



## Ricerca di Sistema elettrico

# Studio di sistemi diagnostici per il monitoraggio della combustione MILD di carbone in ossigeno

*E. Giuliatti, C. Stringola*

Report RdS/PAR2013/272

## STUDIO DI SISTEMI DIAGNOSTICI PER IL MONITORAGGIO DELLA COMBUSTIONE MILD DI CARBONE IN OSSIGENO

E. Giulietti, C. Stringola (ENEA, UTTEI-COMSO)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B2: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte B2

Obiettivo b.1: Sviluppo di sistemi diagnostici

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 CARATTERISTICHE INNOVATIVE DEL NUOVO IMPIANTO DA REALIZZARE: LA COMBUSTIONE IN OSSIGENO (OSSI-COMBUSTIONE) DEL CARBONE E LA CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	5
1.1.1 <i>Problemi relativi alle ceneri: formazione di depositi, slagging e fouling</i> .....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 LA NECESSITÀ DI NUOVI SENSORI E NUOVE TECNICHE DIAGNOSTICHE PER LE MISURE IN OSSI-COMBUSTIONE DEL CARBONE.....	7
2.2 ENERGIA RADIANTE EMESSA DALLA FIAMMA: IRRAGGIAMENTO TERMICO E CHEMILUMINESCENZA.....	8
2.3 RICHIAMI SULLA RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA E LE LUNGHEZZE D'ONDA DEGLI SPETTRI .....	9
2.3.1 <i>Radiazione ultravioletta (UV)</i> .....	12
2.3.2 <i>Radiazione nel visibile (VIS)</i> .....	12
2.3.3 <i>Radiazione infrarossa (IR)</i> .....	13
2.4 RICHIAMI DELLA RADIAZIONE EMESSA DA UN CORPO A TEMPERATURA T: L'IRRAGGIAMENTO TERMICO .....	13
2.4.1 <i>La funzione di Planck</i> .....	14
2.4.2 <i>La legge di Wien</i> .....	14
2.4.3 <i>La legge di Stefan-Boltzmann</i> .....	16
2.5 L'ENERGIA RADIANTE EMESSA DALLE SPECIE CHIMICHE: LA CHEMILUMINESCENZA .....	16
2.5.1 <i>Chemiluminescenza dell'ossigeno: O<sub>2</sub> e O</i> .....	18
2.5.2 <i>Impossibilità di applicare le "tecniche ad assorbimento" per l'O<sub>2</sub> nell'infrarosso</i> .....	19
2.6 LA TECNICA ODC DELL'ENEA.....	20
2.6.1 <i>Tecnica ODC nel campo UV-VIS</i> .....	23
2.6.2 <i>Tecnica ODC nel campo IR</i> .....	23
2.6.3 <i>Utilizzo contemporaneo dell'ODC nel campo UV-VIS e IR</i> .....	24
2.7 LA TECNICA INTERFEROMETRICA DELL'OXSENSIS.....	24
2.7.1 <i>Principio generale di funzionamento</i> .....	24
2.7.2 <i>Trasduttori ottici della pressione dinamica: Wave-Phire™</i> .....	26
2.7.3 <i>Tipologia delle unità di interrogazione i-Phire della Oxensis per la pressione e la temperatura</i> .....	29
2.8 LA SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO: LA TECNICA TDLAS CON DWMS .....	38
2.8.1 <i>La determinazione della concentrazione secondo la legge di Lambert-Beer</i> .....	41
3 CONCLUSIONI.....	45
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	46
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	48

## Sommario

In questo rapporto tecnico verranno illustrate la tecnica ODC (*Optical Diagnostics of Combustion*) sviluppata dall'ENEA, le varie tecniche di interferometria sviluppate dalla società inglese OXSENSIS, e la tecnica di assorbimento TDLAS (*Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*).

Mentre dagli studi effettuati non risultano nuovi sensori o nuove tecniche ottiche capaci di misurare il contenuto (la concentrazione) di  $O_2$  nei fumi post combustione, ottimi risultati si sono invece ottenuti circa la possibilità di misurare la temperatura dei fumi in uscita dal combustore e studiarne la sua dinamica.

Inoltre si evidenzia soprattutto la possibilità di ottenere parametri (come ad esempio il valore della pressione assoluta, della pressione dinamica, delle velocità dei gas, delle fluttuazioni di formazione dei radicali) da mettere in relazione alle modalità di funzionamento dell'impianto pilota in ossi-combustione pressurizzata da 48 MWt presso il bacino del Sulcis.

## 1 Introduzione

Per quanto riguarda il tema sull'efficienza degli impianti di produzione elettrica, l'interesse nell'ambito del programma, è finalizzato ai due seguenti obiettivi:

- 1) Sviluppare cicli energetici a più alta efficienza.
- 2) ampliare la flessibilità nell'uso di combustibili non tradizionali (*fuel flexibility*), e ancor più la flessibilità di carico (*load flexibility*);
  - a) Circa le problematiche di "*load flexibility*", risulta opportuno considerare che negli ultimi anni si è assistito ad un notevole incremento degli investimenti nei sistemi di generazione elettrica da fonte rinnovabile, con un trend in continua crescita incoraggiato dalla normativa nazionale e comunitaria. Gli obiettivi raggiunti in questo senso, per quanto auspicabili, non sono privi di effetti negativi, dovuti essenzialmente alla scarsa pianificabilità di alcune fonti rinnovabili che ha introdotto nuove criticità nella gestione della rete elettrica. D'altra parte, nel medio/lungo termine la generazione elettrica da fonte fossile continuerà a rappresentare un contributo importante che, tuttavia, già nello scenario attuale deve adattarsi ad una situazione in cui aumenta il grado di flessibilità richiesto e diminuisce il fattore di utilizzo.
  - b) In merito alla "*fuel flexibility*", la combustione premiscelata di gas naturale (NG) e di syngas idrogenati, derivanti dalla gassificazione di carbone, è affetta da problematiche legate all'instabilità di combustione, ed in particolare alla carenza, e quindi alla necessità di sviluppo, di *diagnostica* adeguata per il monitoraggio ed il controllo, nonché di metodi numerici avanzati di simulazione per la progettazione.

L'impiego di syngas, con tenori elevati di idrogeno, in combustori di Turbine a Gas, determina lo sviluppo di nuove tecnologie denominate Trapped Vortex, e lo sviluppo di bruciatori che realizzino condizioni di combustione detta senza fiamma o MILD.

La combustione MILD, ovvero con comburente estremamente diluito (bassa concentrazione di ossigeno), a cui sono associate alta efficienza, stabilità e bassissime emissioni, è alla ricerca della dimostrazione pratica della sua applicabilità ai settori non tradizionali (caldaie e turbine a gas).

Le attività sono state e saranno quindi focalizzate allo sviluppo e messa a punto di tecnologie finalizzate alla riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> nel settore termoelettrico, con importanti possibili ricadute in settori industriali che adottano processi fortemente energivori (siderurgico, petrolchimico, cementiero, vetro, ...).

### 1.1 Caratteristiche innovative del nuovo impianto da realizzare: la combustione in ossigeno (*ossi-combustione*) del carbone e la cattura della CO<sub>2</sub>

La combustione in ossigeno rappresenta una importante innovazione nel campo della generazione elettrica. L'ossi-combustione è infatti tra le opzioni tecnologiche più quotate per la separazione dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) dai fumi di combustione. Il sistema che l'ENEA insieme al "Polo Tecnologico Carbone Pulito" (i.e., Regione Autonoma Sardegna, ossia RAS, e Sotacarbo) intendono implementare è un impianto pilota (una centrale elettrica *clean coal technology*) in ossi-combustione pressurizzata da 48 MWt presso il bacino del Sulcis. Il progetto esecutivo dell'impianto pilota ad ossi-combustione si basa su una tecnologia già testata, a livello sperimentale, in scala 5 MWt sull'impianto ISOTHERM-PWR di Gioia del Colle (Bari), sviluppato e realizzato da SOFINTER SpA per la combustione di solidi e liquidi ([1],[2]).

SOFINTER SpA è una società altamente specializzate operante nel settore della produzione di vapore ed energia da carbone, olio, gas, biomasse, rifiuti urbani e industriali. Essa è un pioniere nella concezione e nello sviluppo della tecnologia di ossi-combustione senza fiamma. Insieme alla società ITEA Flameless Technology ha sviluppato numerosi brevetti internazionali.

L'impianto pilota in ossi-combustione pressurizzata (10 bar) da 48 MWt può essere considerato come l'unico esempio di applicazione del regime MILD alla combustione di carbone in ossigeno. Tale tecnica presenta vantaggi, sia in termini di efficienza che di economicità, rispetto ad altre soluzioni più tradizionali.

Nel caso di un reattore ad ossi-combustione finalizzato alla cattura di CO<sub>2</sub>, le condizioni tipiche del regime MILD (cioè combustione in assenza di fronte di fiamma, ma “di volume”, ottenuta diluendo fortemente il comburente con CO<sub>2</sub> inerte) sono realizzate sfruttando la ricircolazione esterna dei gas combusti. La corrente di ossigeno viene preriscaldata e diluita per miscelazione con i fumi esausti in uscita dal generatore di vapore prima di entrare in camera di combustione. L’ambiente di reazione che si crea è caratterizzato da una elevata presenza di molecole triatomiche (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), conseguente all’assenza di azoto (la cui capacità termica è sostituita dalla corrente di ricircolo dei fumi) e dall’ingresso, nel sistema, di ingenti quantità di acqua utilizzata per il trasporto del carbone e per l’atomizzazione della miscela fangosa risultante (slurry). La miscela gassosa ha per conseguenza un potere emissivo molto elevato, amplificato peraltro dalle condizioni di pressurizzazione della camera (10 bar). In queste condizioni, l’alimentazione (combustibile, ossigeno e ricircolo fumi) viene riscaldata in maniera considerevole per radiazione e la combustione non è confinata in un fronte di fiamma ma coinvolge tutto il volume del reattore.

Gli elementi di innovazione della tecnologia, rispetto ad un impianto termoelettrico a carbone, sono diversi e riguardano:

1. la camera di combustione a pareti refrattariate che opera in pressione e con una miscela comburente composta da una corrente di ossigeno diluita nei fumi di ricircolo;
2. l’evacuazione delle ceneri di carbone dalla camera di reazione come scoria fusa;
3. il tipo di combustibile costituito da una miscela di acqua e carbone frantumato;
4. il generatore di vapore a recupero con fumi in pressione.

Il vantaggio in termini di efficienza, rispetto alle soluzioni convenzionali di ossi-combustione proposte in altri progetti, è relativo alla possibilità di diminuire le perdite termiche in caldaia e alla capacità di recuperare calore dai fumi in pressione. Il vantaggio economico, invece, è riconducibile alla possibilità di utilizzare grazie a questa tecnologia, tipologie di carboni, più economici di quelli usuali, che attualmente non vengono impiegati nelle tradizionali caldaie, per via della bassa temperatura di fusione delle loro ceneri che crea i ben noti problemi di *slagging*. Questi carboni si prestano bene all’utilizzo in questa tecnologia che prevede l’allontanamento delle *ceneri* allo stato fuso.

#### 1.1.1 Problemi relativi alle *ceneri*: formazione di depositi, *slagging* e *fouling*

“Cenere” è il termine generico usato per descrivere la materia inorganica in un combustibile.

Nei sistemi di combustione, il calore prodotto dall’ossidazione del combustibile viene tipicamente trasferito ad un mezzo ulteriore, come vapore o acqua calda, che viene utilizzato per produrre potenza o calore. Il gas di combustione caldo non è in contatto diretto con i sistemi; il trasferimento di energia avviene attraverso apparecchiature di scambio termico, come tubi. Idealmente, entrambi i lati del tubo devono essere puliti al fine di ottenere la massima velocità di trasferimento di calore possibile. Nella pratica, tuttavia, si formano depositi, specialmente sul lato dei fumi. Questo problema è più comune nei sistemi di combustione a combustibile solido, a causa del loro elevato contenuto di ceneri rispetto ai combustibili liquidi o gassosi.

I depositi aggiungono una resistenza termica tra il gas nel condotto ed il mezzo di lavoro e di conseguenza riducono il trasferimento di calore tra di loro. Pertanto, i gas di scarico escono dal sistema di combustione a temperatura superiore a quella prevista, con conseguente perdita di energia nell’ambiente. I depositi tendono anche ad accumularsi nel tempo e, se il condotto dei fumi è abbastanza stretto, lo possono addirittura ostruire completamente. In alcuni casi, dopo l’accumulo di abbondanti depositi, alcuni pezzi possono staccarsi, cadere e danneggiare l’interno della caldaia. In sostanza, i depositi tendono a diminuire l’efficienza di un sistema di combustione e ad aumentarne il costo di esercizio e di manutenzione.

I problemi dovuti ai depositi sono in genere suddivisi in due ampie categorie: incrostazioni di tipo *slagging* e *fouling*:

1. Lo *slagging* si riferisce a depositi che si formano sulle parti della caldaia esposte principalmente a calore radiante, come le pareti del forno. I depositi *slagging* sono formati da particelle di cenere fuse o semi-fuse che si attaccano alle pareti calde del forno. Esse non si formano immediatamente al momento dell’accensione della caldaia ma si accumulano lentamente dopo che un primo strato si è formato sulle pareti.

2. Il termine *fouling* viene usato per caratterizzare i depositi che si formano nei passaggi convettivi, ad esempio nei tubi dello scambiatore di calore. In questo caso, i depositi sono formati da vapori inorganici che si condensano sulle superfici relativamente più fredde dei tubi dello scambiatore di calore.

