata in un volume avente carica spaziale totale nulla. In queste condizioni, gli atomi e le molecole, sia neutre che ionizzate, possono passare dallo stato fondamentale a quello eccitato e quindi decadere di nuovo allo stato fondamentale emettendo un fotone ad una lunghezza d'onda λ che è caratteristica della specie atomica o molecolare da cui il fotone è stato emesso. L'insieme dei fotoni emessi origina un insieme di bande di emissione spettrale che possono essere assegnate ai vari elementi presenti nel plasma. E' proprio tale spettro che viene acquisito da GA.M.E.S. e dalla sua elaborazione è possibile rilevare la presenza o meno di una specie atomica o molecolare nel gas in esame.

Lo strumento D.O.E.S. è stato ampiamente descritto nei precedenti report [5, 6, 9-14] e le implementazioni effettuate su di esso per migliorare il livello di automazione del processo di misura saranno descritte in altri documenti afferenti alla stessa linea di ricerca [15, 16]. Tali implementazioni, come riportato in altra parte di questo documento, hanno portato alla ridefinizione delle prestazioni dello strumento, ampliando il numero di specie atomiche che è possibile monitorare in una miscela di gas, con la conseguente ridenominazione in GA.M.E.S. Per comodità, vengono riportate per sommi capi le caratteristiche principali dello strumento.

Nella **Figura 1** viene mostrata una foto della camera di scarica nella quale è possibile osservare il plasma per una miscela di O₂ e CO₂, mentre nella **Figura 2** è riportato lo schema generale della camera di GA.M.E.S. con le varie appendici necessarie per evacuare la camera, innescare e confinare il plasma. Sono visibili anche le teste delle fibre ottiche necessarie al trasporto del segnale luminoso agli spettrometri.

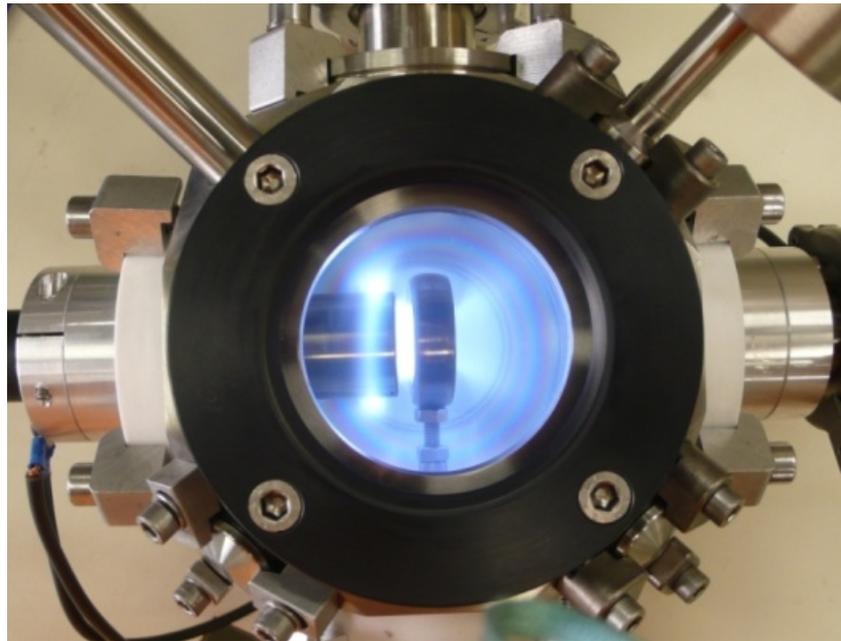


Figura 1. Particolare della camera da vuoto con il plasma a Radio Frequenza: in questo esempio si tratta di una miscela di O_2 e CO_2 .

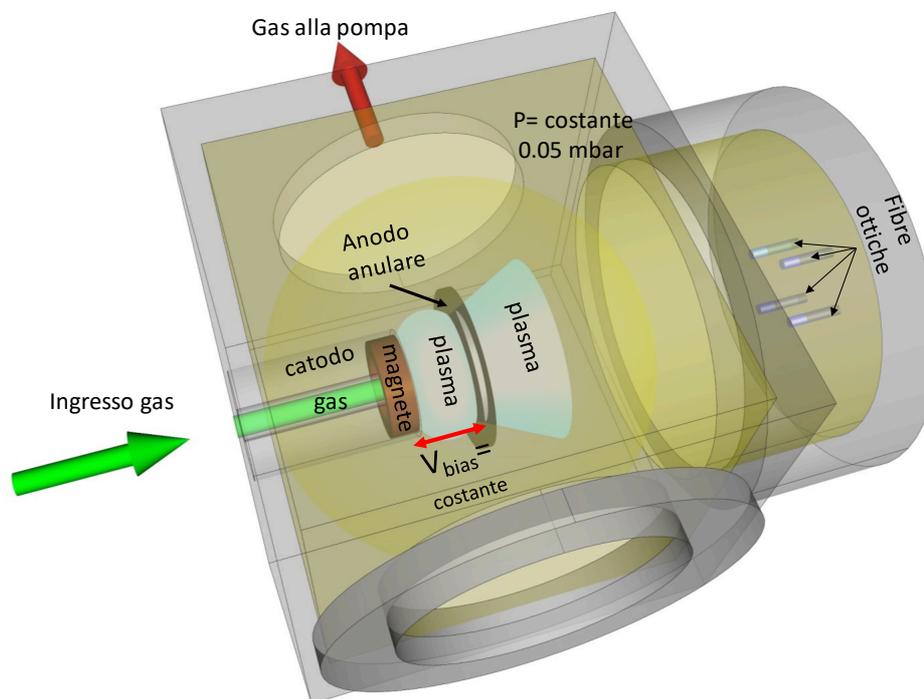


Figura 2. Schema generale di GA.M.E.S.

Il sistema GA.M.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 rotativa. Il gas da analizzare viene immesso nella camera attraverso il catodo del sistema. Nel catodo vi è un magnete cilindrico, coassiale al tubo di ingresso del gas, che genera il campo magnetico assialmente. L'anodo del sistema è costituito da un anello di acciaio e il collegamento elettrico alla sorgente RF è posto alla base del cubo. 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 mantenere costante la tensione di bias tra anodo e catodo. Assialmente al catodo e all’anodo, ad una distanza di circa 150 mm dall’anodo, sono poste quattro fibre ottiche che raccolgono la luce generata dal plasma che viene poi misurata mediante quattro diversi spettrometri operanti in altrettanti intervalli spettrali. Gli spettrometri a CCD sono stabilizzati in temperatura mediante celle Peltier che operano a temperature fino a 40°C al di sotto della temperatura ambiente. Gli spettrometri consentirebbero di poter eseguire un’acquisizione ogni 10 msec, ma per le misure su ROMULUS, l’intervallo temporale di acquisizione utilizzato è stato di 500 msec in quanto rappresenta il miglior compromesso tra la velocità di acquisizione e l’intensità del segnale delle bande di emissione.

2.2 Bruciatore ROMULUS

Il bruciatore ROMULUS è stato descritto dettagliatamente nei documenti dei precedenti Piani Triennali di Realizzazione, nei quali sono stati riportati risultati di tipo sperimentale [17-19, 20] e numerici [21, 22].

ROMULUS è un bruciatore di piccola scala, (10 kW), a pressione atmosferica, nel quale la fiamma principale viene alimentata con una miscela di metano, idrogeno e aria, mentre la fiamma pilota è alimentata con una miscela di propano e aria.

In **Figura 3**, viene mostrato il setup sperimentale con cui sono state effettuate le misure con GA.M.E.S. e ODC, in particolare viene indicato il punto dal quale vengono prelevati parte dei fumi di scarico del bruciatore.

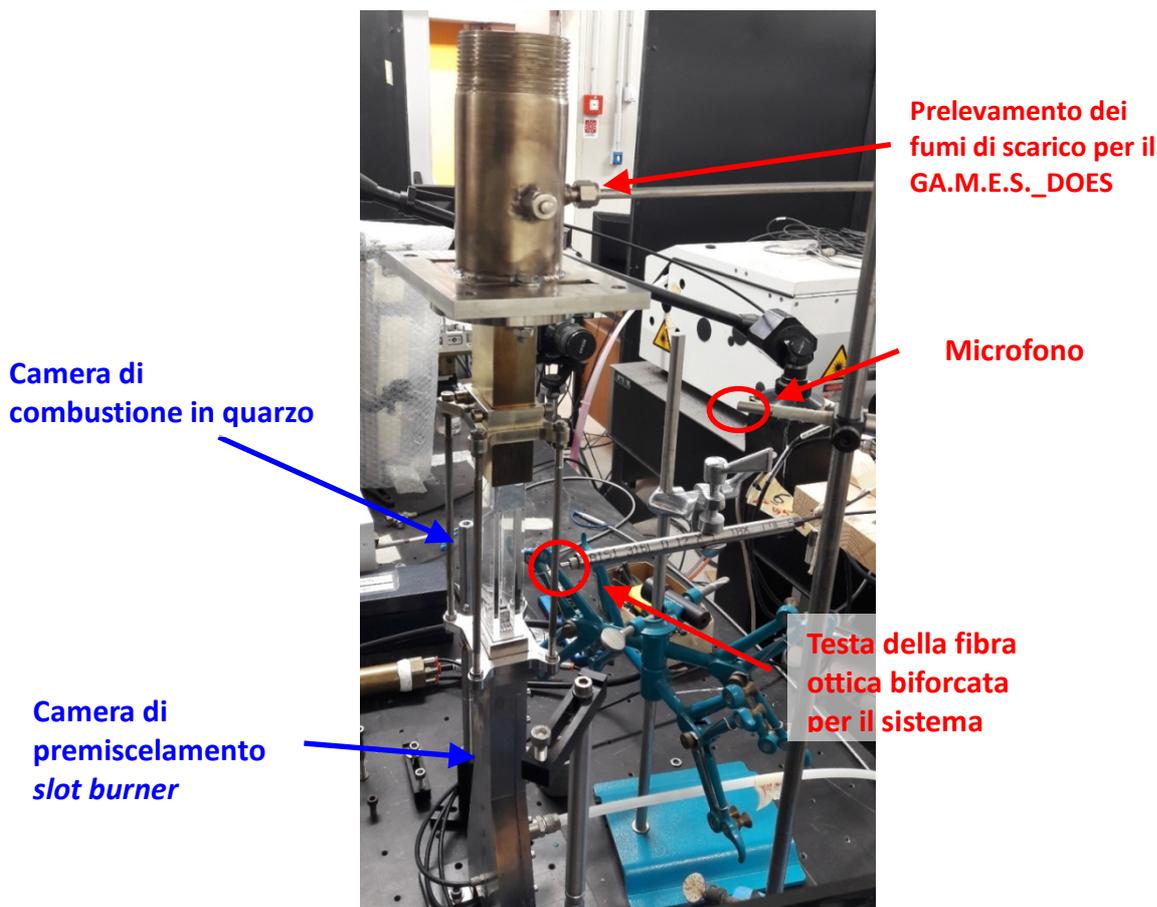


Figura 3: Immagine del set-up sperimentale utilizzato durante le diverse prove effettuate.

In **Figura 4**, è mostrata la fiamma in condizioni stabili.



Figura 4. Immagine di una fiamma premiscelata per una miscela di 50% CH₄ e 50% H₂ in condizione stabile nel bruciatore ROMULUS.

3 Misure GA.M.E.S.

Come riportato in altra parte, il bruciatore ROMULUS viene alimentato con una miscela di metano, aria e idrogeno per la fiamma principale, e propano e aria per la fiamma pilota, ovvero gli elementi presenti sono CH₄, H₂, N₂, O₂ e C₃H₈. In queste condizioni, i prodotti di combustione che derivano da questi gas sono generalmente N₂, NO_x, CO₂, CO e H₂O [23, 24] e sono questi i gruppi molecolari su cui si è concentrata la campagna di misure su ROMULUS e nei prossimi paragrafi verranno riportate le loro lunghezze d'onda caratteristiche e il metodo con cui sono state ricavate. I valori di tali lunghezze d'onda sono riportate nella **Tabella 1**, e rappresenteranno le bande di emissione da osservare nei prodotti di combustione di ROMULUS.

Verrà inoltre riportato l'andamento delle intensità delle bande di emissione al variare della percentuale di idrogeno aggiunto alla miscela di alimentazione della fiamma principale, CH₄/aria.