Sebbene i meccanismi di formazione di *fouling* e *slagging* non siano i medesimi, entrambi sono strettamente connessi alla tendenza delle componenti della cenere del combustibile a fondere o vaporizzare a basse temperature.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 La necessità di nuovi sensori e nuove tecniche diagnostiche per le misure in ossi-combustione del carbone

Uno degli aspetti di maggiore interesse per la ricerca è quello relativo a misure caratteristiche del processo, ai fini del monitoraggio e controllo dello stesso. In particolare per la buona riuscita di tale progetto risulta determinante la misura delle seguenti variabili nell'impianto per ossi-combustione pressurizzata da 48 MWt presso il bacino del Sulcis:

- A) misura del **contenuto (concentrazione) di O<sub>2</sub> nei fumi post combustione**; per esigenze di controllo è auspicabile un punto di misura quanto più possibile prossimo all'uscita del combustore, e comunque, in ordine di interesse decrescente, nei seguenti punti:
  - uscita fumi dal combustore (1200-1600°C),
  - condotto fumi post-combustione (500-700°C),
  - uscita turbo espansore (200-300°C),
  - uscita caldaia (200-300°C).
- B) misura della **temperatura dei fumi in uscita dal combustore**, nel range compreso tra i 1200 e i 1600°C;
- C) visualizzazioni e applicazione di metodi ottici per il **monitoraggio interno al reattore**, da porre in relazione alle modalità di funzionamento dello stesso.

I gas di processo da tenere in considerazione saranno presumibilmente H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, TSP (Total Suspended Particles, ovvero particolato ultrafine PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>)

In questo documento sono state prese in considerazione differenti soluzioni tecnologiche, valutandone gli effettivi limiti applicativi, individuando le sole più idonee, per affidabilità e precisione, da acquisire o implementare nella prossima annualità del progetto.

Qui di seguito si riporta uno schema semplificato delle variabili da misurare e le possibili tecniche da utilizzare (Tabella 1).

**Tabella 1. Schema riassuntivo dell'efficacia delle tecniche diagnostiche analizzate in questo rapporto circa l'analisi delle variabili che è necessario misurare nell'impianto per ossi-combustione pressurizzata da 48 MWt presso il bacino del Sulcis.**

Misura necessaria	Tecnica ODC nel campo UV (ENEA)	Tecnica ODC nel campo IR (ENEA)	Sonda ottica <i>i-Phire™ 200 Series - Multi-Parameter Interrogator (MPI) (OXENSYS)</i>
<b>A) Misura del contenuto (concentrazione) di O<sub>2</sub> nei fumi post combustione</b>	(non è capace di effettuare tale misura)	(non è capace di effettuare tale misura)	(non è capace di effettuare tale misura)
<b>B) misura della temperatura dei fumi in uscita dal combustore</b>	(non è capace di effettuare tale misura)	✗ (studio della dinamica di T)	✗
<b>C) monitoraggio interno al reattore</b>	✗	✗	✗

## 2.2 Energia radiante emessa dalla fiamma: irraggiamento termico e chemiluminescenza

E' noto che la luce irradiata dalle fiamme può svilupparsi secondo due diversi meccanismi:

- 1) **"l'irraggiamento termico"**,  $I_{th}$ , associato all'intera superficie della fiamma, nonché descrivibile utilizzando la funzione di Plank  $I_B(\lambda, T)$  per l'emissività spettrale del corpo nero misurata in [ $Wm^{-3} = J m^{-3}s^{-1}$ ]:

$$I_{th}(\lambda, T) = I_B(\lambda, T) \cdot \alpha(\lambda, T),$$

- 2) **"l'emissione per chemiluminescenza"**, d'intensità  $I_{ch\_rad}$ , imputabile ai radicali (*rad*) elettronicamente eccitati dispersi nel fronte reattivo. In questo fenomeno la durata dell'emissione luminosa risultano assai breve, dell'ordine di  $10^{-8}$  s, così, mentre le specie emettitrici si "rilassano", non c'è tempo perché possano essere diffuse o convette entro il flusso circostante. In egual modo, la cinetica di generazione dei radicali impegna circa  $10^{-4}$  s, per cui entrambe le scale temporali della chemiluminescenza e della chimica si presentano ben separate da quelle fluidodinamiche dei disturbi turbolenti (Figura 1).

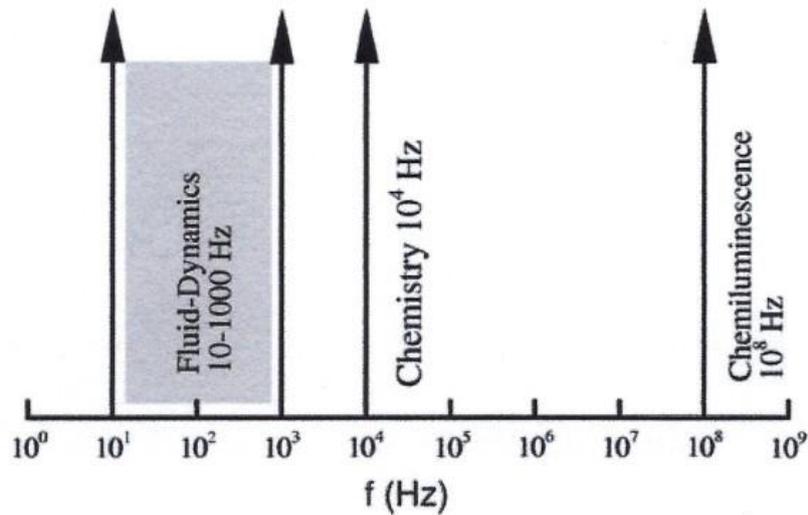


Figura 1. Intervalli di frequenza caratteristici delle fiamme turbolente.

Lo spettro totale di energia radiante ( $I_{tot}$ ) acquisito da un sensore ottico è quindi la somma di due contributi, ossia dell'emissione del corpo nero e dell'emissione della fiamma:

$$I_{tot}(\lambda, T) = I_{th}(\lambda, T) + I_{ch\_rad}(\lambda, T)$$

E' importante osservare che il refrattario all'interno delle camere di combustione si comporta invece come l'emissione del corpo nero (a cui può essere in via approssimativa assimilato) e la sua emissione diventa molto significativa sopra ai 500 nm.

Una volta accertata per via teorica, numerica e sperimentale "l'intercambiabilità" fra gli spettri d'energia cinetica e radiante, la comparsa di deformazioni quali quelle sopra descritte nello spettro del segnale fornito da una sonda ottica esposta alla fiamma, si prospetta come criterio per la diagnostica in tempo reale delle instabilità di combustione.

### 2.3 Richiami sulla radiazione elettromagnetica e le lunghezze d'onda degli spettri

In fisica lo spettro elettromagnetico è l'insieme di tutte le possibili frequenze delle radiazioni elettromagnetiche. Le radiazioni elettromagnetiche sono onde elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda  $\lambda$  e da una frequenza  $f$ .

Si ricorda che l'energia di un generico oscillatore armonico di massa  $m$ , che oscilla ad una pulsazione  $\omega$  ( $=2\pi f$ ) con ampiezza  $A$  è:

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2$$

Poiché l'onda è un continuo di oscillatori con massa per unità di lunghezza (densità)  $\rho$ , non ci interessa tanto l'energia, ma l'energia per unità di lunghezza (densità di energia). Essa vale:

$$E = \frac{1}{2} \rho \omega^2 A^2$$

questa densità viaggia alla velocità della luce  $c$  con cui l'onda si propaga. Quindi la grandezza finale cui siamo interessati è il prodotto della densità di energia per la velocità:

$$W = E c = \frac{1}{2} \rho \omega^2 A^2 c$$

che ha le dimensioni di una potenza (Watt), e indica esattamente il flusso di energia, cioè la quantità di energia che passa per un certo punto nell'unità di tempo.

Se pensiamo alla grandezza equivalente in una situazione tridimensionale, anziché su un'onda unidimensionale, la grandezza diviene un vettore, e si misura in W/m<sup>2</sup>. Essa indica la quantità di energia che fluisce attraverso l'unità di superficie in una certa direzione nell'unità di tempo.

Poiché la lunghezza d'onda  $\lambda$  e la frequenza  $f$  di una radiazione sono inversamente proporzionali ( $c=\lambda f$ ) tanto minore sarà la lunghezza d'onda, tanto maggiore sarà la frequenza e quindi l'energia e la potenza dell'onda a parità di ampiezza.

La cosa si poteva anche intuire conoscendo la relazione di Einstein  $E = mc^2$ .

Lo spettro elettromagnetico è di tipo continuo, tuttavia è possibile una suddivisione puramente convenzionale ed indicativa in vari intervalli o bande di frequenza (Tabella 2, Figura 2, Figura 3), dettata a partire dallo spettro ottico. Quantunque si distinguano varie zone nello spettro, non si può dire che esistano tra esse limiti netti.

1. Con la vista riusciamo a percepire lunghezze d'onda comprese tra i 380 e i 760 nm a cui diamo il nome di *luce visibile*.
2. Lunghezze d'onda minori corrispondono ai raggi *ultravioletti*, ai raggi *X* ed ai raggi *gamma* che hanno tutti quindi frequenza maggiore della luce visibile e perciò maggiore energia.
3. Le radiazioni *infrarosse*, le *microonde* e le *onde radio* hanno invece lunghezze d'onda maggiore della luce e trasportano energia minore.

**Tabella 2. Suddivisione dello spettro elettromagnetico in intervalli di lunghezze d'onde.**

<b>Tipi di radiazione</b>	<b>Lunghezza d'onda</b>
<b>Onde Radio</b>	> 10 cm = 10 <sup>-1</sup> m
<b>Microonde</b>	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-1</sup> m = 10 cm – 1 mm
<b>Infrarosso (IR)</b>	10 <sup>-3</sup> – 7.6 · 10 <sup>-7</sup> m = 1 mm – 760 nm
<b>Visibile (VIS)</b>	760 - 380 nm
<b>UV vicino</b>	380 - 200 nm
<b>UV lontano</b>	200 - 10 nm
<b>Raggi X</b>	0.1 – 10 nm = 1 pm – 10 nm
<b>Raggi gamma</b>	< 0.1 nm = 1 pm

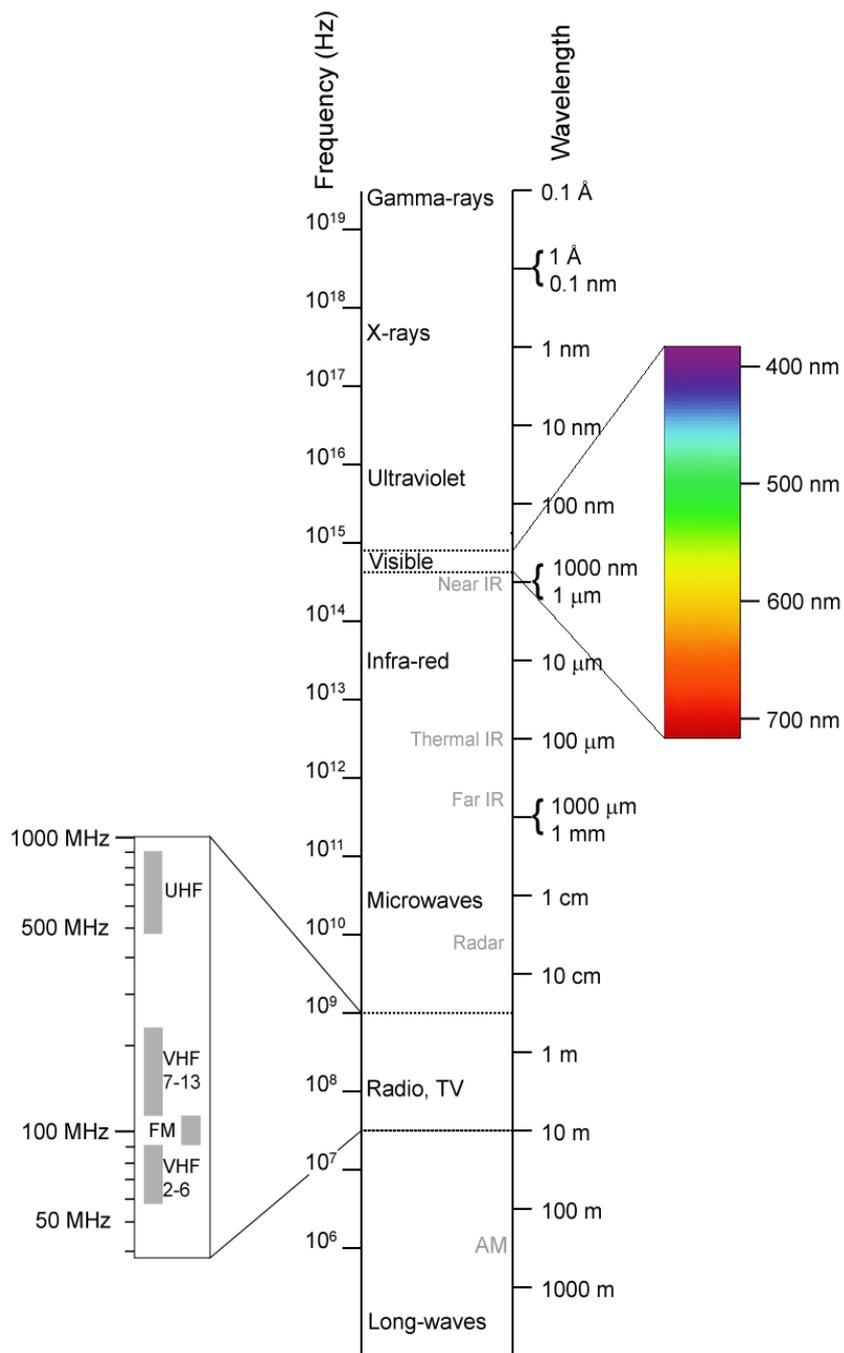


Figura 2. Generico spettro elettromagnetico.



Figura 3. Spettro del UV, Visibile e IR.

### 2.3.1 Radiazione ultravioletta (UV)

La radiazione **ultravioletta** (UV o raggi ultravioletti) è una radiazione elettromagnetica con una lunghezza d'onda inferiore alla *luce visibile*, che va dai 10 ai 380 nm. Il nome significa “oltre il violetto”, perché il violetto è il colore visibile con la lunghezza d'onda più corta. L'UV può essere suddiviso in UV vicino e UV lontano:

- **UV vicino:** 380 – 200 nm,
- **UV lontano:** 200 – 10 nm.

Quando viene considerato l'effetto dei raggi UV sulla salute umana, la gamma delle lunghezze d'onda UV viene in genere suddivisa in

- **UV-A :** 400 – 315 nm,
- **UV-B :** 315 – 280 nm,
- **UV-C :** 280 – 10 nm.

### 2.3.2 Radiazione nel visibile (VIS)

Lo **spettro visibile** è quella parte dello spettro elettromagnetico che cade tra il *rosso* e il *violetto* includendo tutti i colori percepibili dall'occhio umano. La lunghezza d'onda della luce visibile nell'aria va indicativamente dai 380 ai 760 nm (Figura 4).

Lo spettro visibile non contiene come si può pensare tutti i colori che l'occhio e il cervello possono distinguere: il marrone, il rosa, il magenta, per esempio, sono assenti, in quanto si ottengono dalla sovrapposizione di diverse lunghezze d'onda.

I colori dell'arcobaleno nello spettro includono tutti quei colori che sono prodotti da un raggio di luce visibile di una precisa lunghezza d'onda (raggio monocromatico o puro).

Benché lo spettro sia continuo e non vi siano “salti” netti da un colore all'altro, si possono comunque stabilire degli intervalli approssimati per ciascun colore.

I sette colori dell'arcobaleno sono Rosso, Arancione, Giallo, Verde, Blu, Indaco, Violetto. Le lunghezze d'onda corrispondenti approssimativamente a questi colori sono:

- **Violetto:** 380 – 420 nm
- **Indaco:** 420 – 450 nm
- **Blu:** 450 – 495 nm
- **Verde:** 495 – 570 nm
- **Giallo:** 570 – 590 nm
- **Arancione:** 590 – 620 nm
- **Rosso:** 620 – 760 nm

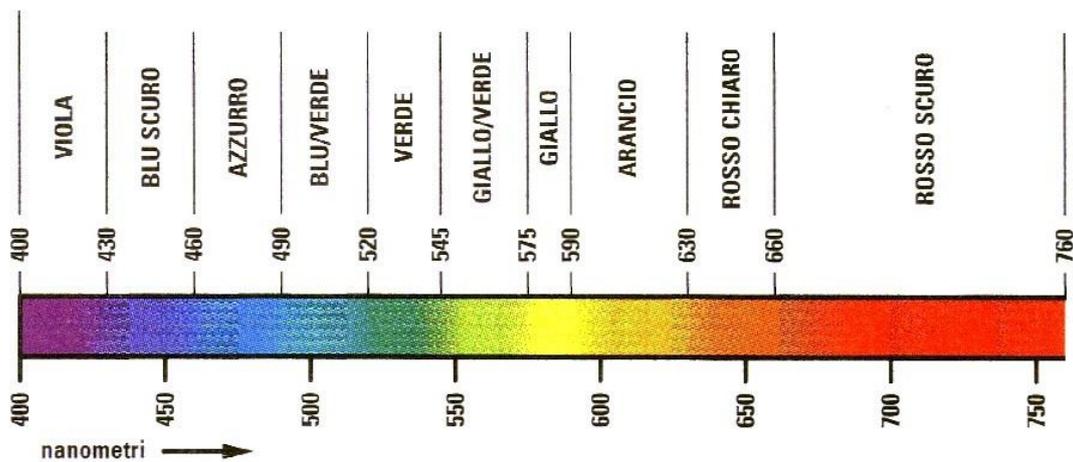


Figura 4. Spettro del Visibile e colori corrispondenti.

### 2.3.3 Radiazione infrarossa (IR)

La **radiazione infrarossa** ha una lunghezza d'onda compresa tra 760 nm e 1 mm. Viene spesso associata con i concetti di "calore" e "radiazione termica", poiché ogni oggetto con temperatura superiore allo zero assoluto (in pratica qualsiasi oggetto reale) emette spontaneamente radiazione in questa banda (per la *legge di Wien* aumentando la temperatura il picco di emissione si sposta sempre più verso il visibile finché l'oggetto non diviene incandescente). La radiazione infrarossa viene usata in apparecchi di visione notturna, quando non c'è abbastanza luce visibile.

Nel sistema ingegneristico esiste poi la seguente distinzione tra i vari campi di infrarosso:

- **vicino (NIR):** 0.76 – 1.4  $\mu\text{m}$  = 760 – 1400 nm
- **onda corta (SWIR):** 1.4 – 3  $\mu\text{m}$  = 1400 – 3000 nm
- **onda media (MWIR):** 3 – 8  $\mu\text{m}$  = 3000 – 8000 nm
- **onda lunga (LWIR):** 8 – 15  $\mu\text{m}$  = 8000 – 15000 nm
- **lontano (FIR):** 15 – 1000  $\mu\text{m}$  = 15000 – 1000000 nm

## 2.4 Richiami della radiazione emessa da un corpo a temperatura $T$ : l'irraggiamento termico

Il gas caldo presente all'interno del combustore (i.e., caldaia, reattore) può essere considerato in prima approssimazione un "*corpo nero*" che emette energia radiante.

La "radiazione termica" è una radiazione elettromagnetica emessa dalla materia (molecole, atomi, ioni, elettroni) in corrispondenza di una variazione della sua energia interna. Il trasporto avviene per onde elettromagnetiche (o fotoni) che sono emessi, assorbiti, scatterati dalla materia.

La luce è un'onda elettromagnetica emessa da corpi incandescenti. Gli atomi di un corpo caldo si comportano come piccoli oscillatori elettromagnetici capaci di emettere e di assorbire frequenze nel campo dell'ultravioletto, del visibile e dell'infrarosso. Si dice che un corpo caldo irraggia.

### 2.4.1 La funzione di Planck

Un *corpo nero* è un oggetto teorico che assorbe il 100% della radiazione che incide su di esso. Perciò non riflette alcuna radiazione e appare perfettamente nero. Un corpo nero riscaldato ad una temperatura sufficientemente elevata emette radiazioni. L'energia emessa è totalmente isotropa e dipende solo dalla temperatura del corpo e non dalla sua forma o dal materiale di cui è costituito. L'energia emessa da un corpo nero riscaldato ad una certa temperatura T viene chiamata radiazione di corpo nero. Andando ad analizzare la radiazione emessa da un corpo a temperatura T attraverso uno spettrografo e misurando l'intensità dell'energia alle varie lunghezze d'onda si osserva uno spettro riprodotto dalla *funzione di Planck* (Figura 5), la cui unità di misura è  $J \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ . La funzione di Planck ha un massimo di emissione molto ben definito, con l'intensità che cresce molto rapidamente alle lunghezze d'onda più corte e diminuisce più lentamente alle lunghezze d'onda maggiori.

$$I_B(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C_1}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1}$$

dove:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \text{temperatura assoluta } [K] \\ \lambda = \frac{c}{f} = \text{lunghezza d'onda } [m] \\ c = \text{velocità della luce } [m \cdot s^{-1}] \\ f = \text{frequenza } [Hz] \\ C_1 = 2 \cdot h \cdot c^2 = 3,74 \cdot 10^{-16} [J \cdot m^2 \cdot s^{-1}] \\ h = \text{costante di Plank} = 6,626 \cdot 10^{-34} [J \cdot s] \\ C_2 = \frac{h \cdot c}{k_B} = 1,44 \cdot 10^{-2} [m \cdot K] \\ k_B = \text{costante di Boltzmann} = 1,380 \cdot 10^{-23} [J \cdot K^{-1}] \\ \alpha(\lambda, T) = \text{assorbività del corpo grigio} \end{array} \right.$$

In Figura 6 è possibile osservare l'andamento della funzione di Planck nel range di temperatura 0-1800°C e di lunghezze d'onda 0.2-10  $\mu m$  (=200-10000 nm) che sono di nostro interesse.

### 2.4.2 La legge di Wien

Lo spettro di emissione del corpo nero mostra un massimo di energia ad una certa lunghezza d'onda ( $\lambda_{max}$ ). All'aumentare della temperatura T del corpo, la lunghezza d'onda del massimo di emissione decresce:

$$\lambda_{max} = \frac{0.2898}{T} \text{ cm}$$

La legge di Wien mostra come la densità di energia emessa in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda da parte di un corpo nero ad una certa temperatura, abbia un picco che si sposta verso le alte frequenze all'aumentare della temperatura stessa. La massima energia irradiata da un corpo cresce inoltre con la sua temperatura T e la frequenza minima delle onde da questo emesse, e quindi, si ha in corrispondenza di una lunghezza d'onda massima.

All'aumentare della temperatura il massimo di emissione si sposta verso lunghezze d'onda minori e quindi energie maggiori.

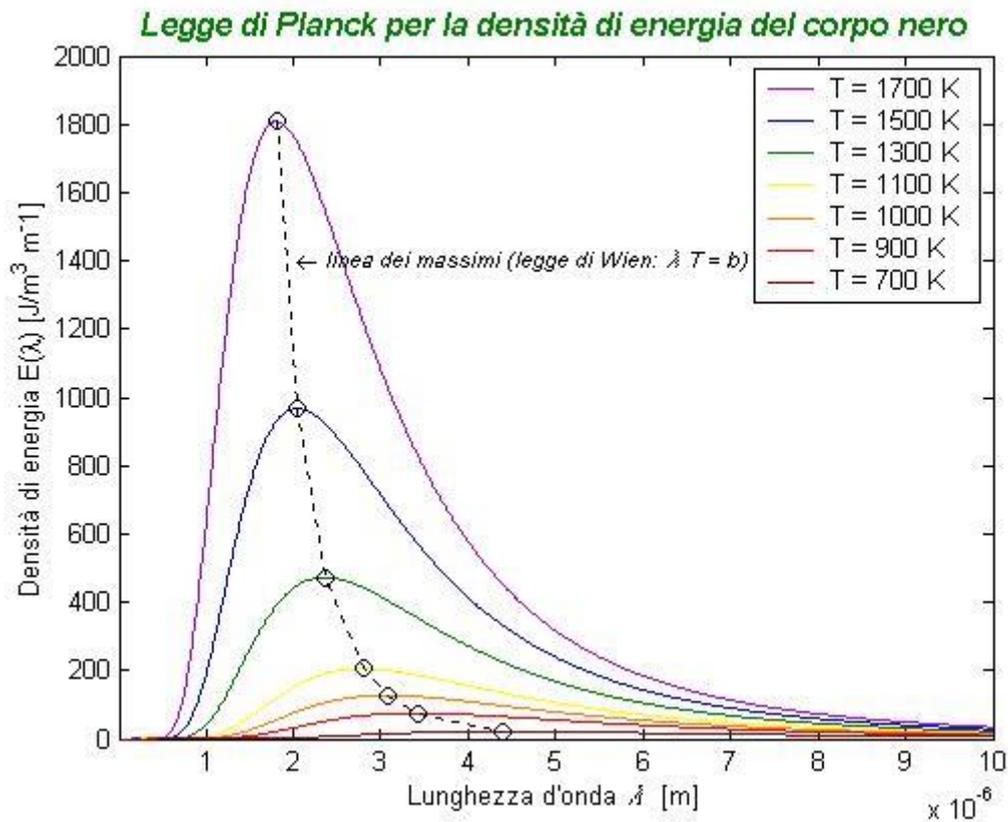


Figura 5. Esempio di distribuzione della densità di energia in funzione della lunghezza d'onda per la radiazione di corpo nero che è data dalla legge di Planck.

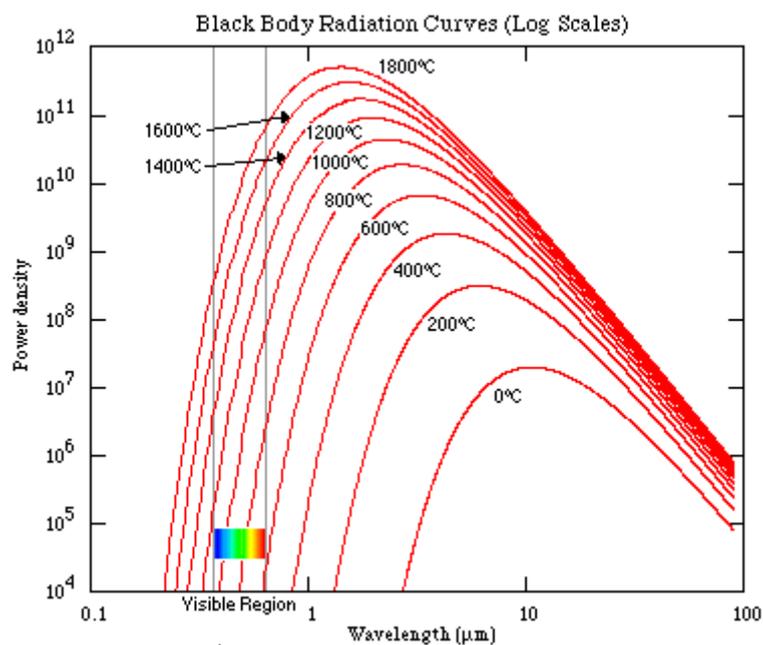


Figura 6. Esempio di distribuzione della densità di energia in funzione della lunghezza d'onda nei range di T e lunghezza d'onda di nostro interesse.

### 2.4.3 La legge di Stefan-Boltzmann

All'aumentare di  $T$  non solo diminuisce il valore di  $\lambda_{max}$ , ma accade anche che la funzione di Planck assume valori con intensità rapidamente crescente. Se sommiamo i valori della funzione ad ogni lunghezza d'onda, otteniamo il flusso globale di energia, cioè la quantità di energia emessa dall'unità di superficie nell'unità di tempo ( $W/m^2$ ). Questo è possibile calcolando l'integrale della funzione di Planck, corrispondente all'area sottesa dalla curva, e si ottiene una semplicissima soluzione, secondo cui il flusso termico di irraggiamento (o meglio l'irradianza) è proporzionale alla quarta potenza della temperatura. Questo risultato è noto come legge di Stefan-Boltzmann.

$$F = \sigma T^4$$

dove  $\sigma = 5,67051 \cdot 10^{-8} W/m^2K^4$  è la costante di Stefan-Boltzmann.