Lo strumento GA.M.E.S., nella sua versione attuale, opera su quattro diversi intervalli di lunghezze d'onda: UV (da 250.12 nm a 442.58 nm), VIS (da 420.16 nm a 601.36 nm), VIS-NIR (da 575.05 nm a 753.76 nm), NIR (da 720.09 nm a 876.73 nm). La risoluzione spettrale è $\Delta\lambda = 0.2$ nm.

Le bande di emissione riportate di seguito e le loro lunghezze d'onda caratteristiche sono state confrontate con i dati riportati nel libro edito da R.W.B.Pearse and A.G.Gaydon [25] per le specie in forma molecolare, mentre per le specie atomiche è stato utilizzato l'archivio on-line curato dal NIST, "Atomic Spectra Database Ionization Energies Data" [26]. Come si può osservare dalla **Tabella 1**, le lunghezze d'onda a cui sono centrate le bande di emissione misurate e quelle riportate in letteratura coincidono entro la risoluzione spettrale di GA.M.E.S.

Il titolo delle figure che seguono riporta la specie atomica immessa nella camera di plasma di GA.M.E.S. e non l'elemento di assegnazione della banda di emissione, infatti, tutti i gas singoli immessi nello strumento sono in forma molecolare, mentre in alcuni casi la radiazione emessa deriva da un elemento in forma atomica che si dissocia nel plasma (l'ossigeno di **Figura 11** ne è un esempio).

3.1 Azoto, N_2

N_2 , è l'elemento più abbondante della miscela di alimentazione di ROMULUS e in **Figura 5** è mostrato il suo spettro di emissione nella regione UV alimentando GA.M.E.S. con il solo azoto.

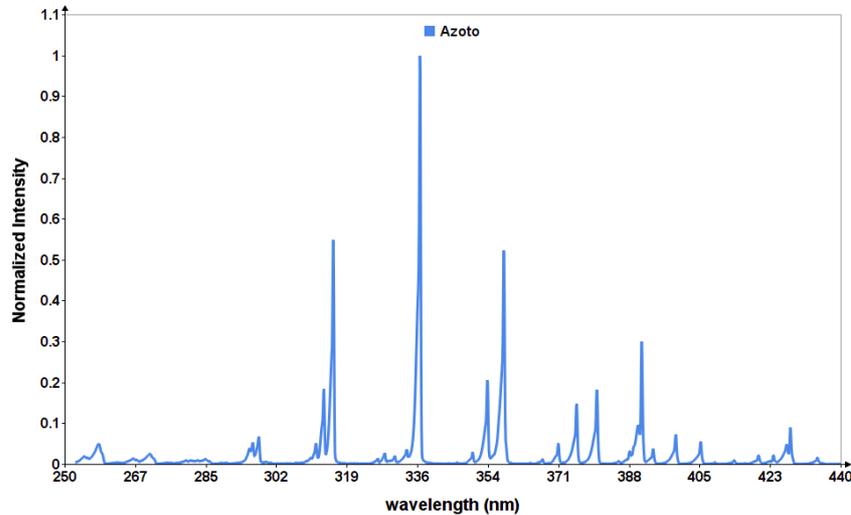


Figura 5. Spettro di emissione nella regione UV dello spettro, alimentando GAMES con solo N_2 .

Lo spettro di N_2 presenta un certo numero di bande in emissione, tra le quali verranno scelte quelle più intense. In **Figura 6** viene mostrata la banda di emissione centrata alla lunghezza d'onda di 315.64 nm, come si può vedere, la banda indicata dalla linea azzurra e misurata direttamente da GA.M.E.S., è la sovrapposizione di due diverse bande di emissione centrate rispettivamente a 315.15 nm e 315.64 nm. La sovrapposizione di due o più bande è comune con quasi tutte le bande di emissione misurate ed è dovuta principalmente alla risoluzione spettrale dello strumento non sufficiente a risolverle. La scelta della risoluzione degli spettrometri è conseguente al compromesso tra la necessità di avere un'alta risoluzione in lunghezza d'onda e la velocità di acquisizione. Infatti, per una risoluzione migliore di quella degli spettrometri scelti (Ocean Optics, mod. QEPRO), ovvero per $\Delta\lambda \ll 0.2\text{nm}$, il tempo di acquisizione aumenterebbe a valori incompatibili con la necessità di effettuare delle misure in "quasi" tempo reale (una acquisizione ogni 500 msec).

Il metodo per ricavare le bande di emissioni è stato quello di approssimarle a due o più curve gaussiane ($f_1(\lambda)$, $f_2(\lambda)$) e fare in modo che la loro somma ($f_{\text{GAMES}}(\lambda)$) coincida al meglio con la banda misurata da GA.M.E.S.

L'equazione (1) è la somma di due equazioni di Gauss che approssimano le due bande di **Figura 6**. Lo stesso metodo è stato utilizzato per tutte le bande di emissione che possono essere approssimate alla somma di più bande.

$$f_{\text{GAMES}}(\lambda) = y_0 + \frac{A_1}{w_1 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot (\lambda - \lambda_1)^2}{w_1^2}} + \frac{A_2}{w_2 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot (\lambda - \lambda_2)^2}{w_2^2}} \quad (1)$$

Le bande di emissione nella regione spettrale UV che sono riportate nelle **Figure 6-8**, rappresentano le lunghezze d'onda caratteristiche riportate nella **Tabella 1** necessarie ad identificare le molecole di azoto presente nei gas residui della combustione di ROMULUS.

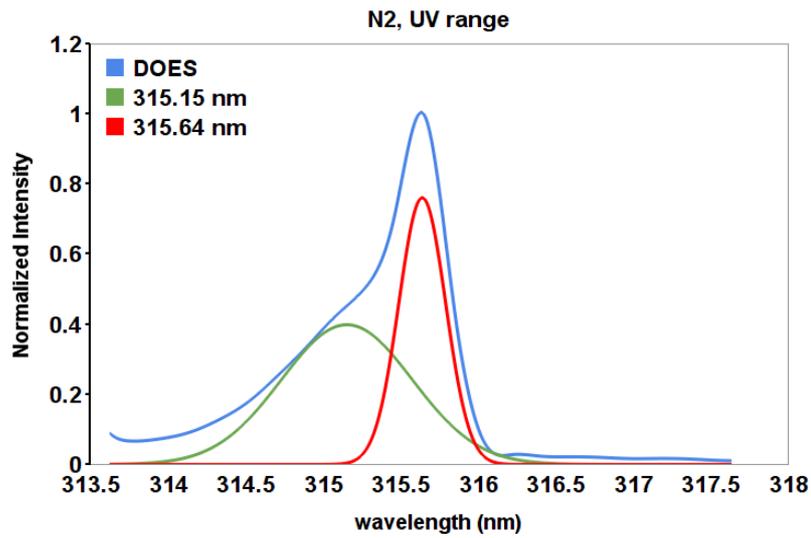


Figura 6. Spettro di emissione di N₂ alla lunghezza d'onda di 315.64 nm.

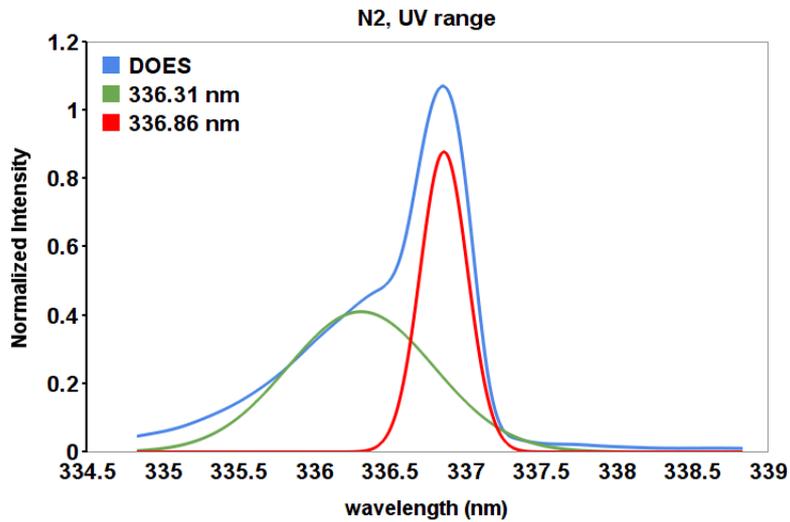


Figura 7. Spettro di emissione di N₂ alla lunghezza d'onda di 336.86 nm.

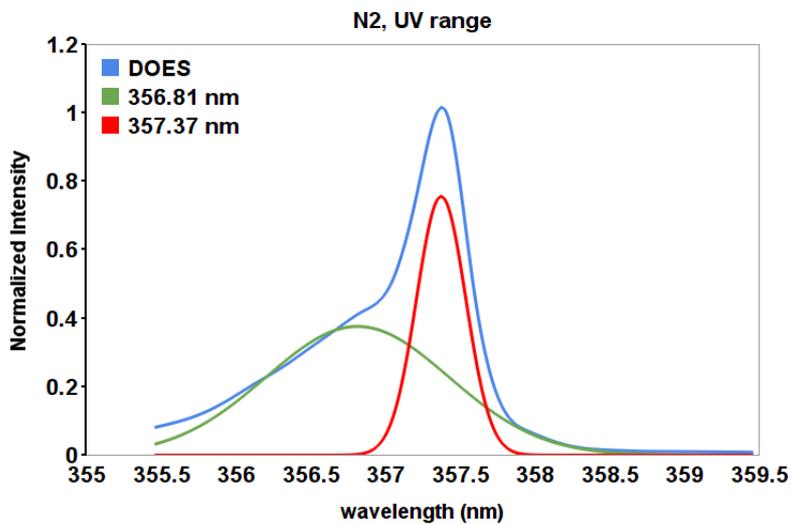


Figura 8. Spettro di emissione di N₂ alla lunghezza d'onda di 357.37 nm.

In **Figura 9** viene mostrata una banda di emissione di N_2 nella regione del vicino infrarosso dello spettro (NIR), anche in questo caso la banda di emissione osservata è la sovrapposizione di due bande, delle quali quella più intensa viene presa in considerazione e riportata nella **Tabella 1**.

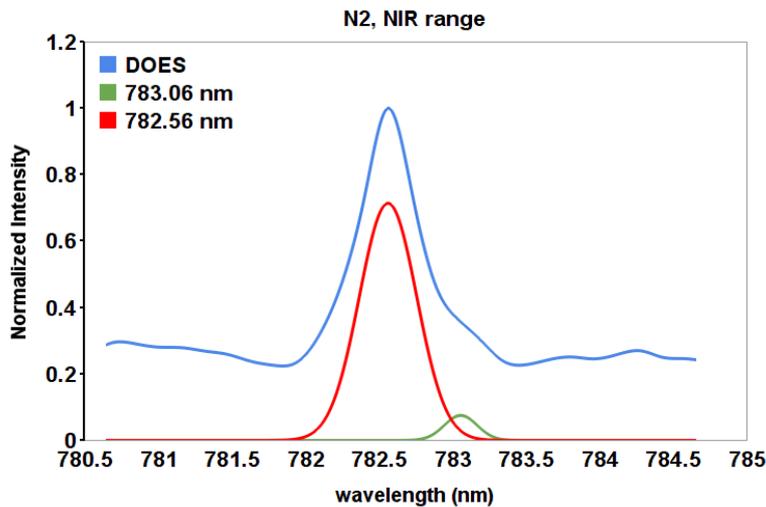


Figura 9. Spettro di emissione di N_2 alla lunghezza d'onda di 782.56 nm.

3.2 Ossigeno, O_2

Come si può osservare dalle **Tabelle 2 e 3**, nella miscela metano/propano/aria, l'aria rappresenta la componente quantitativamente più importante, quindi, dopo l'azoto, è l'ossigeno l'elemento che influenza maggiormente la composizione dei gas residui della combustione. Nel plasma di GA.M.E.S., l'ossigeno si presenta in forma atomica e nelle **Figure 10, 11 e 12** sono riportate le bande di emissione caratteristiche di tale elemento. La banda di emissione dell'ossigeno mostrata in **Figura 11**, è quella che generalmente viene osservata, essendo la più intensa e come si può osservare, è formata dalla sovrapposizione di tre bande di emissione che sono state ricavate attraverso la sovrapposizione di tre curve di Gauss.

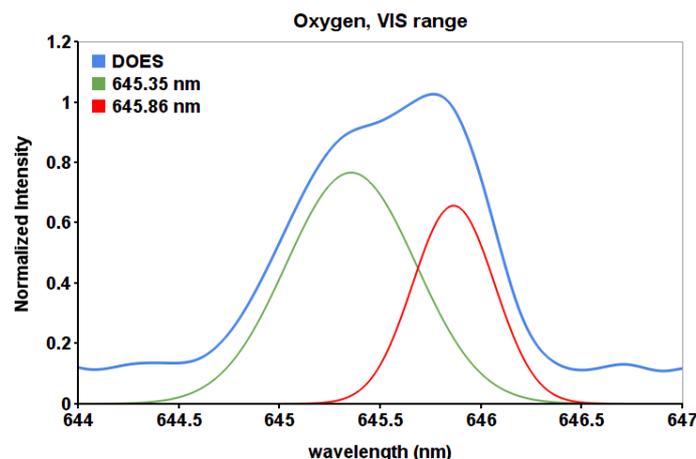


Figura 10. Scomposizione della banda di emissione GAMES dell'ossigeno in forma atomica, O , alle lunghezze d'onda di 645.35 nm e 645.86 nm.

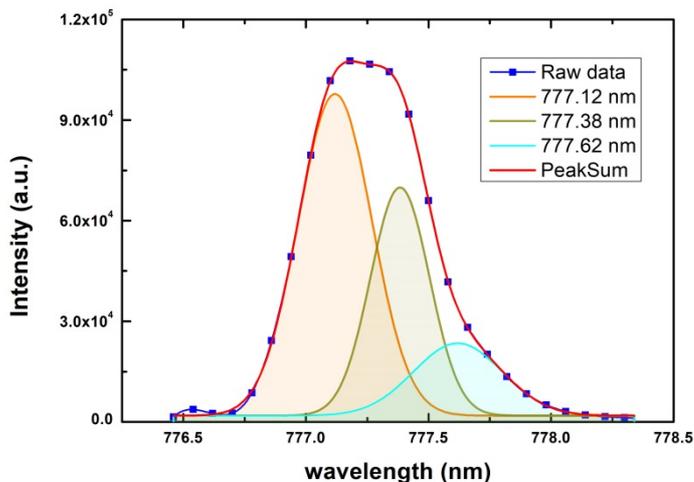


Figura 11. Tripletto dell’ossigeno in forma atomica, intorno ai 777 nm.

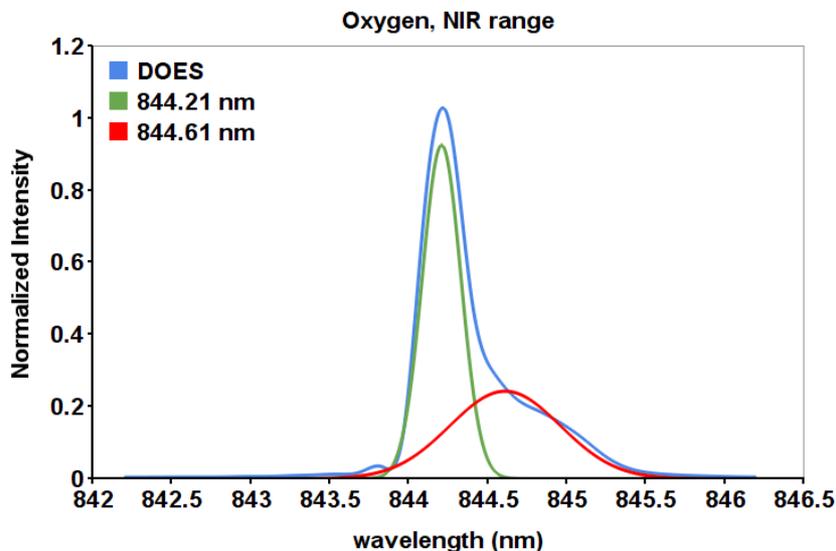


Figura 12. Banda di emissione dell’ossigeno in forma atomica centrata a 844.21 nm.

3.3 Anidride carbonica, CO₂

L’anidride carbonica è uno dei prodotti di combustione che deve essere tenuto sotto controllo in quanto è il naturale prodotto della combustione tra CH₄ e aria, ma è anche un gas serra la cui emissione deve essere contenuta entro i limiti imposti dalla normativa vigente.

La CO₂ ha molte bande di emissione nello spettro UV-VIS-NIR, alcune di esse si sovrappongono a quelle di altre bande di emissione di altri gas rendendole difficilmente distinguibili. Nella regione UV dello spettro, generalmente appaiono ben isolate. Esempio ne è il doppietto caratteristico centrato alle lunghezze d’onda di 288.07 nm e 289.37 nm, mostrato in **Figura 14** e assegnato alla emissione del CO₂⁺. Nelle **Figure 13, 14 e 15**, sono riportati tre sistemi di bande della CO₂ appartenenti anch’essi alla regione UV dello spettro.

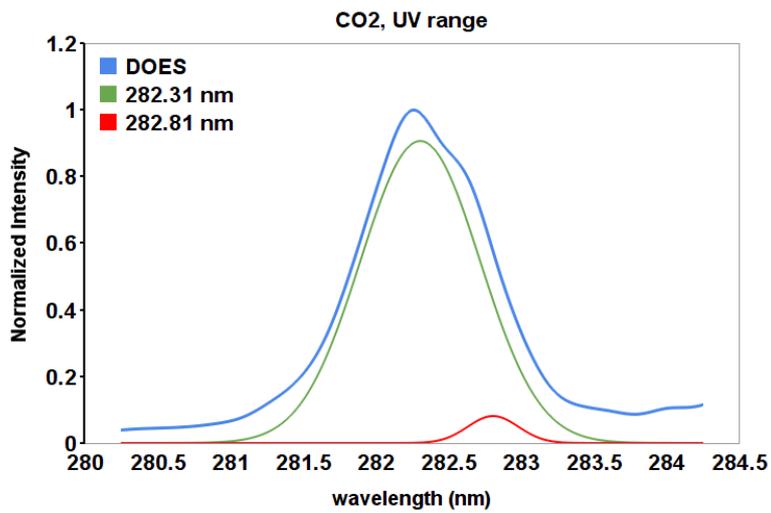


Figura 13. Banda di emissione dell'anidride carbonica centrata a 282.31 nm.

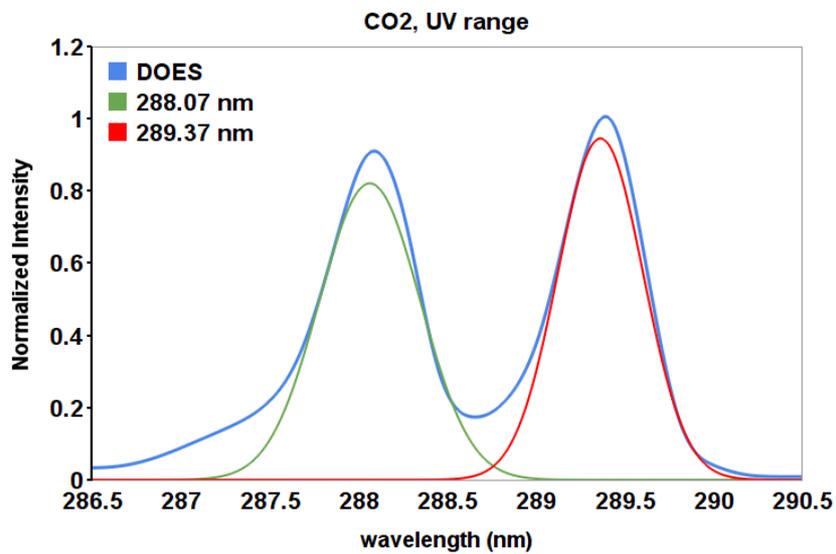


Figura 14. Bande di emissione di CO₂, doppietto centrato a 288.07 nm e a 289.37 nm.

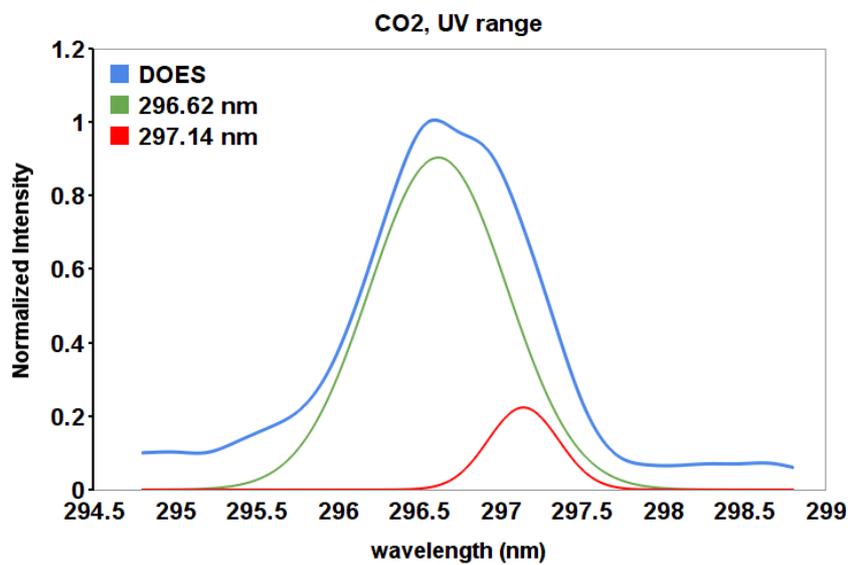


Figura 15. Banda di emissione della CO₂ centrata a 296.62 nm.

3.4 Ossido di Carbonio, CO

La produzione di ossido di carbonio come prodotto di combustione è problematico dal punto di vista della salute per l'elevato grado di tossicità di tale gas. Deve essere quindi monitorato in modo da evitare condizioni di fiamma tali che ne producano più di quanto sia tollerabile. Infatti, nelle combustioni con idrocarburi, la produzione di O₂ e CO sono direttamente correlati alla efficienza di combustione [29].

La reazione dell'azoto presente in aria e l'ossigeno possono produrre NO_x la cui concentrazione al variare dei parametri di combustione, ha un comportamento inverso rispetto alla variazione del contenuto di CO nei gas di scarico.

Si comprende quindi la necessità di monitorare CO, e di osservare il suo comportamento al variare del contenuto di idrogeno immesso nella miscela del bruciatore ROMULUS.

Nelle **Figure da 16 a 20**, sono riportate alcune delle bande di emissione più significative dell'ossido di carbonio. Come si può notare la **Figura 17** rappresenta la stessa banda di emissione riportata nella figura 15. Quest'ultima rappresenta la CO prodotta nel plasma quando GAMES è alimentato con CO₂, molecola che nel plasma si frammenta producendo CO+O.

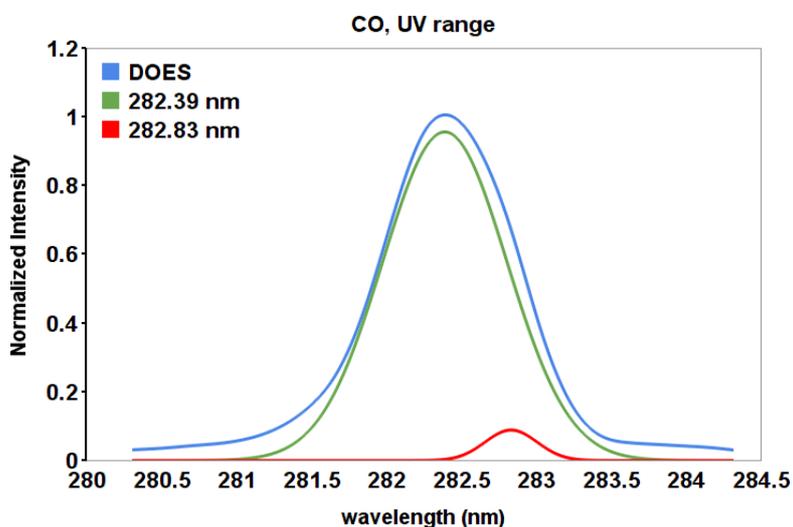


Figura 16. Banda di emissione dell'ossido di carbonio, CO, centrata a 282.39 nm.