All'aumentare della temperatura, l'energia totale emessa cresce, perché aumenta l'area totale sotto la curva.

### 2.5 L'energia radiante emessa dalle specie chimiche: la chemiluminescenza

La Figura 7 [3] e la Figura 8 [4] mostrano esempi tipici del profilo dello spettro emissivo di una fiamma premiscelata aria-gas naturale nel campo di lunghezze d'onda che va dall'UV al vicino infrarosso (*Near InfraRed*, NIR) ed oltre (*Mean InfraRed*, MIR).

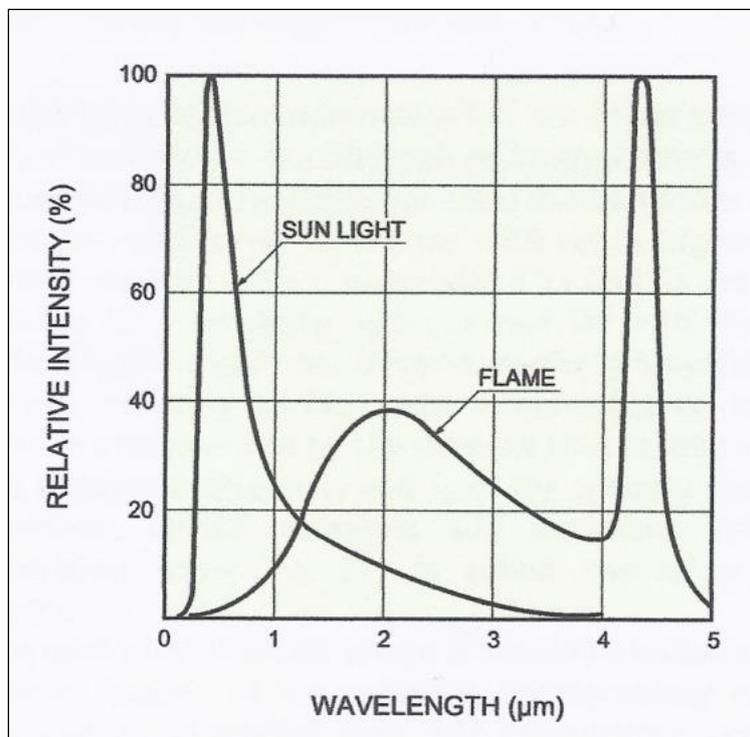


Figura 7. Tipico spettro emissivo nel campo UV-VIS-NIR di una fiamma premiscelata aria-gas naturale [3].

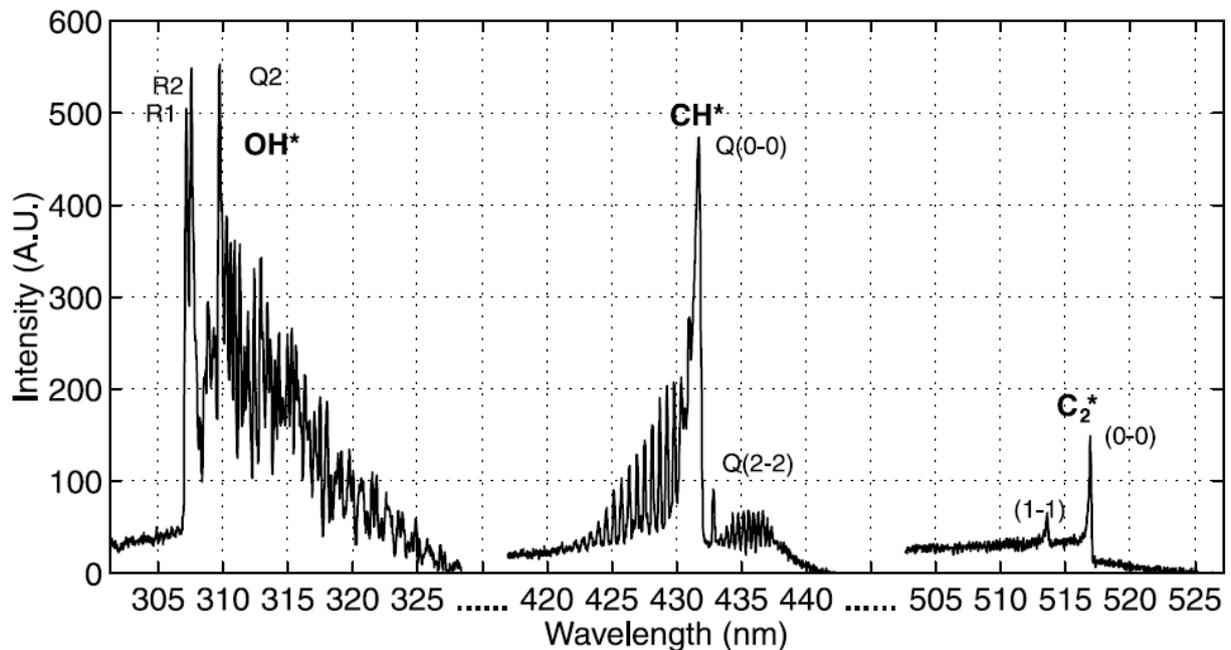


Figura 8. Tipico spettro emissivo nel campo VIS di una fiamma premiscelata aria-gas naturale [4].

La **chemiluminescenza** (a volte si usa il termine *chemioluminescenza*) consiste fondamentalmente nell'emissione di radiazioni luminose ed è quindi l'emissione di radiazione elettromagnetica, in particolare nel visibile e nel vicino infrarosso, che può accompagnare una reazione chimica esoergonica, ossia una reazione in cui il contenuto di energia dei prodotti è diminuito rispetto a quello dei reagenti. In pratica la reazione porta al prodotto P in uno stato eccitato ed il decadimento allo stato fondamentale non porta alla formazione di calore ma di fotoni. Gli elettroni eccitati ritornano dallo stato eccitato a quello fondamentale. L'energia potenziale delle transizioni elettroniche all'interno degli atomi o delle molecole viene così liberata sotto forma di luce.

La causa principale di emissioni luminose non termiche proviene da processi di eccitazione chimica. Nei processi di combustione, le alte temperature raggiunte nella zona di reazione portano al raggiungimento di alte concentrazioni di radicali e atomi spesso superiori alla concentrazione richiesta all'equilibrio, e alcune reazioni che coinvolgono queste specie sono sufficientemente esotermiche da dare luogo a prodotti caratterizzati da uno stato elettronico eccitato (ovvero non in equilibrio termico), con livelli di energia quantizzati.

La caratteristica importante della *chemiluminescenza* per il controllo della combustione è la possibilità di collegarla ad alcuni parametri importanti nelle fiamme. La luce emessa dall'OH\* è più intensa in condizioni magre fino a stechiometriche, mentre il CH\* e il C<sub>2</sub>\* sono più forti in condizioni di miscela ricca.

Dal momento che l'intensità dell'emissione è generalmente proporzionale alla velocità di produzione chimica di determinate specie, l'intensità della emissione può essere correlata alla velocità delle reazioni chimiche. Per questo motivo, la *chemiluminescenza* è stata usata come una misura in prima approssimazione della velocità di rilascio termico e anche del rapporto di equivalenza.

Nella zona di reazione della fiamma si possono formare molti radicali instabili, ad esempio CH, C<sub>2</sub>, HCO, NH, NH<sub>2</sub> etc., i quali emettono nel campo del *visibile* (380-760 nm) e del *vicino ultravioletto* (200-380 nm). Il contributo della parte *visibile* viene ad esempio principalmente dal cono interno di una classica fiamma Bunsen. La parte del *vicino infrarosso* (760-1400 nm) deriva invece principalmente dai prodotti dei gas combustibili.

Nelle fiamme di idrocarburi la principale fonte di chemiluminescenza sono i radicali OH\*, CH\*, H<sub>2</sub>CO\*, C<sub>2</sub>\*, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>:

- L'emissione dello spettro del **radicale OH\*** avviene nel campo del *visibile* e dell'*ultravioletto* (UV-VIS) e presenta un'ampia struttura con un grande picco a  $\lambda=306.4$  nm.
- Anche lo spettro del **radicale CH\*** è nella regione del *visibile* e *ultra-violetto* (UV-VIS). Tre sono le bande di emissione del radicale CH\* nella parte interna del cono delle fiamme di idrocarburi; il più forte è intorno ai  $\lambda=431.5$  nm (*blu scuro* nella regione del visibile), un altro è tra  $\lambda=362.8$  nm e **420.0 nm**, mentre l'ultimo avviene nel vicino ultravioletto  $\lambda=315.0$  nm.
- Il **radicale H<sub>2</sub>CO\*** (forma aldeide) emette a  $\lambda=340.8$  nm e i  $\lambda=395$  nm.
- Il **radicale C<sub>2</sub>\*** emette intorno a  $\lambda=516$  nm e  $\lambda=519$  nm nella regione del *visibile*, e precisamente nella regione del *verde*.
- Il **radicale H<sub>2</sub>O** emette principalmente intorno a  $\lambda=616$  nm e i  $\lambda=651$  nm, ma anche nel campo dell'IR a  $\lambda=1990$  nm,  $\lambda=2500$  nm,  $\lambda=2760$  nm e  $\lambda=3300$  nm.
- Il **radicale CO<sub>2</sub>** presenta invece uno spettro di emissione continuo nel range 391-543 nm, ma ad alta temperatura presenta alcuni picchi nella regione dell'*infrarosso* [5], per la precisione a  $\lambda=2700$  nm,  $\lambda=4300$  nm,  $\lambda=4400$  nm,  $\lambda=10600$  nm e  $\lambda=12000$  nm.

Nelle fiamme di idrocarburi *magre* il radicale OH\* è il responsabile per la maggior parte delle emissioni, seguito poi dal radicale CH\*, mentre l'emissione di C<sub>2</sub>\* è poca. Le fiamme *ricche* sono invece caratterizzate da una più forte emissione nelle bande del CH\* e C<sub>2</sub>\*.

Nella combustione MILD ottenuta da gas naturale, da etilene oppure da GPL (Liquefied Petroleum Gas) i radicali responsabili per la maggior parte delle emissioni di energia radiante sono gli OH\* e i H<sub>2</sub>CO\* [6].

Per avere una corretta informazione circa le bande di maggior emissione risulta indispensabile l'utilizzo di due **spettrometri**, uno che lavora nel campo UV-VIS-NIR tra 200-1100 nm, e l'altro che lavora nel campo del NIR tra 800-5000 nm. Tali spettrometri possono essere facilmente utilizzati collegandoli alla sonda ODC proposta e ideata dall'ENEA che si affaccia direttamente all'interno del combustore e può quindi fornire informazioni dirette circa il fenomeno di combustione.

### 2.5.1 Chemiluminescenza dell'ossigeno: O<sub>2</sub> e O

Una molecola di interesse per la valutazione delle emissioni inquinanti è l'ossigeno (O<sub>2</sub>), in quanto la normativa stabilisce i limiti delle emissioni inquinanti normalizzandoli a un determinato tenore di ossigeno nei fumi.

Ai fini della ricerca che ci proponiamo, risulta fondamentale conoscere i picchi di emissione di energia radiante dell'**ossigeno O<sub>2</sub>**:  $\lambda=207.5$  nm, 258.1, 282.3, 312, **323.2**, **337**, **351.7**, **367.1**, 373.4, 408, 529, 536, 602, 627, 636, 641.8, 685.6, **759.3 nm**.

I picchi con maggiore intensità luminosa sono quelli a 337 nm e 759.3 nm, e gli altri evidenziati in grassetto.

Una banda di assorbimento utile per la misura di O<sub>2</sub> è quindi situata nella regione del rosso a circa 760 nm.

La molecola dell'ossigeno ha una banda di assorbimento intorno a 762 nm (numero d'onda 13123.4 cm<sup>-1</sup>), che appartiene alla subtransizione vibrazionale della transizione magnetica dipolare  $b^1 \Sigma^+ g \leftarrow X^3 \Sigma^- g$  ([7],[8]) La linea R13Q14 localizzata a 760.26 nm (numero d'onda 13153.4 cm<sup>-1</sup>) è stata poi utilizzata in [9].

Laser-induced fluorescence [10], UV Raleigh scattering [11] e UV absorption spectroscopy in the Schumann-Runge system [12] sono le tecniche laser che sono state utilizzate per monitorare l'ossigeno nei flussi. Kroll *et al.* [13], seguiti da altri autori ([14],[15],[16]), hanno riportato misure dell'assorbimento di O<sub>2</sub> attraverso diodi-laser nella banda vicino a 760 nm (in sistemi a pressione atmosferica).

Nel campo dell'IR i picchi di emissione di chemiluminescenza dell'**ossigeno O<sub>2</sub>** si hanno [17] a 1128.6 nm, 1316.3, 1802, 1823, 1875, 2617, 2650, **2764**, **2893**, **3098**, **3307**, 3661, 3881, 3945, **4036**, 4051, **4559 nm**.

Per quanto riguarda invece il radicale **O\*** sembra che presenti dei picchi di intensità luminosa a **1268 nm** e **1288 nm** [18].

## 2.5.2 Impossibilità di applicare le “tecniche ad assorbimento” per l’O<sub>2</sub> nell’infrarosso

Lo spettro di "assorbimento" di un elemento chimico mostra la frazione di radiazione elettromagnetica incidente assorbita in un certo intervallo di frequenze. È, in un certo senso, l'opposto dello spettro di emissione. Ogni elemento chimico ha proprie linee di assorbimento corrispondenti a specifiche lunghezze d'onda e relative alle differenze tra i livelli energetici dei suoi orbitali atomici.

Gli schemi di rivelazione basati sulla spettroscopia di “assorbimento” molecolare possono operare sia nell’ultravioletto (UV) e nella regione visibile (VIS) dello spettro elettromagnetico, dove i gas subiscono transizioni elettroniche, o nell’infrarosso (IR), dove le molecole gassose presentano bande di assorbimento prevalentemente dovute alle transizioni rotovibrazionali.