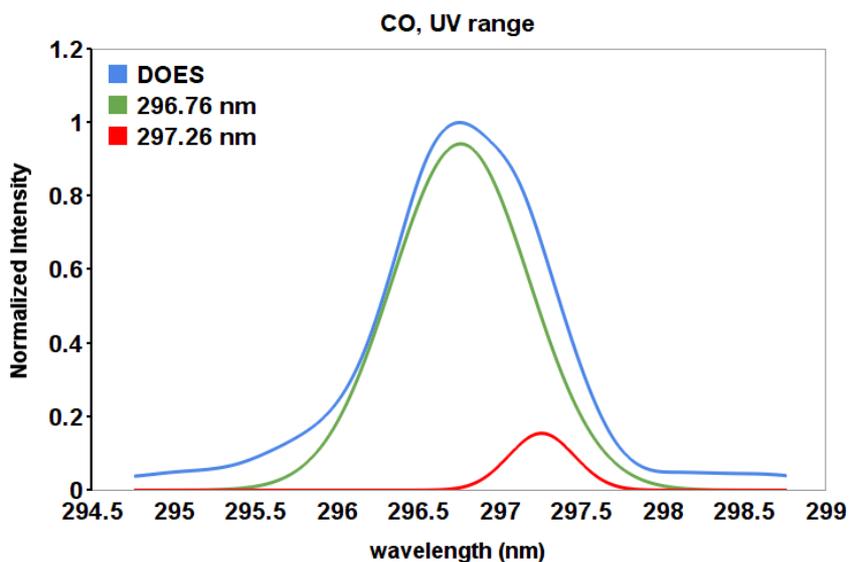


Figura 17. Banda di emissione della CO centrata a 296.76 nm.

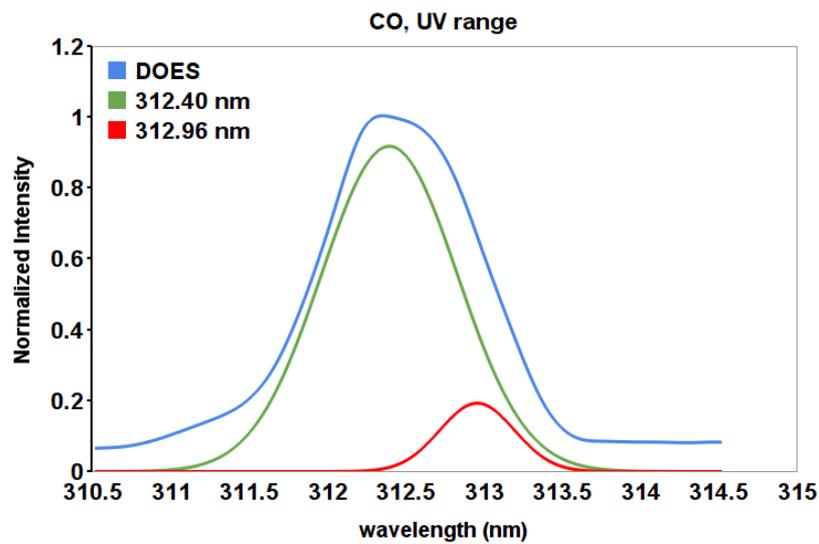


Figura 18. Banda di emissione della CO centrata a 312.4 nm.

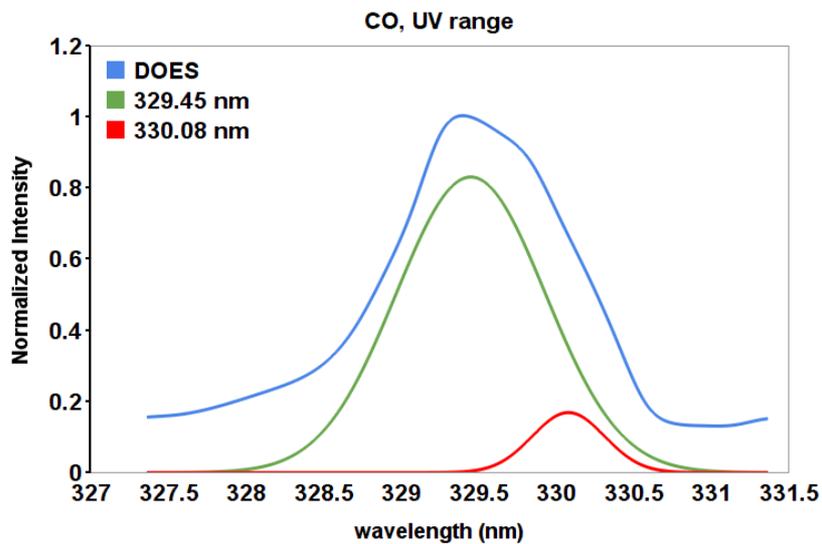


Figura 19. Banda di emissione della CO2 centrata a 329.45 nm.

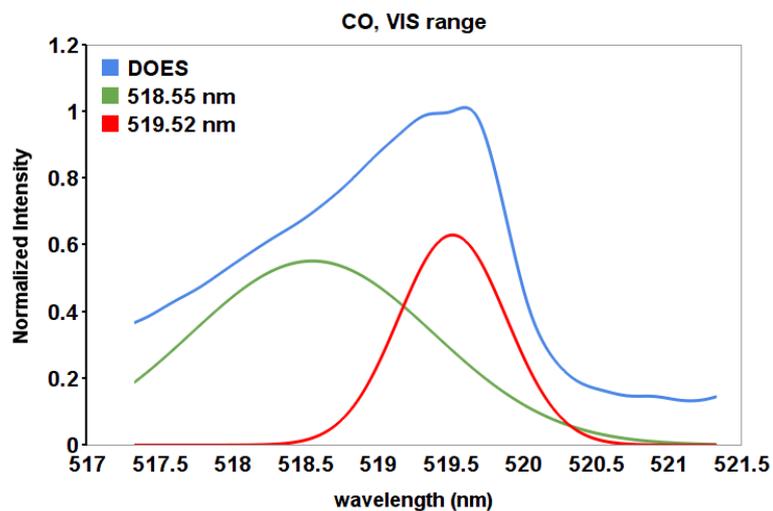


Figura 20. Banda di emissione della CO centrata a 519.52 nm.

3.5 Acqua, H₂O

Nel processo di combustione tra CH₄ e aria vengono prodotte due molecole che sono correlate strettamente alla efficienza di combustione, CO₂ e H₂O. In presenza di queste due specie molecolari nel plasma, in G.A.M.E.S. vengono prodotte le bande di emissione di H, CH, OH e O oltre a CO₂ e CO. Nei precedenti paragrafi sono state mostrate le bande di emissione di CO₂ e CO, mentre quelle del gruppo CH verranno mostrate successivamente. Per individuare le lunghezze d'onda caratteristiche delle bande di emissione di H e OH è stato immesso del vapor d'acqua nella camera di plasma. Nelle **Figure 21a** e **21b** sono riportate rispettivamente, la banda di assorbimento di OH (434.07 nm) e quella di H (486.16 nm).

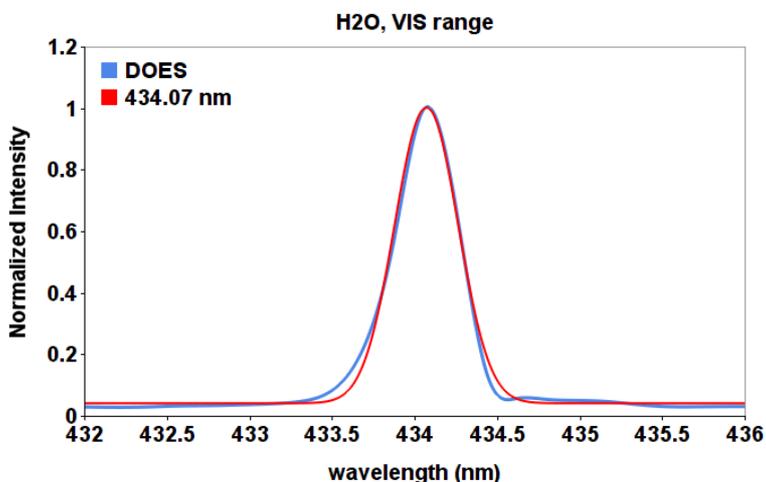


Figura 21a. Banda di emissione di OH immettendo in GAMES H₂O.

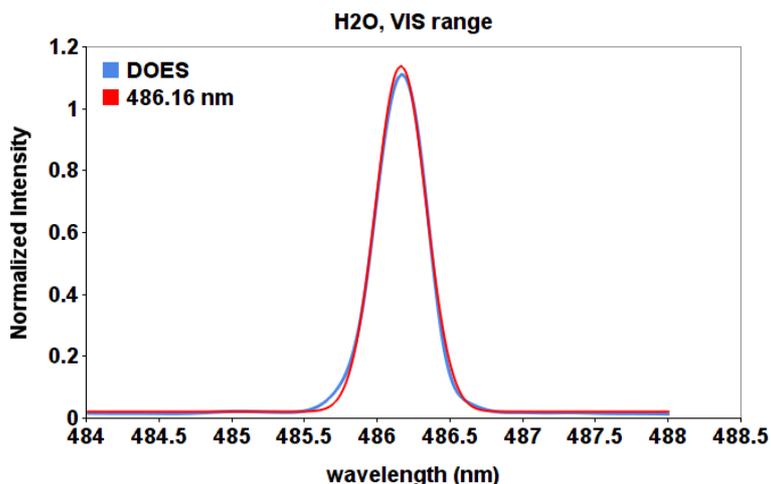


Figura 21b. Banda di emissione di H prodotta da un plasma di H₂O.

3.6 Lunghezze d'onda caratteristiche

Come mostrato nei paragrafi precedenti, per ogni elemento, atomico o molecolare che sia, prodotto dalla combustione di ROMULUS, è stata individuata la lunghezza d'onda caratteristica generando il plasma di GA.M.E.S. con un singolo gas. Le lunghezze d'onda al quale sono centrate le bande di emissione sono riportate nella **Tabella 1**. Nella tabella, per ogni elemento viene riportata anche la lunghezza d'onda indicata nella letteratura e l'elemento a cui viene assegnata. Dal confronto tra le lunghezze d'onda assegnate dalle misure GA.M.E.S. e quelle di letteratura, si può osservare che la differenza è minore o uguale alla risoluzione spettrale di GA.M.E.S., $\Delta\lambda = 0.2\text{nm}$. E' bene tenere presente che il titolo di ogni colonna si riferisce al gas singolo inserito nella camera di plasma e non alla specie a cui viene assegnata una o più lunghezze d'onda della colonna stessa.

I valori relativi all'ultima colonna della **Tabella 1**, quella riferita a CH₄, è stata ricavata non dalle prove di laboratorio come per gli altri elementi, ma misurando la miscela composta da CH₄, H₂ e aria prima che questa fosse immessa direttamente nel bruciatore. Nel prossimo paragrafo viene riportato in dettaglio la procedura con cui sono state effettuate le misure ed è stata individuata la lunghezza d'onda caratteristica di CH e H.

Tabella 1. Confronto tra le lunghezze d'onda caratteristiche delle bande di emissione di atomi/molecole misurate con GAMES/DOES e quelle riportate in letteratura.

N2		O2		CO2		CO		H2O		CH4	
GAMES DOES (nm)	[25] (nm)	GAMES DOES	[26]	GAMES DOES	[25]	GAMES DOES	[25,27]	GAMES DOES	[25,26]	GAMES DOES	[26, 28]
315.64	315.90 (N2)	645.35 645.86	645.62 645.78 (O)	282.31	282.3 (O ₂ */CO*)	282.39	283.3 (CO)	434.07	433.60 (OH)	431.67	431.64 (CH)
336.86	337.10 (N ₂)	777.12 777.38 777.62	777.41 777.63 777.75 (O)	288.07 289.37	288.30 289.60 (CO ₂ *)	296.76	297.7 (CO)	486.16	486.14 (H)	486.77	486.27 (H)
357.37	357.60 (N ₂)	844.21	844.64 (O)	296.62	297.0 (O ₂ *)	312.41	(CO)				
783.06	782.50 (N ₂ *)					329.45	(CO)				

3.7 Misure preliminari CH₄/H₂

Prima di accendere la fiamma del bruciatore ROMULUS, sono state effettuate alcune prove preliminari utili a misurare la miscela CH₄ e H₂ con percentuali relative variabili, prima che questa fosse immessa nel bruciatore. Le misure avvenute a pressione atmosferica hanno mostrato la presenza di una frazione residua di aria.

La concentrazione relativa di metano ed idrogeno, $C_{H_2} = H_2 / (H_2 + CH_4)$, è stata variata da CH₄=100% e H₂=0% a CH₄=0% a H₂=100%. Nelle **Figure 22-25** sono riportati gli andamenti per le bande di emissione di H, CH e OH in funzione della concentrazione di idrogeno nella miscela C_{H₂}. Le aree delle bande di emissione sono normalizzate al valore dell'area per C_{H₂}=0.

La banda di emissione di H, 486 nm, è riportata in **Figura 22** per tre diversi valori di C_{H₂}, 0.5 e 1. Le tre curve rappresentano le bande di emissione ricavate dalla **equazione 1** sottraendo il fondo dello spettro.

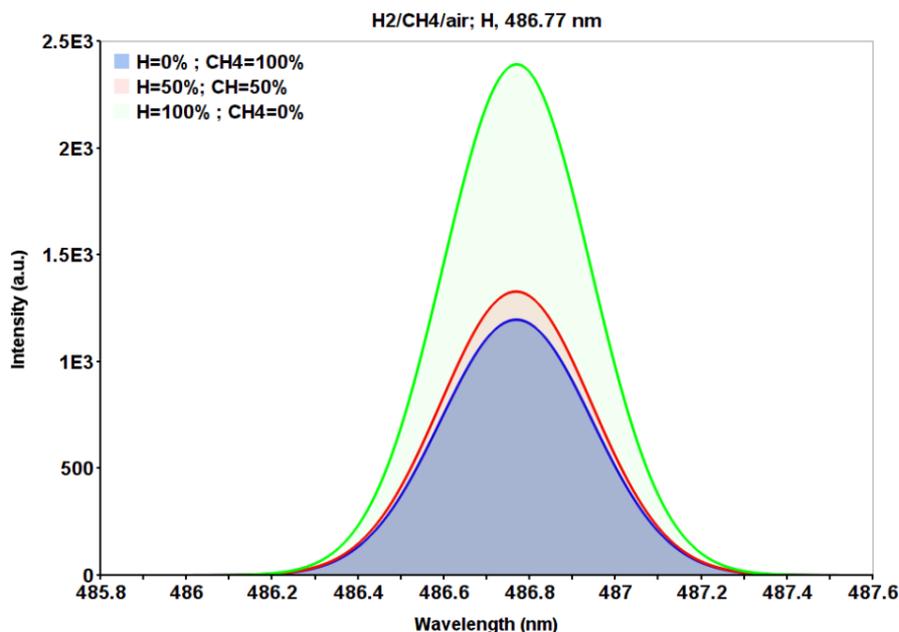


Figura 22. Banda di emissione di H per una miscela con concentrazione relativa di H₂ di 0%, 50% e 100%.

L'intensità della banda in emissione di CH per diversi valori di C_{H₂}, è mostrato nella **Figura 23**. I valori riportati sono normalizzati all'intensità della banda per C_{H₂}=0 in modo da evidenziare l'aumento o la diminuzione percentuale rispetto al valore iniziale (H₂=0). Come si può vedere l'intensità è costante fino al 40% di H₂ per poi arrivare ad un massimo per C_{H₂}=0.4 per poi diminuire intorno al 60% del valore iniziale per concentrazioni di CH₄=0.

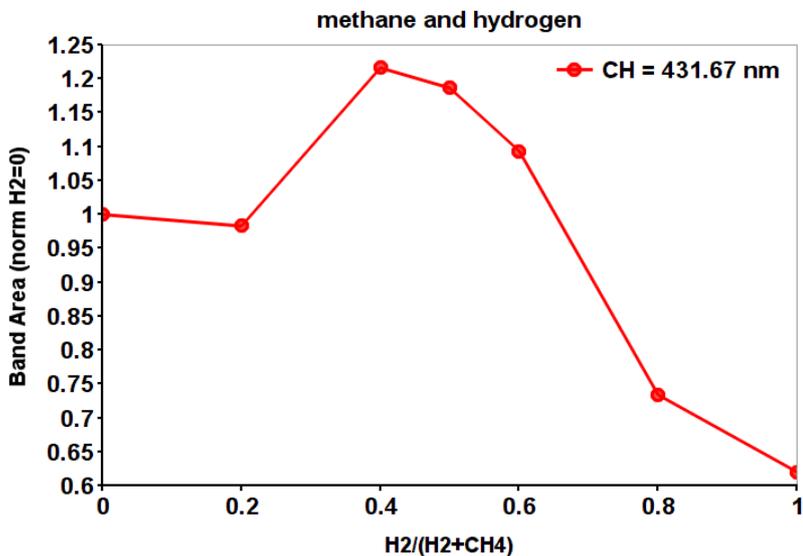


Figura 23. Banda di emissione di CH prodotta da una miscela a concentrazione relativa variabile di CH₄ e H₂.

Lo stesso tipo di andamento riportato nella **Figura 23**, è mostrato nelle **Figure 24** e **25** per le intensità delle bande rispettivamente di H, 486.77 nm, e OH, 434.71 nm. Tutti e due gli andamenti sono crescenti con l'aumentare del contenuto di H₂, differiscono per l'andamento iniziale per il quale l'idrogeno presenta un valore costante dell'intensità fino a C_{H₂}=0.4, mentre il gruppo OH ha un andamento non monotono dovuto probabilmente al segnale non particolarmente intenso per cui il "rumore" nell'eseguire l'approssimazione per il calcolo dell'area delle bande di emissione non è trascurabile.

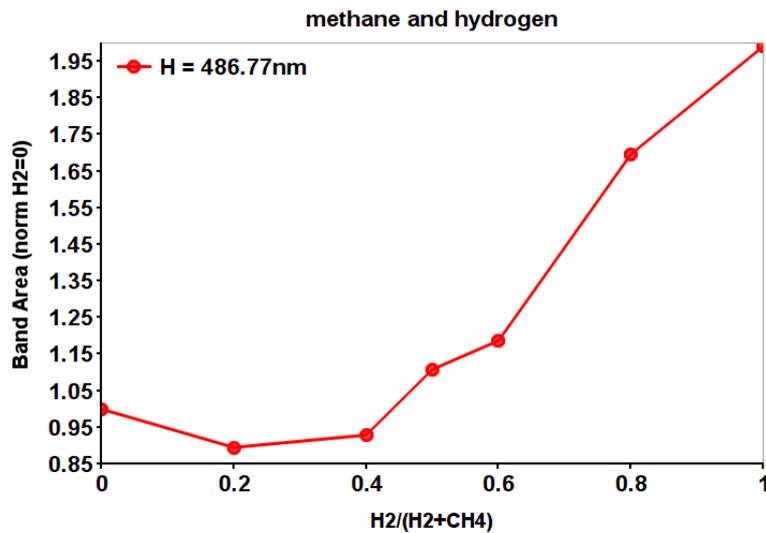


Figura 24. Banda di emissione di H prodotta da una miscela a concentrazione relativa variabile di CH₄ e H₂.

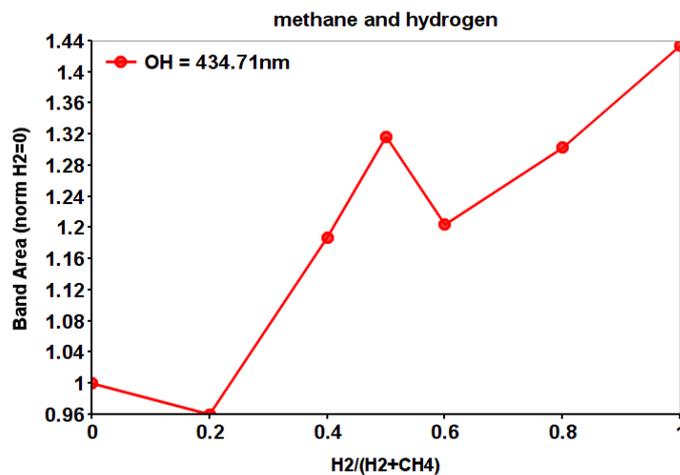


Figura 25. Banda di emissione di OH prodotta da una miscela a concentrazione relativa variabile di CH₄ e H₂.

La misura delle intensità delle bande in emissione a valori crescenti di C_{H2} della miscela CH₄ + H₂ è stata eseguita a pressione atmosferica, il che ha comportato la presenza di una frazione residua di aria nella miscela stessa. Nelle **Figure 26** e **27** sono riportate le intensità delle bande di emissione di N₂ e O per tre diversi valori di C_{H2}, ovvero 0, 0.5 e 1. Dal confronto tra le due figure, si può vedere che l'intensità delle bande di N₂ diminuisce all'aumentare del contenuto di idrogeno, mentre l'intensità delle bande di emissione dell'ossigeno aumenta all'aumentare di C_{H2}.

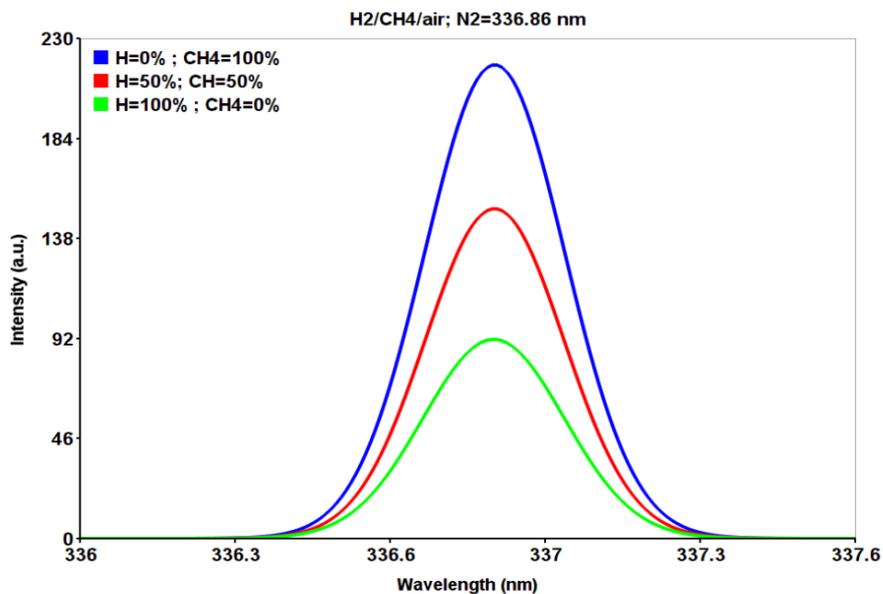


Figura 26. Banda di emissione di N₂ prodotta da una miscela a concentrazione relativa variabile di CH₄ e H₂ in cui è presente una frazione residua di aria.

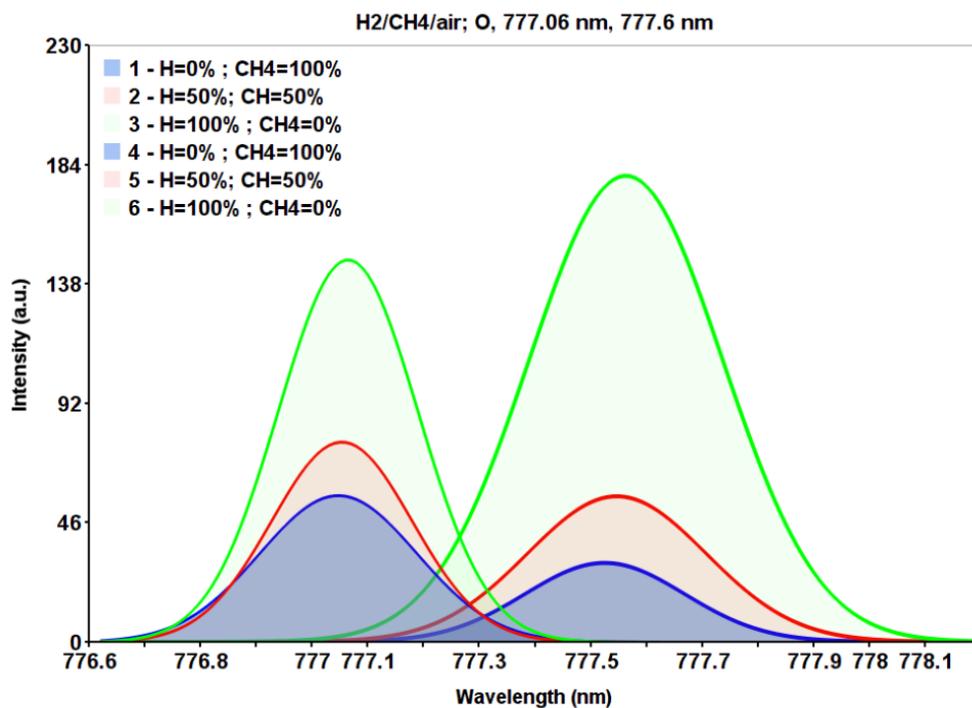


Figura 27. Banda di emissione di due bande del tripletto dell'ossigeno prodotta da una miscela a concentrazione variabile di CH₄ e H₂ nella quale è presente una frazione residua di aria.