Le bande di assorbimento fondamentali di molti composti organici e inorganici si trovano nella regione del medio infrarosso (MIR), tra 2.5 e 25  $\mu\text{m}$ , laddove l’assorbimento di energia elettromagnetica provoca vibrazioni di vario tipo dei legami chimici delle molecole. In tale regione cadono inoltre due importanti finestre (3-5  $\mu\text{m}$  e 8-13  $\mu\text{m}$ ) dove l’atmosfera è relativamente trasparente e che possono essere vantaggiosamente sfruttate per rivelare molte tracce gassose e vapori, con concentrazioni fino a parti per miliardo in volume.

Nella regione del vicino infrarosso, fra 0.75 e 2  $\mu\text{m}$ , invece, ci sono solo bande di assorbimento dovute agli “overtoni”, con coefficienti di assorbimento tipicamente 2 o 3 ordini di grandezza inferiori rispetto alle bande di assorbimento fondamentali. A lunghezze d’onda maggiori, nella regione del lontano infrarosso, ci sono invece intense righe di assorbimento legate alle transizioni rotazionali, ma difficili da osservare a causa del forte assorbimento del vapor d’acqua.

Ogni molecola possiede dei modi normali di vibrazione; ma non tutti questi modi sono attivi nel campo IR. Perché una vibrazione sia attiva (cioè ci sia trasferimento di energia dalla radiazione alla molecola) deve variare il momento di dipolo della molecola nel corso della vibrazione. Questo è il motivo per cui O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (e altre molecole biatomiche, prevalentemente omonucleari) e i gas nobili presenti in atmosfera non hanno bande di assorbimento nell’infrarosso, oppure perché la CO<sub>2</sub> presenta un picco di assorbimento a numero d’onda 2350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=4255$  nm) in corrispondenza dello stretching asimmetrico, e non a 1340  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=7462$  nm), in corrispondenza dello stretching simmetrico.

Gli spettri infrarossi delle molecole organiche, anche delle più semplici, contengono molti picchi, dovuti alle diverse possibili transizioni vibrazionali. Generalmente però la zona tra i numero d'onda 4000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  (ossia tra le lunghezze d'onda tra 2500 e 6660 nm) è quella nella quale si trovano i picchi dovuti a transizioni vibrazionali caratteristiche dei vari gruppi funzionali, cioè di quell'atomo o gruppo di atomi che determina le proprietà chimiche e fisiche del composto, e che rappresenta la parte più reattiva della molecola.

La zona al di sopra di 6600 nm è una zona complessa, dovuta all’insieme delle transizioni dell’intera molecola, in cui si hanno assorbimenti dovuti prevalentemente ai movimenti vibrazionali di *bending*; lo spettro in questa zona è tipico di ogni singolo composto organico, e per questo viene chiamata “fingerprint region” o zona dell’ “impronta digitale”.

Pertanto due composti diversi ma con lo stesso gruppo funzionale, hanno spettri infrarossi simili nella regione 2500-6600 nm, e diversi nella regione di numeri d’onda superiori a 6600 nm.

E’ importante osservare che le tecniche ottiche ad “assorbimento”, come i Diodi Laser (la tecnica TDLAS), nel campo dell’IR non possono essere utilizzate perché le molecole di O<sub>2</sub> non presentano bande di “assorbimento” in tale campo. Si potrebbero invece utilizzare tali tecniche nel campo UV-VIS-NIR, ed in particolare ad una lunghezza d’onda di 760 nm.

## 2.6 La tecnica ODC dell'ENEA

La metodologia diagnostica sviluppata e brevettata in ENEA ([19],[20],[21]) è basata sull'analisi delle emissioni ottiche e permette anche di individuare, nel loro stato di incipienza, anomalie funzionali sia di tipo fluidodinamico che termoacustico, in quanto riesce ad osservare, discriminandoli, i fenomeni precursori di questi, consentendo in tal modo un tempestivo intervento sul processo.

Il sensore ottico che è investito dall'energia radiante emessa dalla fiamma, lungo ogni direzione racchiusa entro il suo angolo visuale, rileva istantaneamente in maniera sovrapposta le intensità dei singoli contributi distribuiti su diverse lunghezze d'onda  $\lambda$ . L'energia radiante raccolta dal sensore si deve intendere non solo circoscritta ad un "cono di vista" nello spazio, ossia di propagazione generato dal filtraggio direzionale del dominio osservato, ma anche integrata sulla banda passante  $[\lambda_1, \lambda_2]$  del dispositivo ricevitore costituito dal fotodiodo.

Il sistema ODC ha un basso livello di intrusività, necessita di accessi ottici con diametro dell'ordine dei millimetri, e gode di una elevata immunità verso la rumorosità elettromagnetica, l'aggressività chimica e l'alta temperatura di operazione. Il processo viene osservato con sonde ottiche passive, chimicamente inerti ed operative fino ai 1800°C. Per queste sue caratteristiche esso si mostra particolarmente adatto al monitoraggio di camere di combustione in impianti energetici o di trattamento termico.

Lo strumento ODC, e le metodologie in esso implementate, permettono di monitorare, analizzare e diagnosticare in tempo reale lo stato di instabilità fluidodinamica e termoacustica di un processo di combustione, cosa necessaria per realizzare un efficiente sistema di controllo che permette di risolvere le interattività, anche temporali, tra le due fenomenologie.

Misure sperimentali precedentemente effettuate hanno mostrato che l'ODC fornisce le stesse informazioni in frequenza ottenute con la tecnica LDA (*Laser Doppler Anemometry*) (Figura 9) [22], e che il segnale di luminosità può quindi essere usato nella diagnostica delle instabilità di combustione ([23], [24], [25]).

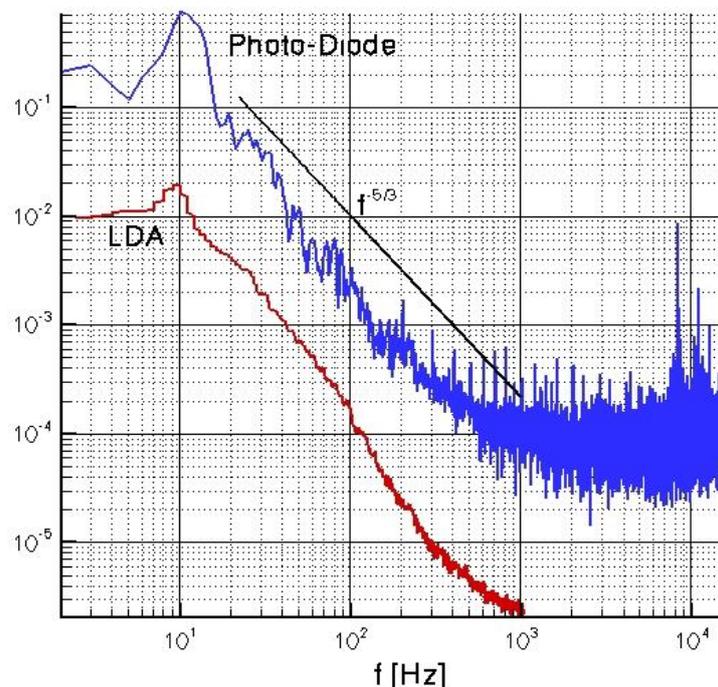


Figura 9. Confronto LDA e ODC: spettro di energia cinetica (LDA) e spettro di energia radiante (ODC, Photo-Diode).

I vantaggi che si hanno nell'utilizzare questa nuova metodologia, che sfrutta in maniera adeguata le proprietà di un sensore ottico, sono:

1. il segnale in uscita è direttamente proporzionale alla luminosità del fenomeno e quindi alla reazione che sta avvenendo istantaneamente;
2. l'elevata risposta in frequenza (banda passante da 0 a 100 kHz) lo rende efficace per avere informazioni, in tempo reale, circa la cinetica-chimica, e per l'individuazione delle fenomenologie collegate con l'instabilità sia termo-acustica che fluido-dinamica;
3. l'utilizzo di teste ottiche in zaffiro monocristallino (Figura 10) rende la tecnica non intrusiva e permette un'osservazione diretta del processo combustivo (non c'è bisogno di finestre di quarzo appositamente progettate) tramite l'utilizzo di flange forate nelle camere di combustione;
4. è un sistema capace di discriminare e riconoscere gli eventi precursori dei fenomeni di instabilità: il controllo basato su l'ODC agisce quindi prima che l'instabilità insorga e si verifichi effettivamente, cosa che l'utilizzo di sensori di pressione non consente.

Il processo viene osservato attraverso le emissioni ottiche prodotte dalle fenomenologie implicate. Questa caratteristica è di notevole importanza in quanto le fluttuazioni ottiche, non interagendo tra di loro, garantiscono l'integrità della informazione contenuta. La trasduzione da segnale ottico a segnale elettrico viene effettuata da un sensore ottico APD (*Avalanche PhotoDiode*). Questa procedura permette un elevato grado di conservazione del contenuto informativo del segnale, perché le fenomenologie di interesse si distribuiscono su bande spettrali distinte: fenomeni fluidodinamici (grandi vortici) si limitano ad una banda in bassa frequenza mentre quelli chimici occupano bande in alta frequenza, nella zona intermedia si possono, nei casi più stabili, anche riscontrare i processi di decadimento inerziale che si sviluppano con pendenza caratteristica  $-5/3$  (Kolmogorov) ben nota dalla teoria.

Il segnale acquisito è ottico e pertanto può essere guidato verso il sensore tramite l'uso di fibre ottiche, questo permette di garantire una elevata immunità all'ostilità dell'ambiente di processo (alta temperatura, elevate vibrazioni meccaniche). L'uso della fibra ottica permette la realizzazione di teste ottiche con funzioni specifiche:

- l'uso di fibra multimodale è preferita per ottenere una osservazione estesa (non collimata) in modo da avere la maggior informazione possibile.
- Il tipo di fibra (quarzo, zaffiro, ecc) definisce il livello di immunità alle alte temperature del sistema di osservazione. Normalmente le fibre hanno un "cladding" esterno che è una superficie drogata (dello stesso materiale) avente indice di rifrazione diverso dal loro "core" che è in grado di intrappolare al suo interno il segnale luminoso. La temperatura di fusione del quarzo è di 1500°C, ma la fibra ottica è ricoperta da un "buffer" esterno che ha la funzione di proteggerla da agenti esterni ed irrobustirla meccanicamente. Tale copertura abbassa la temperatura di funzionalità della fibra al quarzo ad una temperatura di circa 200°C oltre la quale si ha la sua fusione. Le fibre di zaffiro hanno invece il notevole vantaggio di avere una temperatura di fusione di 2040°C, di non aver bisogno né di un "cladding" per intrappolare il segnale luminoso al suo interno, né di "buffer" esterno.
- La fibra ottica permette di contenere l'intrusività (accesso ottico dell'ordine di grandezza del diametro della fibra usata, ad esempio 5mm).
- In termini di risposta in frequenza il sensore ottico attualmente in uso ha una banda di risposta da 0÷25 MHz (ma l'elettronica di amplificazione in cui è montato ha una banda DC÷100 kHz) ed una sensibilità alla radiazione ottica che si estende ad una lunghezza d'onda 200 ÷1000 nm (ossia da UV a IR).



**Figura 10. Testa ottica con fibra di zaffiro monocristallino ( $\Phi = 2 \text{ mm}$ )  
in un tubo protettivo di allumina ( $\Phi \approx 5 \text{ mm}$ ).**

Il segnale trasdotto viene campionato ad alta frequenza (200 kHz -1 MHz) in modo da non perdere la risoluzione di banda del sensore. La successiva integrazione e mediatura del segnale permette di abbattere sensibilmente il rumore di misura, senza perdita di informazione.

La capacità di risolvere in frequenza e nel tempo i segnali acquisiti, ha permesso di implementare sistemi capaci di individuare sfasamenti temporali delle strutture vorticosse complesse dei gas combusti permettendone di stimare le loro velocità di trasporto [26]. La tecnologia ha quindi permesso di mettere a punto sistemi anemometrici capaci di fornire una stima molto accurata di velocità in tempo reale.

Grazie alla potenzialità della tecnologia ODC è possibile implementare configurazioni delle sonde per ottenere informazioni particolari sullo stato dinamico del processo di combustione in atto ([20],[27]).

Una volta accertata per via teorica, numerica e sperimentale "l'intercambiabilità" fra gli spettri d'energia cinetica e radiante, la comparsa di deformazioni nello spettro del segnale fornito da una sonda ottica esposta alla fiamma, si prospetta come criterio per la diagnostica in tempo reale delle instabilità di combustione ([25],[28]) e le eventuali indesiderate pulsazioni della formazione di specie chimiche radicaliche.

Al medesimo compito non potrebbe invece assolvere un LDA, sia per l'insufficiente frequenza di taglio superiore sia per l'essere adatto ai soli allestimenti sperimentali da laboratorio.

La catena di misura utilizzata dalla tecnica ODC sul TVC comprende (Figura 11):

- 1) Sonda ottica ODC in zaffiro** con rivestimento esterno in allumina
- 2) Fibre ottiche in quarzo** ("fused silica") con il core di 1 mm, connettori SMA-905 ad entrambi i terminali, rinforzate in acciaio mediante un metal jacket, per un range di funzionamento di lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) 200-1000 nm.
- 3) Supporto/attenuatore con filtri rimovibili.** Esso permette l'alloggiamento di filtri e il collegamento con le fibre ottiche. La lente collimatrice al suo interno permette di guadagnare in accuratezza del segnale ottico evitando gli effetti di bordo delle ottiche. I **filtri ottici grigi** (neutri) e dei **filtri passa basso** sono fondamentali per controllare la qualità (o meglio l'ampiezza) del segnale ottico campionato, e per andare ad effettuare indagini mirate sullo studio dell'emissione spontanea di alcuni radicali (OH, CH, C<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO) eliminando gli effetti di saturazione del segnale ottico e la deriva del segnale causata dall'emissione spontanea del refrattario riscaldato presente all'interno della camera di combustione che emette in maniera significativa sopra ad una lunghezza d'onda di circa 500 nm.
- 4) Sensore ottico APD ed elettronica di amplificazione**
  - a) Caratteristiche del sensore ottico APD (nel campo UV-VIS-NIR):**
    - spectral response range ( $\lambda$ ) = 200 to 1000 nm
    - diameter of effective active area ( $\phi$ ) = 3.0 mm
  - b) Caratteristiche dell'elettronica di amplificazione in cui è montato il sensore ottico:**
    - frequency bandwidth (cut-off frequency,  $f_c$ ) = DC÷100 kHz
    - Noise equivalent power (NEP, at  $f=100$  kHz and  $\lambda =800$  nm) = 0.02 pW/Hz<sup>1/2</sup>

Il sistema è collegato tramite cavo BNC alla scheda di acquisizione riportata precedentemente.