3.8 ROMULUS: misure in condizioni stabile e instabile

Nelle **Tabella 2** e **3** sono riportate le miscele con cui è stata alimentata la fiamma pilota e la fiamma principale del bruciatore ROMULUS operante in condizioni stabili (**Tabella 2**) e instabili (**Tabella 3**). Le condizioni di stabilità e instabilità si differenziano per la miscela con cui viene alimentata la fiamma pilota, in particolare aumentando la percentuale relativa di aria e propano nella fiamma si passa da una condizione stabile, **Tabella 2**, a una condizione instabile, **Tabella 3**. Gli effetti delle due condizioni di lavoro sono descritti in due documenti afferenti alla stessa linea di attività del presente rapporto [4, 16].

L'andamento delle bande di emissione dei principali elementi prodotti dal bruciatore ROMULUS è stato investigato variando la concentrazione di idrogeno miscelato nella fiamma principale. Come visto nei paragrafi precedenti, GAMES è uno strumento che misura sia la radiazione emessa da molecole e sia la radiazione emessa dagli atomi che compongono le molecole se nel plasma l'energia è sufficiente a rompere le energie di legame. Nel caso delle miscele per la fiamma pilota, C_3H_8 +aria, e quella della fiamma principale, CH_4 +aria+ H_2 , la concentrazione dell'idrogeno deve tenere conto anche degli atomi di idrogeno che appartengono ai due idrocarburi. Per tale ragione, si è calcolata la concentrazione di idrogeno avendo come riferimento il numero delle molecole in ingresso dalle relazioni (2) e (3) nelle quali N_{H_2} e N_{H_2I} rappresentano rispettivamente la concentrazione di H_2 in condizioni stabili e in condizioni instabili.

$$N_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{(n_{H_2} + n_{CH_4} + n_{air} + n_{C_3H_8})} \quad (2); \quad N_{H_2I} = \frac{n_{H_2}}{(n_{H_2} + n_{CH_4} + n_{air}I + n_{C_3H_8}I)} \quad (3)$$

Nelle **Tabella 2** e **3** le righe che riportano la miscela con un contenuto di idrogeno in volume dell'80%, S80 e I80, presentano delle anomalie che infatti si riflettono su alcune delle misure che sono state effettuate. Per tali contenuti di idrogeno, la fiamma presentava una temperatura eccessiva e tendeva ad assumere un comportamento instabile anche nelle condizioni stabili di **Tabella 2**. Il dato viene riportato per completezza.

Tabella 1. Test-matrix delle condizioni STABILI effettuate al variare della % volumetrica dell'idrogeno (H₂), e quindi della portata di metano (Q_{CH₄}) della fiamma principale, nelle condizioni di Re_{princ}=2.850 e Φ_{princ}=1.

CONDIZIONE	Fiamma PILOTA a C ₃ H ₈ (propano)		Fiamma PRINCIPALE a CH ₄ (metano)		Fiamma PRINCIPALE aggiunta di H ₂
	Q _{C₃H₈} (g/s)	Q _{Aria_pilota} (g/s)	Q _{CH₄} (g/s)	Q _{Aria_princ} (g/s)	Q _{H₂} (g/s) %H ₂ , %CH ₄
S0	0.011	0.15	0.018	0.32	0 0% H₂ , 100% CH ₄
S20	0.011	0.15	0.017	0.32	0.00055 20% H₂ , 80% CH ₄
S40	0.011	0.15	0.016	0.32	0.0013 40% H₂ , 60% CH ₄
S50	0.011	0.15	0.015	0.32	0.0019 50% H₂ , 50% CH ₄
S60	0.011	0.15	0.014	0.32	0.0025 60% H₂ , 40% CH ₄
S80	0.011	0.15	0.0094	0.32	0.0047 80% H₂ 20% CH ₄

Tabella 2. Test-matrix delle condizioni INSTABILI effettuate al variare della % volumetrica dell'idrogeno (H_2), e quindi della portata di metano (Q_{CH_4}) della fiamma principale, nelle condizioni di $Re_{princ}=2850$ e $\Phi_{princ}=1$.

CONDIZIONE	Fiamma PILOTA a C_3H_8 (propano)		Fiamma PRINCIPALE a CH_4 (metano)		Fiamma PRINCIPALE aggiunta di H_2
	$Q_{C_3H_8}$ (g/s)	Q_{Aria_pilota} (g/s)	Q_{CH_4} (g/s)	Q_{Aria_princ} (g/s)	Q_{H_2} (g/s) % H_2 , % CH_4
I0	0.015	0.23	0.018	0.32	0 0% H_2, 100% CH_4
I20	0.015	0.23	0.017	0.32	0.00055 20% H_2, 80% CH_4
I40	0.015	0.23	0.016	0.32	0.0013 40% H_2, 60% CH_4
I50	0.015	0.23	0.015	0.32	0.0019 50% H_2, 50% CH_4
I60	0.015	0.23	0.014	0.32	0.0025 60% H_2, 40% CH_4
I80	0.015	0.23	0.0094	0.32	0.0047 80% H_2, 20% CH_4

L'andamento dell'intensità delle bande in emissione in funzione della concentrazione di idrogeno nella miscela che alimenta la fiamma pilota di ROMULUS e operante in condizioni stabili e instabili, è riportato nelle **Figure 28-34**. I valori delle aree delle bande di emissione sono normalizzati ai valori iniziali, $N_{H_2=0}$ e $N_{H_2I=0}$.

Le figure sono presentate dividendole in due gruppi:

1. Il primo che va dalla **Figura 28** alla **Figura 30** nelle quali sono mostrati gli andamenti per i gruppi in cui è presente l'H, e che quindi dovrebbero risentire di più della variazione della sua concentrazione, OH, H e C_2 .
2. Nel secondo gruppo, dalla **Figura 31** alla **34**, si considerano gli elementi correlati alla presenza di aria come N_2 , O_2 , CO_2 e CO.

Gruppo 1: il gruppo OH della **Figura 28**, in condizioni di fiamma stabile, all'aumentare del contenuto di idrogeno diminuisce sensibilmente per poi mantenersi costante a concentrazioni più elevate. Nella condizione di fiamma instabile, si può osservare una leggera diminuzione dell'intensità della banda di emissione all'aumentare della concentrazione di H.

Nella **Figura 29** viene mostrata la banda di emissione dell'idrogeno al variare della sua concentrazione, in questo caso, nella condizione stabile, l'intensità della banda aumenta all'aumentare del contenuto di idrogeno mentre nella condizione instabile diminuisce rispetto al valore iniziale fino alle condizioni I-50, per

poi aumentare di nuovo fino a I-80. Come riportato nelle **Tabelle 2 e 3**, il valore a più alto contenuto di idrogeno non è attendibile per la instabilità della fiamma per ambedue le condizioni. L'andamento riportato nella **Figura 30** per la banda di emissione di C₂ [28] centrata alla lunghezza d'onda di 517.7 nm, ha un andamento simile a quello dell'idrogeno di **Figura 29**, il che farebbe pensare alla possibile presenza di idrocarburi incombusti, ipotesi non confermata per l'assenza della banda CH.

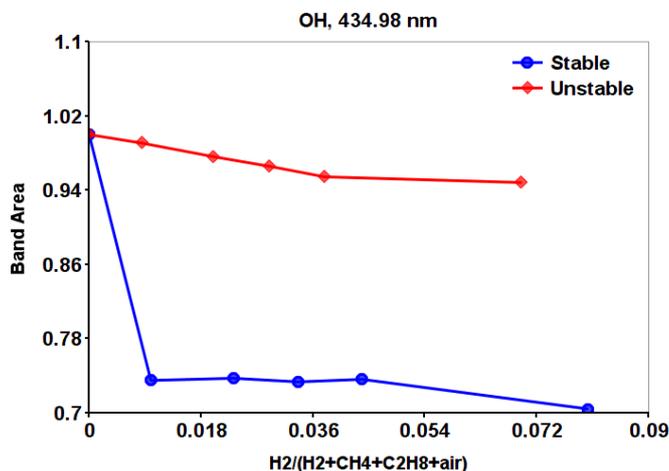


Figura 28. Andamento della banda in emissione di OH per le condizioni stabili e instabili di ROMULUS.

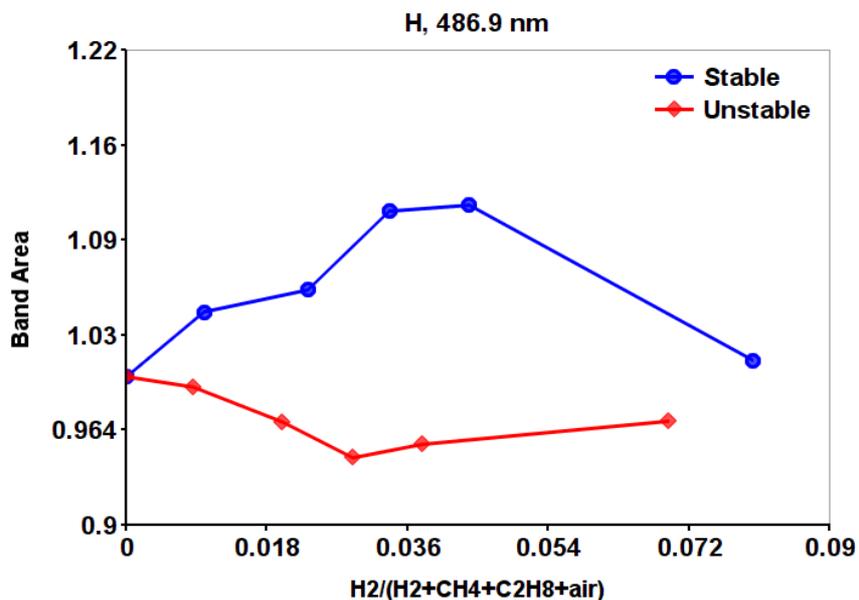


Figura 29. Banda di emissione dell'idrogeno al variare della concentrazione di H nella fiamma principale.

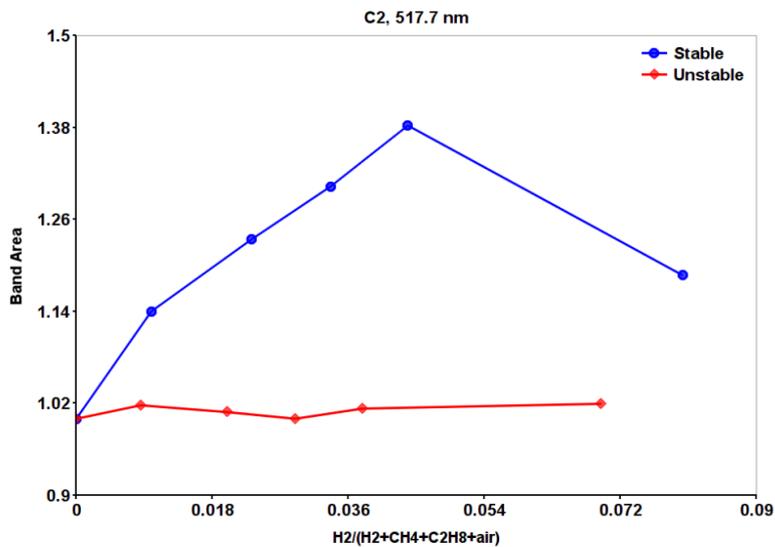


Figura 30. Banda di emissione di C₂ all'aumentare del contenuto di idrogeno.