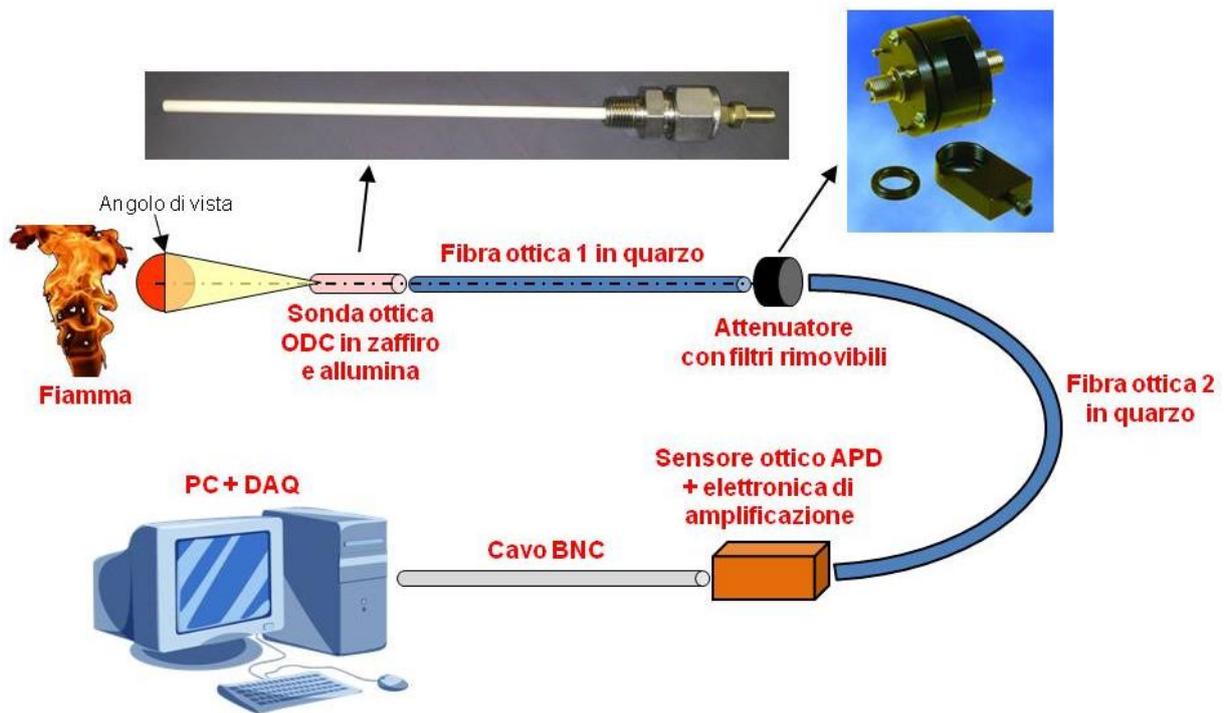


Figura 11. Schema della catena di misura per la tecnica ODC.

### 2.6.1 Tecnica ODC nel campo UV-VIS

Utilizzando un sensore ottico APD che abbia un range spettrale di sensibilità tra 200 e 1000 nm si possono ottenere informazioni della dinamica nel campo dell'UV e del visibile, e quindi è possibile studiare la *dinamica del rilascio di calore*, ossia del termine  $I_{ch\_rad}(\lambda, T)$ .

In particolare le dinamiche della fiamma vengono catturate riuscendo a captare la chemiluminescenza dei radicali OH\* (~306 nm), CH\* (~431 nm), C<sub>2</sub>\* (~516 nm), H<sub>2</sub>CO\* (~340 nm) e H<sub>2</sub>O (~616 nm), che si concentra ed assume maggiore intensità nel campo di lunghezze d'onda compreso tra ~280 nm e ~600 nm.

### 2.6.2 Tecnica ODC nel campo IR

La tecnica ODC può anche essere utilizzata non solo per il monitoraggio del processo di combustione nell'irraggiamento UV-VIS della fiamma (chemiluminescenza dei radicali eccitati OH\*, CH\*, C<sub>2</sub>\*), ma anche per il monitoraggio dell'emissione IR dei gas combustibili, che è una diretta misura della temperatura T nella zona reagente.

Utilizzando un sensore ottico che abbia un range spettrale di sensibilità tra 1000 e 5000 nm (1-5 μm) si possono quindi ottenere informazioni anche della dinamica nel campo dell'IR. In questo caso è possibile andare ad analizzare la ***dinamica della temperatura*** mediante l'analisi del termine  $I_{th}(\lambda, T)$ , ma **non risulta possibile fornire un valore della temperatura**.

Tipicamente si vorrebbe monitorare l'energia radiante emessa dal vapor d'acqua H<sub>2</sub>O nel range 1.9-3.3 μm (1900-3300 nm), della CO<sub>2</sub> ad alta temperatura che emette nel range 2.7-4.4 μm (2700-4400 nm) e dell'O<sub>2</sub> che emette nel range 1.2-4.6 μm (1200-4600 nm).

### 2.6.3 Utilizzo contemporaneo dell'ODC nel campo UV-VIS e IR

Le due linee per il monitoraggio della chemiluminescenza (UV) e dell'emissione termica (IR) possono anche essere utilizzate contemporaneamente usando uno splitter e partendo preferibilmente da una stessa testa ottica in zaffiro. In tal modo tale è possibile osservare la stessa zona di vista della fiamma, lavorando sullo stesso dominio spaziale della camera di combustione in cui avviene la reazione di combustione.

Se uno splitter tra la testa in zaffiro e le due fibre ottiche dalle caratteristiche molto diverse non dovesse essere realizzabile si potrebbe comunque ricorrere a due sonde ODC indipendenti.

Tale tecnica risulterà molto utile per lo studio delle instabilità ed il **monitoraggio interno al reattore**, da porre in relazione alle modalità di funzionamento dello stesso.

## 2.7 La tecnica interferometrica dell'OXSENSIS

La "Oxsensis"<sup>1</sup> è una società che è stata fondata nel 2003 ed è situata presso il "Harwell Science and Innovation Centre" a Didcot (UK). Essa fornisce sensori ed apparecchiature ausiliarie per produttori e gestori di Turbine a Gas.

Si occupa della progettazione e produzione di sistemi a sensori ottici per ambienti estremi, in particolare la sua attività è rivolta ai sensori di pressione a temperatura molto elevata ( $T_{max} > 1000$  °C), e di temperatura in ambienti molto difficili a causa delle elevate pressioni e temperature, come ad esempio nelle camere di combustione per le Turbine a Gas.

La sensoristica ottica incorpora una testa ottica che permette una maggiore tolleranza alle alte temperature dei sensori elettronici.

### 2.7.1 Principio generale di funzionamento

Il segnale ottico viene trasmessa attraverso una fibra ottica dall'interrogatore che può trovarsi a centinaia di metri di distanza. L'elemento sensibile passivo è monocristallo di zaffiro lavorato. Lo zaffiro viene utilizzato per il suo alto punto di fusione e le sue ottime proprietà ottiche. La struttura dello zaffiro consente temperature di esercizio superiori a 1000 °C.

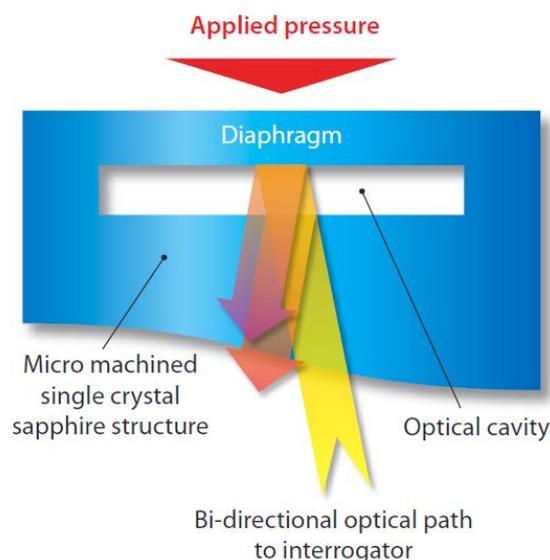


Figura 12. Schema di funzionamento della tecnica ottica interferometrica proposta dalla Oxsensis.

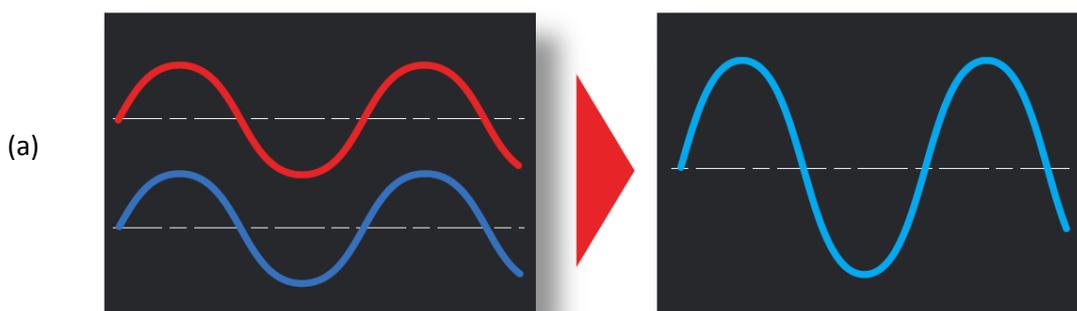
<sup>1</sup> Oxsensis Ltd, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Science & Innovation, Campus, Didcot, Oxfordshire, OX11 0QX, UK. [www.Oxsensis.com](http://www.Oxsensis.com)

Il sistema del sensore ottico utilizza una tecnica interferometrica Fabry-Perot per misurare le dimensioni della cavità ottica che varia con la pressione applicata dovuta al movimento del diaframma.

La testa del sensore è un monocristallo in zaffiro (Figura 12). Le riflessioni sulle due interfacce interferiscono costruttivamente o distruttivamente (Figura 13ab) a seconda di come cambia la dimensione della cavità. La luce risultante viene poi misurata dall'interrogatore.

Per permettere di effettuare una misura robusta vengono utilizzate due lunghezze d'onda (Figura 13c), ed in particolare la lunghezza d'onda del "rosso" e quella del "blu".

### Constructive interference



### Destructive interference

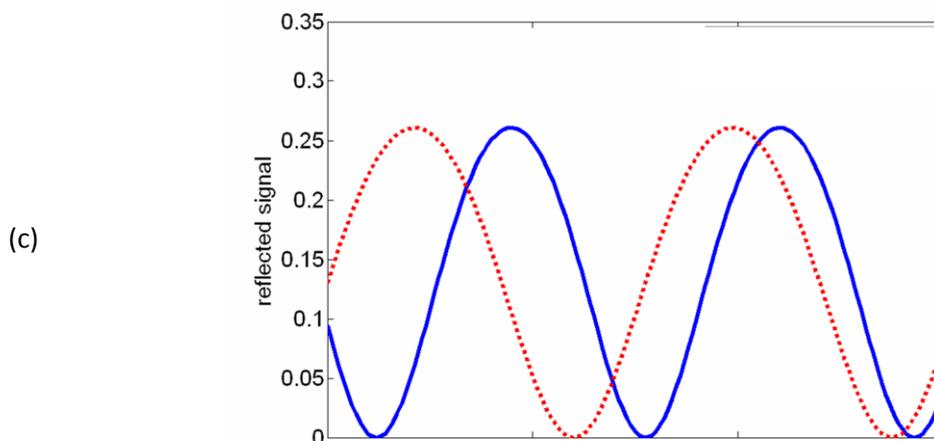
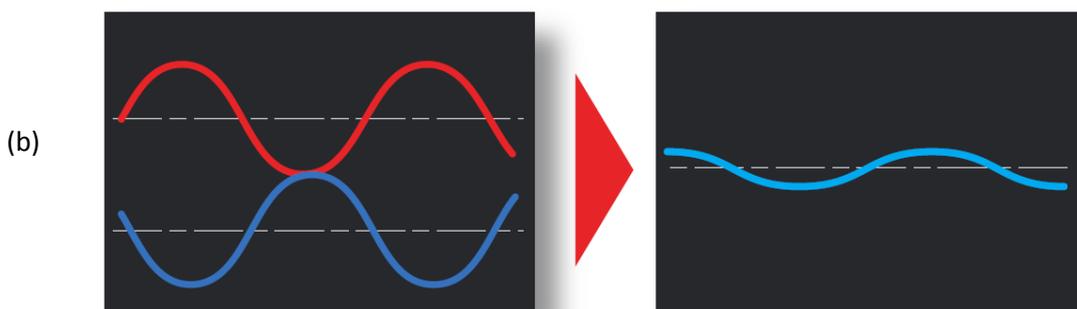


Figura 13. Effetti costruttivi (a) e distruttivi (b) della superficie del sensore della Oxensis denominato "Extreme environment optical dynamic pressure sensors".

Le due lunghezze d'onda utilizzate dallo strumento sono il "rosso" e il "blu" (c).

Il sensore ha una sensibilità trasversale alla temperatura ed è causata dalla dilatazione termica del materiale. Questa dilatazione termica viene corretta utilizzando una misura di temperatura ottenuto da una cavità ottica aggiuntiva nella struttura zaffiro.

### 2.7.2 Trasduttori ottici della pressione dinamica: *Wave-Phire™*

La gamma di sensori di pressione ottica *Wave-Phire™* (Figura 14, Figura 15) è progettato per l'uso con interrogatori *i-Phire™*. Le teste dei sensori hanno tutti lo stesso fattore di forma DPT950 (Figura 16) per poter effettuare uno scambio rapido ed eventualmente sostituirli con i trasduttori piezoelettrici standard, comunemente utilizzati in applicazioni per Turbine a Gas e nel campo della combustione. Tutti i sensori *Wave-Phire™* della Oxsensis incorporano una o più cavità all'interno di una sonda ottica in zaffiro micro-lavorata. Queste proprietà del *Wave-Phire™* li rendono adatti per ambienti molto difficili, quali Turbine a Gas e tutti altri ambienti in cui avviene una combustione.

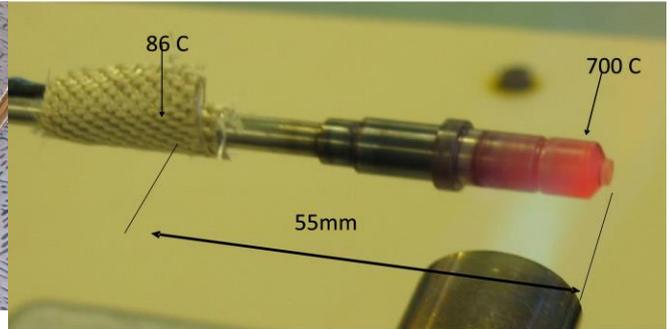
Le caratteristiche di queste sensori sono:

- operano a temperature estreme oltre i 1000 °C (1800 °F);
- hanno una risoluzione di  $1 \times 10^{-5}$  del fondo scala della pressione;
- sono adatti per il controllo delle dinamiche di fenomeni della combustione in loop chiusi;
- range dei fondi scala delle pressioni: 0-10 bar, 0-25 bar e 0-60 bar;
- capacità di sovraccarico: 3 volte la pressione di fondo scala;
- la possibilità di operare a temperature estreme, anche superiori a 1000 °C. In uso continuo il range di funzionamento è -40 fino a 750 °C, mentre in uso Research and Development il range di funzionamento è -40 fino a 1000 °C.

I ricercatori della Oxsensis sono attualmente impegnati in una serie di programmi di sviluppo finanziati pubblicamente volti a ideare, sviluppare e testare nuovi sensori. Alcuni di questi sviluppi sono mirati ad includere la diagnostica della temperatura, dell'accelerazione e della velocità di rotazione di una turbina a gas.



(a)



(b)



(c)

**Figura 14. Sonde in zaffiro (a) e test delle sonde (c), da cui è evidente l'isolamento meccanico e termico che viene effettuato (b). Esempio di sensore ottico di pressione installato su una macchina CCGT (*Combined Cycle Gas Turbine*) da 1400 MW (Didcot B) nell'ottobre 2009 (c).**

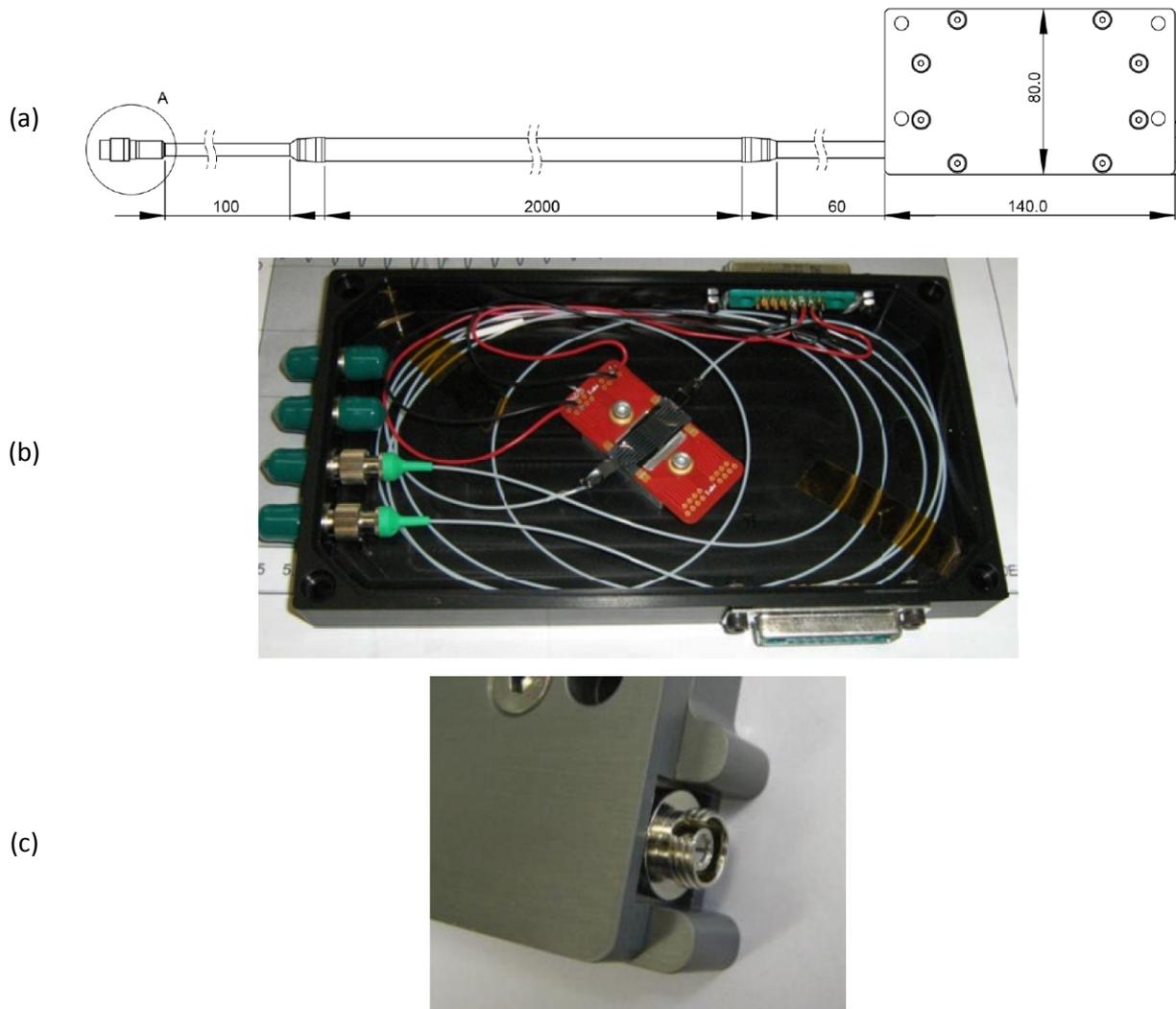
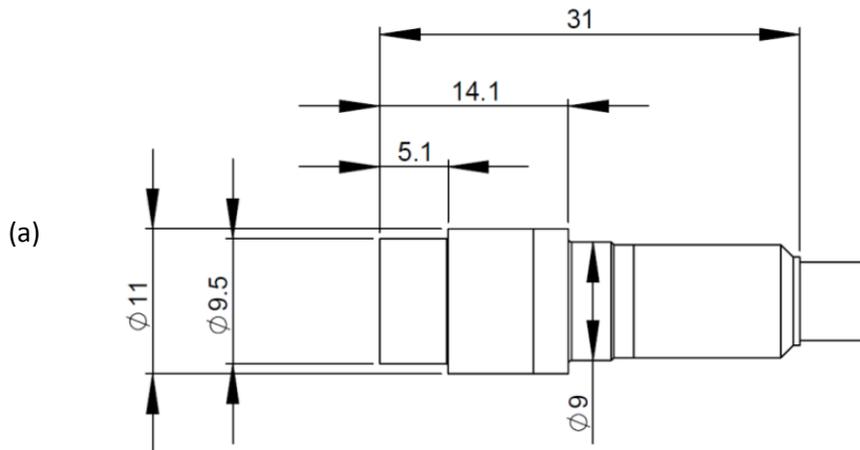


Figura 15. Disegno e dimensioni (in mm) di tutta la sonda (a), immagine del “connettore ottico” (b) Oxensis Wave-Phire™ – DPT950, e particolare del connettore ottico (c).



**Figura 16. Disegno meccanico, dimensioni (in mm) e immagine del particolare della testa del sensore ottico Oxensis Wave-Phire™ – DPT950.**

### 2.7.3 Tipologia delle unità di interrogazione *i-Phire* della Oxensis per la pressione e la temperatura

Le unità di interrogazione ottica per le sonde in zaffiro della Oxensis utilizzano un interferometro Fabry-Perot e possono suddividersi in:

- 1) **i-Phire™ 100 Series - Optical interrogator units** (Figura 17) - **Dual Wavelength Interrogation (DWI)**;
- 2) **i-Phire™ 200 Series - Multi-measurand optical interrogators** (Figura 21) - **Multi-Parameter Interrogator (MPI)**;
- 3) **i-Phire 300 Series - The ultimate in spectral interrogation** (Figura 24)

Nella Tabella 3 vengono riportate in maniera schematica le varie caratteristiche delle unità di interrogazione spiegate in maniera più estesa nel seguito.

**Tabella 3. Tabella delle varie unità di interrogazione realizzate dalla Oxsensis e le relative caratteristiche.**

Tipo di sensore	Tipo di misura	Osservazioni
<i><b>i-Phire™ 100 Series - Optical interrogator units – Dual Wavelength Interrogation (DWI)</b></i>	Misura parallela (4 canali) e in real-time della <b>pressione dinamica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>range <b>pressione dinamica</b>: 1Hz-20 kHz</li> </ul> La sua efficacia è già stata dimostrata in un ambiente industriale operativo per un tempo > 12.500 ore.
<i><b>i-Phire™ 200 Series - Multi-measurand optical interrogators - Multi-Parameter Interrogator (MPI)</b></i>	Misura parallela (4 canali) e in real-time della <b>pressione dinamica</b> , della <b>pressione statica</b> e della <b>temperatura</b> della sonda.	<ul style="list-style-type: none"> <li>range <b>pressione dinamica</b>: 1Hz-20 kHz</li> <li>range della <b>pressione assoluta</b>: DC-20 kHz</li> <li>range della <b>temperatura</b>: 0-1000 °C ad una frequenza nel range DC-100 Hz</li> </ul> E' importante osservare che la temperatura misurata è quella della sonda e non quella dei gas, quindi è una misura puntuale e intrusiva.
<i><b>i-Phire 300 Series - The ultimate in spectral interrogation</b></i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Misura parallela (4 canali) e in real-time della <b>pressione dinamica</b>, della <b>pressione statica</b> e della <b>temperatura</b> della sonda.</li> <li>Misura l'intero <b>spettro del segnale</b> di luce riflessa dal sensore.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>range: DC-300 Hz</li> </ul>

**1) i-Phire™ 100 Series - Optical interrogator units (Figura 17) - Dual Wavelength Interrogation (DWI)**

Gli interrogatori i-Phire™ 100 Series utilizzano un approccio di elaborazione del segnale brevettata che consente accurate misurazioni della **pressione dinamica** che devono essere acquisite a larghezze di banda elevate ed alta frequenza di acquisizione. Tali unità permettono di avere i dati di pressione dinamica in tempo reale a frequenze di pressione acustica fino a 20kHz, con una sensibilità di  $2.5 \times 10^{-5}$  del fondo scala (full scale). Questo significa che un sensore ottico wave-Phire della Oxsensis che lavora ad una pressione di fondo scala di 10 bar (145 psi) è in grado di rilevare segnali di 25 mbar (0,004 psi). L'elettronica di processo del segnale ed il sensore dispongono comunque di una banda intrinseca molto maggiore di 20 kHz, quindi è possibile soddisfare anche richieste speciali ad alta larghezza di banda.

L'interrogatore Oxsensis i-Phire™ 120 (Figura 17b, Figura 18, Figura 19) presenta, ad esempio, una larghezza di banda in frequenza di 1 Hz – 50 kHz, e la possibilità di acquisire contemporaneamente quattro canali per la misura ottica della pressione dinamica.

(a)



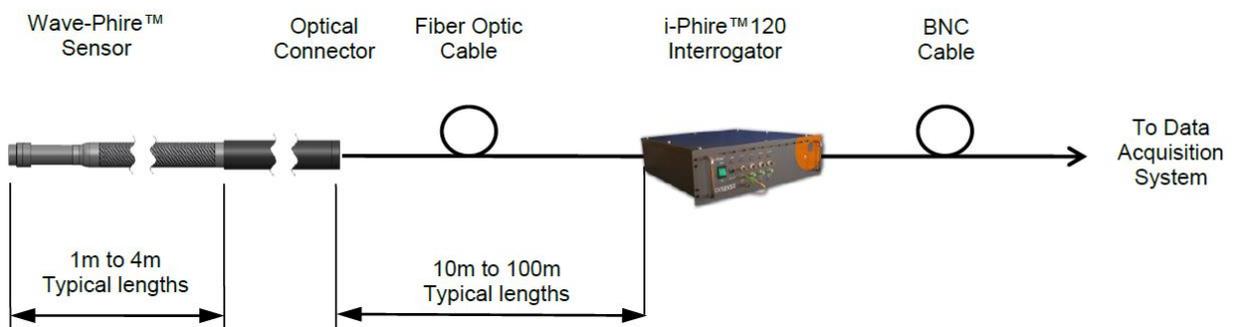
(b)



**Figura 17. Modelli i-Phire™ 100 Series del sistema di interrogazione (“interrogatore”, “Optical Interrogator Units”) per l’analisi della pressione dinamica (“Dynamic Pressure System”): Oxsensis i-Phire 110™ (a) che ha un solo canale, e Oxsensis i-Phire 120™ (b) che ha quattro canali per la misura ottica della pressione dinamica.**



**Figura 18. Interrogatore a quattro canali, modello Oxsensis i-Phire™ 120, con collegato il sensore ottico per la pressione dinamica “wave-Phire™ DPT950”.**