Gruppo2: il secondo gruppo mostra l'andamento dell'intensità delle bande in funzione del contenuto di idrogeno per gli elementi che possono essere ricondotti all'aria che peraltro rappresenta il gas più abbondante nella miscela con cui viene alimentato ROMULUS. L'intensità della banda dell'azoto, **Figura 31**, mostra una diminuzione per ambedue le condizioni di esercizio, anche se appare più accentuata per la condizione stabile. La variazione dell'intensità della banda di emissione dell'altra componente principale dell'aria, l'ossigeno, è riportata nella **Figura 32** e il suo andamento mostra un aumento accentuato nella condizione stabile rispetto a quello della condizione instabile. L'anidride carbonica in **Figura 33**, mostra in prima approssimazione, un andamento complementare a quello della banda di emissione del C₂, **Figura 30**. Infatti, all'aumentare della concentrazione di idrogeno, l'intensità delle bande del CO₂ diminuisce sia nella condizione stabile che instabile anche se nella condizione stabile si può osservare un leggero incremento in corrispondenza del valore di S20 della **Tabella 2** per la concentrazione di idrogeno.

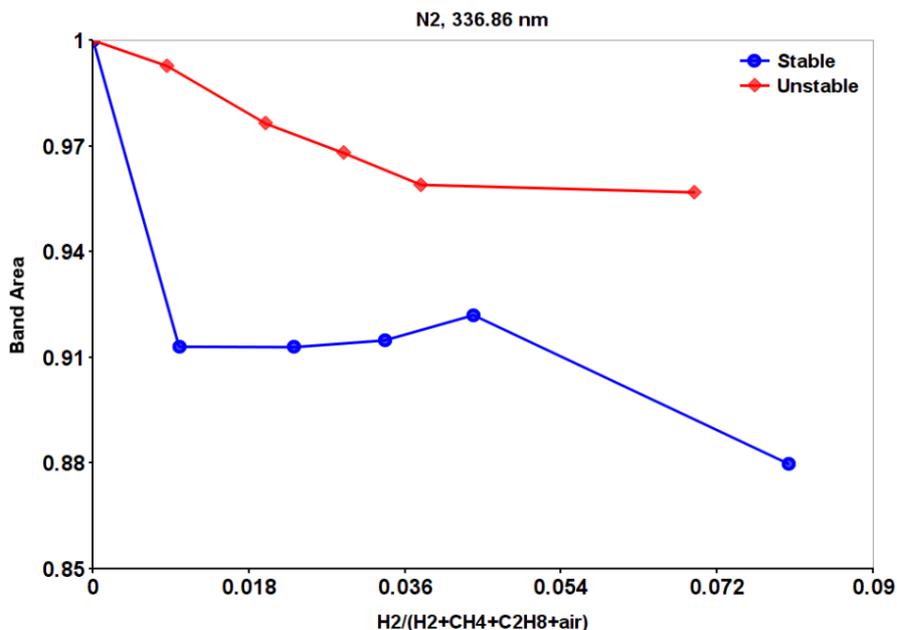


Figura 31. Banda di emissione di N₂ al variare della concentrazione di idrogeno per fiamma in condizioni stabile e instabile.

Oltre all’anidride carbonica, l’ossido di carbonio è stato osservato come prodotto di combustione e il suo andamento con la variazione della concentrazione di idrogeno è mostrato nella **Figura 34** per le due condizioni operative di ROMULUS. L’intensità della banda di emissione di CO aumenta in corrispondenza di S20 rispetto al valore iniziale per poi mantenersi costante fino a S60 e diminuire drasticamente per S80. In condizioni instabili è costante fino a I20 (**Tabella 3**) per poi diminuire fino a I50 e mantenersi poi costante.

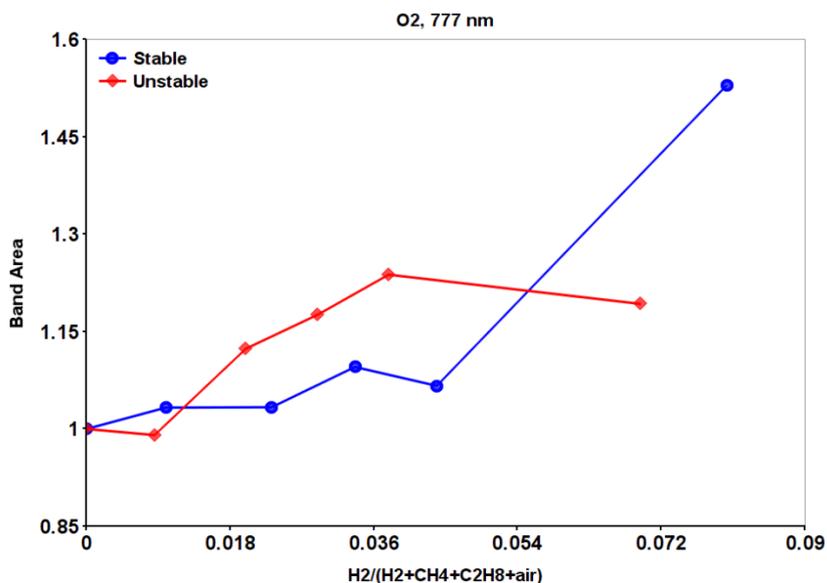


Figura 32. Andamento della banda di emissione dell’ossigeno in funzione della concentrazione di idrogeno per ROMULUS operante in condizioni stabili e instabili.

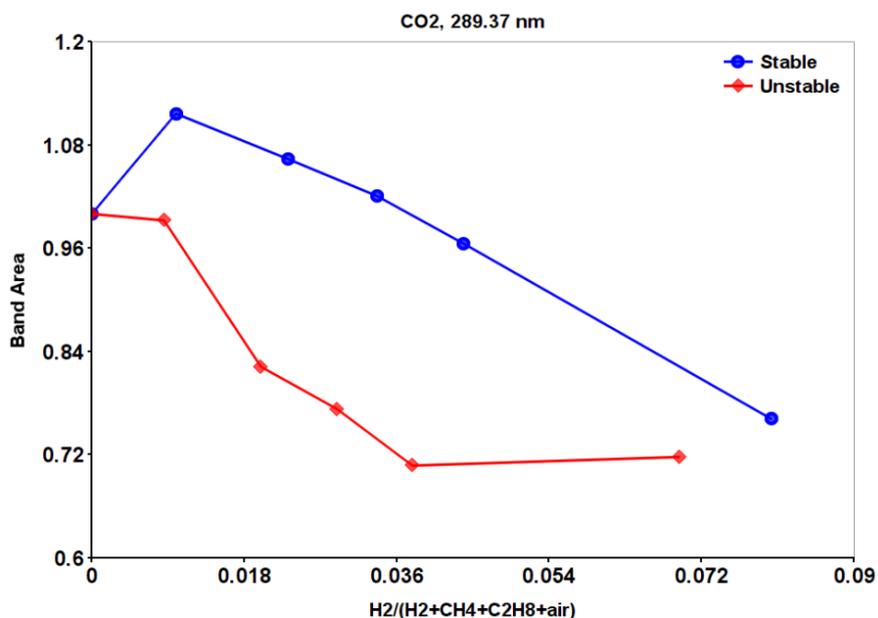


Figura 33. Banda di emissione della CO2 al variare della concentrazione di idrogeno per le due condizioni di lavoro di ROMULUS, stabile e instabile.

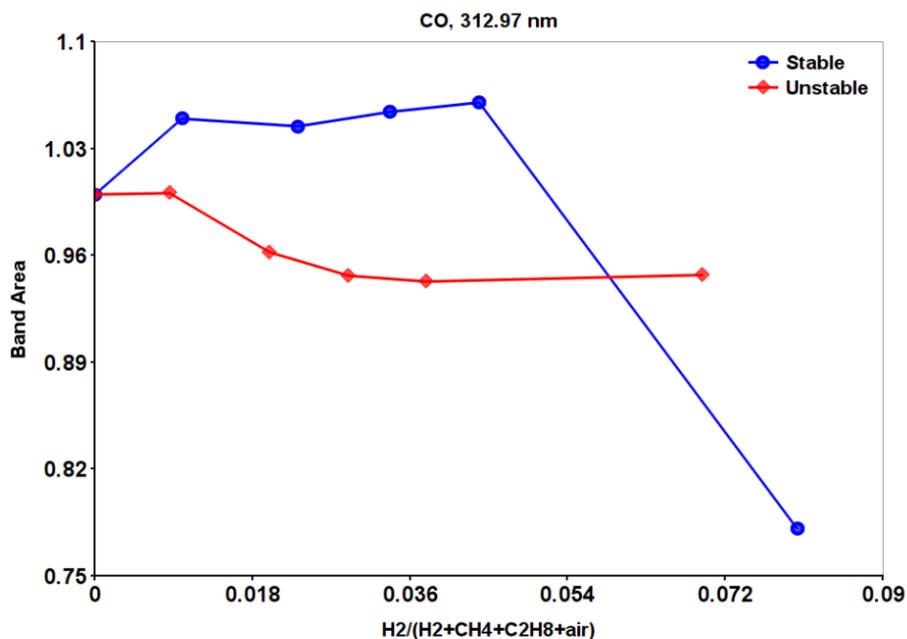


Figura 34. Andamento della banda di emissione di CO al variare della concentrazione di idrogeno per la condizione stabile e instabile di ROMULUS.

3.9 Algoritmo per l'identificazione dei gas con GAMES

La procedura che è stata presentata per identificare le specie atomiche/molecolari di una miscela di gas in base agli spettri di emissione da plasma, può essere svolta in tempo reale una volta che lo strumento abbia completata la fase di apprendimento. Dove per fase di apprendimento si intende l'esecuzione di una campagna di misura dei gas singoli che presumibilmente compongono la miscela in esame, per la creazione di un archivio utile alla identificazione dei singoli elementi dagli spettri misurati. Nel caso in esame, il cui scopo era quello di analizzare i prodotti di combustione del bruciatore ROMULUS operante in due diversi regimi, oltre alla individuazione delle specie presenti nei gas, il loro andamento in funzione della variazione della concentrazione relativa di idrogeno nella miscela di ingresso, ha permesso di avanzare delle ipotesi su alcuni elementi che non sono stati rilevati.

Per esempio, le misure non hanno evidenziato la presenza di gruppi CH che potevano derivare da zone della fiamma con cattiva combustione, fatto che potrebbe essere in contraddizione con la presenza di una banda in emissione di C₂. Osservando però l'andamento della CO₂, e confrontandolo con quello dei C₂ si è visto che all'aumentare di questo, il segnale emesso da CO₂ diminuiva almeno nella condizione operativa stabile della fiamma.

Un'altra informazione che si è potuta ricavare dalla campagna di misura su ROMULUS è la possibile presenza di NO_x nei prodotti di combustione. Nella regione UV dello spettro, l'azoto ha delle bande di emissione principalmente in forma molecolare, N₂, mentre per avere bande di emissione dalla forma atomica N sono necessarie misure di lunghezze d'onda minori di 200 nm [30], valore al di fuori dell'intervallo di misura di GA.M.E.S.

Le Figure 35 e 36 mostrano rispettivamente l'andamento di N₂ e O in funzione della concentrazione di idrogeno in condizioni di fiamma stabili e instabili di ROMULUS. E' utile ricordare che la condizione di instabilità è stata creata aumentando il flusso di propano e aria nella fiamma pilota, Tabelle 2 e 3, quindi nella condizione di instabilità ci si aspetta un aumento dell'intensità delle bande relative all'azoto e all'ossigeno (aria). Tale aumento si verifica per l'ossigeno, Figura 36, ma non per l'azoto, Figura 35.

Se si ipotizza la formazione di una certa quantità di NO_x come gas residuo della combustione, una volta che questo entra nella camera del plasma di GAMES, ha una probabilità di frammentarsi e produrre N che non ha bande di emissione osservabili, e un certo numero di atomi di ossigeno, a seconda del valore di x

che invece hanno bande di emissioni osservabili da GAMES. Questa ipotesi sembra essere coerente con le **Figure 35 e 36** nelle quali si può osservare che in condizioni stabili l'azoto ha una concentrazione maggiore rispetto alla condizione instabile, nonostante il contenuto di azoto immesso nel bruciatore per innescare la condizione instabile sia maggiore, mentre per l'ossigeno passando dalla condizione stabile a quella instabile, ovvero maggiore aria immessa in ROMULUS, l'intensità della banda di emissione intorno a 777 nm aumenta sensibilmente. Si può ipotizzare quindi che nella condizione instabile viene prodotta una quantità maggiore di NOx rispetto a quello prodotto nella condizione stabile di fiamma. Inoltre, all'aumentare del contenuto di idrogeno, NOx prodotto nelle condizioni della **Tabella 2** da S20 a S60 è costante, mentre aumenta (diminuisce N) per le condizioni di **Tabella 3** da I0 a I60.

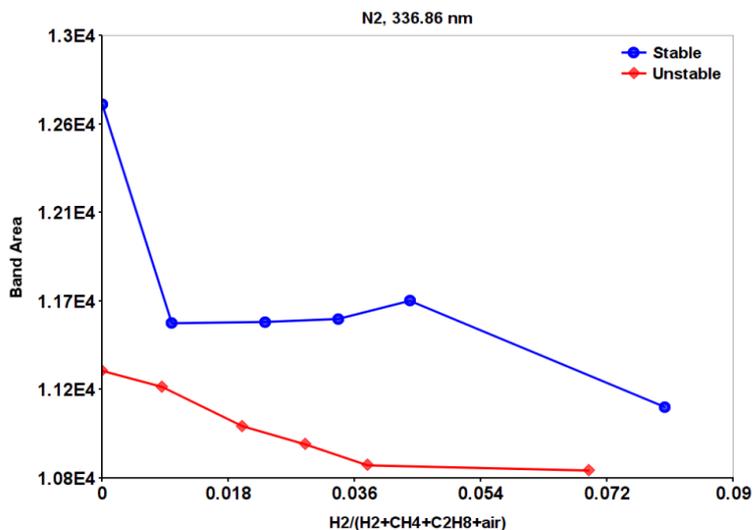


Figura 35. Andamento della banda di emissione di N₂ al variare della concentrazione di idrogeno per la condizione stabile e instabile di ROMULUS.

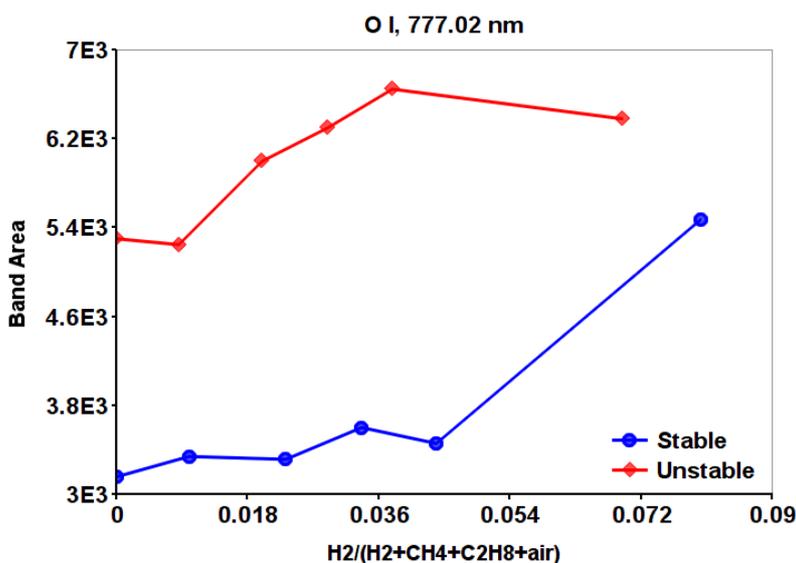


Figura 36. Andamento della banda di emissione di O al variare della concentrazione di idrogeno per la condizione stabile e instabile di ROMULUS.

4 Conclusioni

Le analisi dei gas di post-combustione del bruciatore ROMULUS, eseguite con lo strumento GA.M.E.S. (GAs Monitoring by Emission Spectroscopy), hanno permesso di osservare l'andamento dei prodotti di combustione in funzione della concentrazione di idrogeno aggiunto nella miscela di alimentazione della fiamma principale. Le misure sono state effettuate in condizioni di fiamma stabile e, aumentando la quantità di propano e aria nella fiamma pilota, in condizioni di fiamma instabili nella quale si ha la formazione di fluttuazioni di calore accompagnate da instabilità termoacustiche. Propedeutica alla campagna di misura vera e propria, sono state le misure delle bande di emissione dei singoli gas che prevedibilmente potevano essere considerati come prodotti di combustione, alimentando GA.M.E.S. con gas singoli. In particolare i gas in questione sono stati N_2 , O_2 , CO_2 , CO e H_2O ai quali si sono aggiunti CH_4 e H_2 , gas di alimentazione della fiamma principale di ROMULUS, misurati prima che questi venissero immessi nel bruciatore.

In condizioni di esercizio di ROMULUS, parte dei fumi di scarico sono stati inviati allo strumento GA.M.E.S. e sono stati analizzati in funzione della concentrazione di H_2 . L'assenza di gruppi CH nei gas di scarico fa ipotizzare che la quasi totalità di CH_4 partecipa alla combustione, mentre l'andamento congiunto delle bande di emissione di N_2 e di O_2 ai due regimi di fiamma, sembrerebbe dimostrare che la formazione di NO_x è minore nella condizione di fiamma stabile, rispetto agli NO_x formati in condizione di instabilità. In tale condizione, l'aumento della percentuale di H_2 incrementa ulteriormente la formazione degli NO_x .

La sequenza delle azioni riportate in questo documento sono quelle che potrebbero essere seguite per la creazione di un algoritmo che, in modo automatico, individui gli elementi presenti nel gas in esame e ne descriva le correlazioni al variare dei parametri di processo. Per il futuro si potrebbe quindi suggerire di incrementare la casistica dei gas in esame in modo da realizzare un database proprietario per lo strumento GA.M.E.S.

5 Riferimenti bibliografici

1. P.Deiana, C.Bassano, P.Gislonne, "Tecnologie e prospettive del Power to Gas", Energia, ambiente e innovazione, 2 (2020), pp. 96-99.
2. A. Codegoni, "Power to gas: limiti e opportunità del metano prodotto dalle rinnovabili", Quale Energia.it, 2 novembre 2018.
3. A.Mazza, "Power-To-Gas: l'elettricità rinnovabile cambia forma", Staffetta Quotidiana, 17 settembre 2019.
4. G. Troiani, M. Marrocco, D. Zola, S. Scaglione, A. Gentili, C. Stringola, E. Giulietti, A. Assettati, R. Camussi, E. Martellini, T. Pagliaroli, "Effetti dell'aggiunta di idrogeno nei processi di combustione in un bruciatore in scala di laboratorio", Report RdS/PTR2020/XXX.
5. C. Stringola, E. Giulietti, A. Gentili, S. Scaglione, D. Zola, "Automatizzazione dei singoli sottosistemi di acquisizione e controllo del sistema DOES", Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 (PTR_19_21), PTR2019, Classificazione: Report RdS/PTR2019/131, Dicembre 2019.
6. S. Scaglione, D. Zola, A. Gentili, C. Stringola, E. Giulietti, "Analisi preliminare dei tempi di ritardo del sistema DOES", Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 (PTR_19_21), PTR2019, Classificazione: Report Report RdS/PTR2019/132, Dicembre 2019.
7. C. Stringola, E. Giulietti, "Descrizione sintetica del sistema ODC, e relativa User Interface, per l'Identificazione di Instabilità Termo-Acustiche basato su segnali UV e NIR", Rapporto tecnico ENEA, Classificazione DTE-PCU: PCU/019/2018/IL, 8 Ottobre 2018.
8. Stringola, E. Giulietti, E. Giacomazzi, C. Romano, S. Picchi, S. Chiocchini, "Identificazione di Instabilità Termo-Acustiche con il Sistema ODC basato su Segnali UV/NIR nel Combustore Blue Rig BHGE", Rapporto interno ENEA, PCU/018/2018/ER, 8 Ottobre 2018.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. C. Stringola, D. Zola, E. Giulietti, S. Scaglione, A. Gentili, *“GA.M.E.S. (GAs Monitoring by Emission Spectroscopy): adeguamento del supervisore per la gestione delle criticità, versione prototipale”*, Report RdS/PTR2020/XXX.
16. C. Stringola, E. Giulietti, S. Scaglione, D. Zola, G. Troiani, A. Gentili, *“Instabilità e fuel-flexibility in miscele con H₂: studio sperimentale applicato all’impianto ROMULUS”*, Report RdS/PTR2020/XXX.
17. R. Camussi, T. Pagliaroli, L. Burghignoli, G. Troiani, *“Analisi numerica e sperimentale dell’instabilità in bruciatori di ultima generazione: studi sulla combustione in cicli EGR per turbogas”*, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, PAR2015, Classificazione: Report RdS/PAR2015/234, Settembre 2016.
18. G. Troiani, M. Marrocco, T. Pagliaroli, R. Camussi, *“Analisi della dinamica di combustione su un bruciatore in scala da laboratorio in forte eccesso di anidride carbonica”*, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, PAR2016, Classificazione: Report RdS/PAR2016/179, Settembre 2017.
19. G. Troiani, M. Marrocco, T. Pagliaroli, R. Camussi, *“Analisi della dinamica di combustione su un bruciatore in scala da laboratorio in forte eccesso di anidride carbonica”*, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, PAR2017, Classificazione: Report RdS/PAR2017/191, Settembre 2018.
20. E. Giulietti, C. Stringola, E. Giacomazzi, M.L. Grilli, A. Piegari, *“Identificazione di Fenomeni Precursori di Instabilità Termo-Acustiche con il Sistema ODC basato su Segnali UV/NIR”*, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, PAR2016, Classificazione: Report RdS/PAR2016/186, Settembre 2017.
21. D. Cecere, E. Giacomazzi, N. Arcidiacono, F.R. Picchia, *“Large Eddy Simulation of a Stoichiometric Premixed CH₄/Air Confined Slot Flame”*, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, PAR2016, Classificazione: Report RdS/PAR2016/180, Settembre 2017.
22. D. Cecere, E. Giacomazzi, N. Arcidiacono, F.R. Picchia, *“Simulazione Numerica Diretta del Bruciatore ROMULUS per lo Studio della Combustione CH₄/Aria in Ambiente Ricco di CO₂”*, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, PAR2017, Classificazione: Report RdS/PAR2017/192, Settembre 2018.
23. Coppens F, Deruyck J, Konnov A. The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of CH₄ + H₂ + O₂ + N₂. *Combust Flame* 2007;149(4):409e17.
24. Sunghyun So, Dae Geun Park, Nakwon Jeong, Daehae Kim, Jungho Hwang, and Changyeop Lee, *“Study on the Simultaneous Measurement of O₂ and CO Concentrations in the Exhaust Gas of a Methane/Air Flame Using Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy”*, *Energy Fuels* 2020, 34, 3780–3787.
25. R.W.B.Pearse and A.G.Gaydon, *The identification of molecular spectra*. Chapman and Hall, 1965.
26. NIST, *“Atomic Spectra Database Ionization Energies Data.”* <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>, 2020. [Online; accessed 1-October-2020].

27. R.Smíd and L. Zajickova, “Optical Emission Spectroscopy in HMDSO/O₂ RF Glow Discharge”, WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part II, 408–413, 2005.
28. Jordan Vincent , Hui Wang, Omar Nibouche and Paul Maguire, “Detecting trace methane levels with plasma optical emission spectroscopy and supervised machine learning”, Plasma Sources Sci. Technol. 29 (2020) 085018 (10pp).
29. Sunghyun So, Dae Geun Park, Nakwon Jeong, Daehae Kim, Jungho Hwang, and Changyeop Lee, “Study on the Simultaneous Measurement of O₂ and CO Concentrations in the Exhaust Gas of a Methane/Air Flame Using Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy”, Energy Fuels 2020, 34, 3780 – 3787.
30. A Fierro, G Laity and A Neuber, “Optical emission spectroscopy study in the VUV–VIS regimes of a developing low-temperature plasma in nitrogen gas”, J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 495202.

6 Abbreviazioni ed acronimi

D.O.E.S.	Detection of Oxygen by Emission Spectroscopy
GA.M.E.S.	GAs Monitoring by Emission Spectroscopy
NIR	Near InfraRed
UV	Ultra Violet, optical range (10 nm – 400 nm)
VIS	Visible radiation, optical range (400-700 nm)
ODC	Optical Diagnostics of Combustion
P2G	Power to Gas