**Figura 19. Schema del sistema completo di collegamento di un interrogatore Oxsensis i-Phire™ 120.**

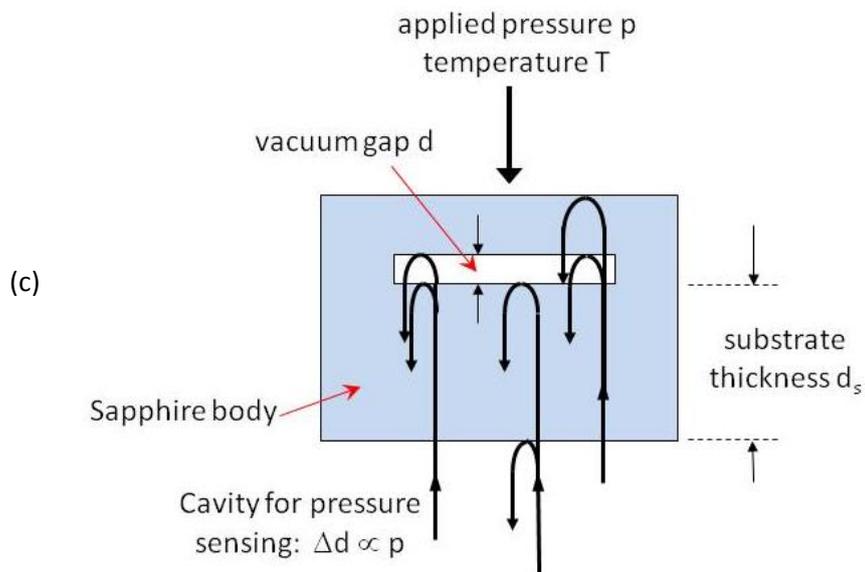
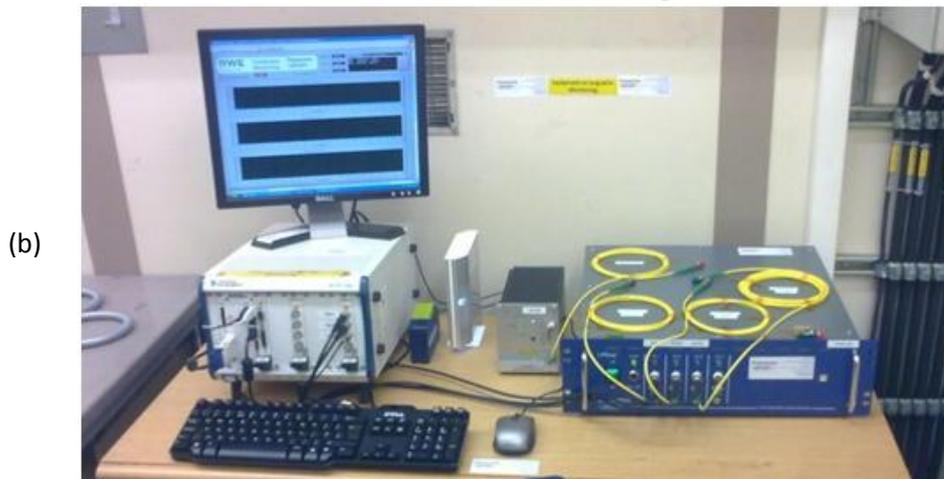
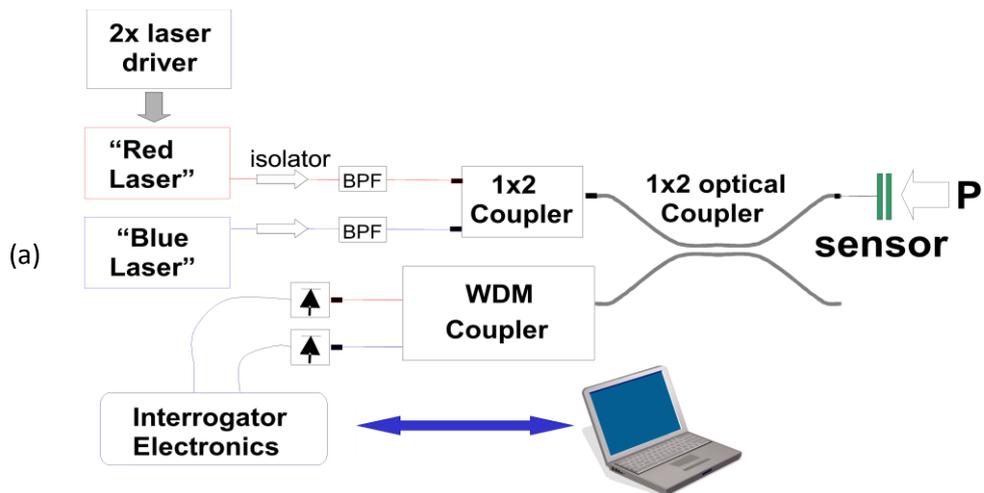
Su questi sensori di pressione sono stati effettuati test di lunga durata presso la Stazione Didcot B CCGT della potenza di 1.3 GW, in cui sono stati montati 4 bruciatori Siemens SGT5-4000F (V94.3):

- la prova continuativa più lunga è stata di 12.500 ore operative ( $\cong$  520 giorni  $\cong$  1.4 anni);
- sono state raggiunte un totale di 68.000 ore operative ( $\cong$  2833 giorni  $\cong$  7.7 anni).

Le prove sono state condotte posizionando i sensori in punti aventi la temperatura compresa nel range 400-550 °C.

Per acquisire i dati è stato utilizzato un National Instruments PXI chassis ( $\sim$ 1TB/month). L'interrogatore si trovava in una sala di controllo remotizzando il segnale tramite cavi ottici di estensione.

Il metodo operativo di un *Dual Wavelength Interrogator* (DWI) è mostrato nella seguente Figura 20. In pratica si tratta di inviare due lunghezze d'onda distinte sulla testa del sensore ottico in zaffiro (Figura 20c) e misurare il segnale di ritorno al sensore di pressione.



**Figura 20. Schema del Dual Wavelength Interrogation (DWI) della Oxsensis (a), set-up sperimentale (b), e monocristallo in zaffiro della testa del sensore ottico (c).**

## 2) i-Phire™ 200 Series - Multi-measurand optical interrogators (Figura 21) - *Multi-Parameter Interrogator (MPI)*

Gli interrogatori ottici della serie Oxsensis i-Phire™ 200 incorporano lo stesso algoritmo di elaborazione del segnale a banda larga brevettato per la misurazione della pressione dinamica usata per la serie 100, ma hanno anche un analizzatore di spettro per la pressione statica e la misurazione della temperatura del sensore. In pratica tale strumento con un unico sensore consente di effettuare misure di tre grandezze: la **pressione dinamica**, la **pressione statica** e la **temperatura del sensore**. Gli interrogatori serie 200 sono progettati per funzionare con tutti i trasduttori onda Phire™, ma l'avanzato algoritmo di elaborazione del segnale consente una maggiore precisione nella misurazione pressione dinamica, nonché una migliore sensibilità e gamma dinamica ( $1 \times 10^{-5}$  del fondo scala della pressione).

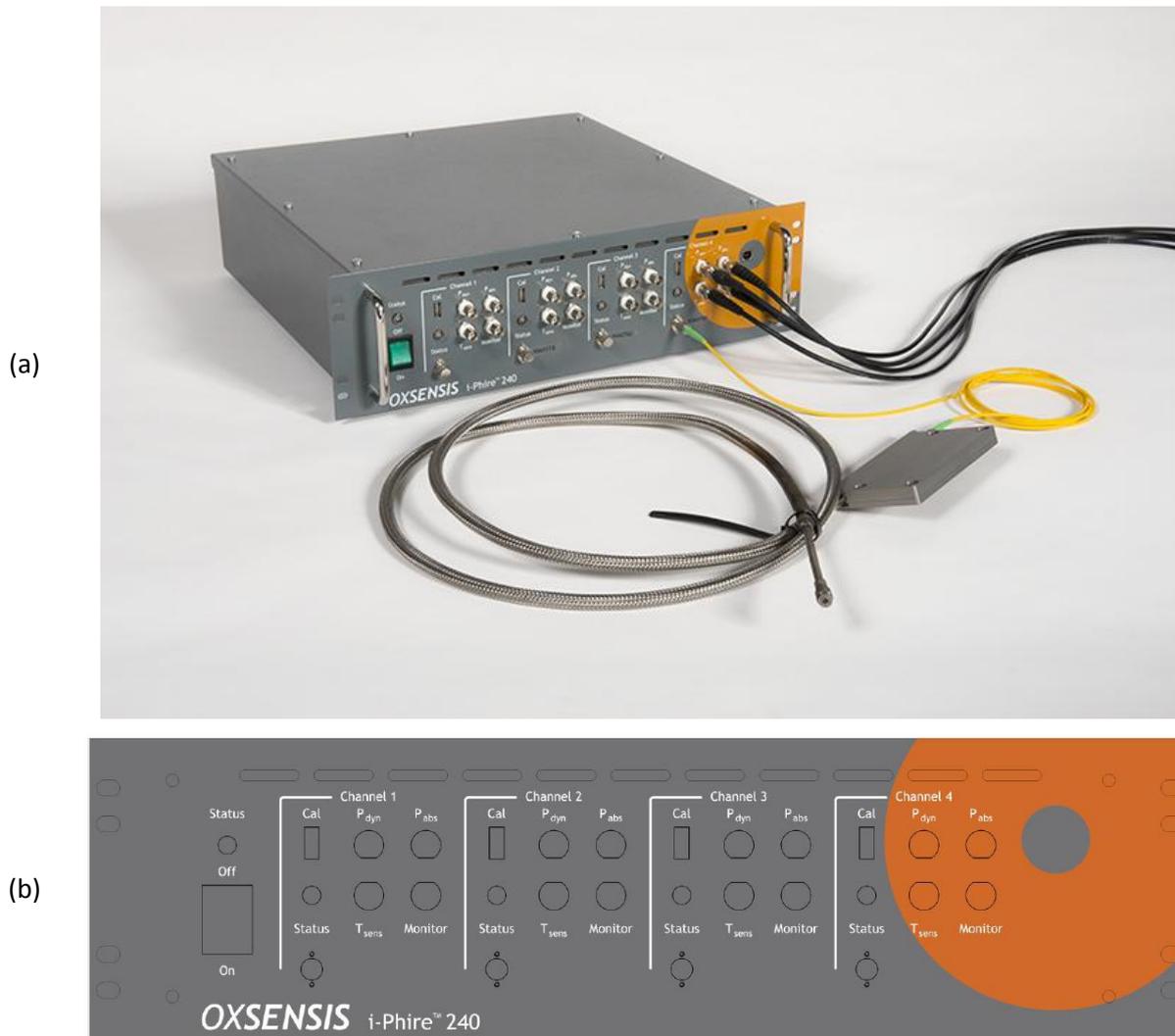
Forse ancora più importante, gli interrogatori della serie 200 offrono contemporaneamente la misurazione della pressione statica ad una frequenza di aggiornamento di 20 kHz, sensore di misura di temperatura con una frequenza di refresh di 100Hz, insieme con misurazione pressione dinamica con una larghezza di banda 20kHz. Ciò fornisce una capacità veramente unica di ottenere misure di diverse grandezze fisiche da una sola testa sensoristica.

Tali interrogatori hanno la possibilità di misurare la variazione della temperatura di una seconda cavità presente nel sensore ottico che fornisce, conoscendo le proprietà ottiche dello zaffiro, informazioni circa la sua dilatazione termica e quindi consente misure di temperature più accurate.

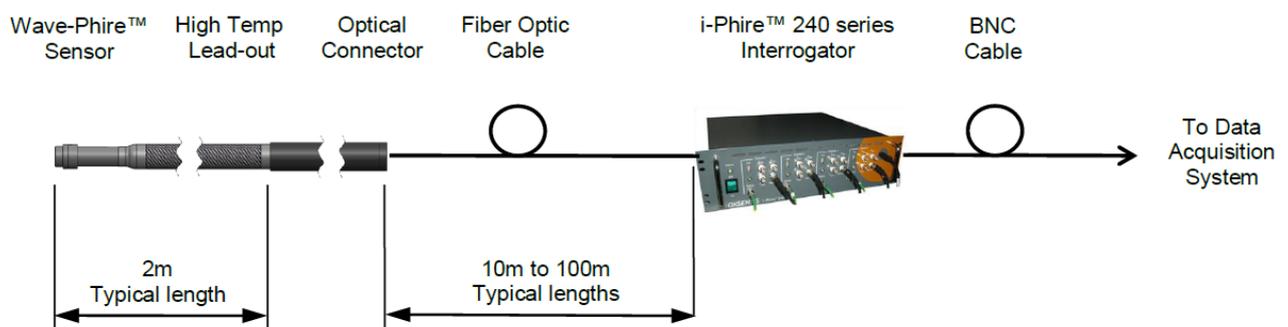
Gli interrogatori Oxsensis 200 Series e i sensori wave-Phire™ creano un sistema di misura veramente unico per ambienti difficili.

Le principali caratteristiche di questo sistema multi-misura sono:

- la possibilità di operare a temperature estreme, anche superiori a 1000 °C. In uso continuo il range di funzionamento è -40 fino a 750 °C, mentre in uso Research and Development il range di funzionamento è -40 fino a 1000 °C;
- la misura simultanea della pressione dinamica (range 1Hz-20 kHz), della pressione assoluta (range DC-20 kHz) e della temperatura (range della larghezza di banda DC-100 Hz);
- una risoluzione della pressione dinamica di  $1 \times 10^{-5}$  del fondo scala della pressione;
- una accuratezza della pressione assoluta del 2% del fondo scala;
- una accuratezza della temperatura di 3 °C;
- la possibilità di operare in ambienti fortemente ostili come ad esempio in presenza di alte vibrazioni e atmosfera chimica aggressiva;
- il range del fondo scala della pressione è 1-25 bar assoluti (ma sono disponibili anche altri valori a richiesta);
- è stato utilizzato per oltre 70.000 ore su impianti di Turbine a Gas commerciali.



**Figura 21. Modello i-Phire™ 200 Series del sistema di interrogazione (“interrogatore”, “Optical Interrogator Units”) per l’analisi della pressione dinamica (“Dynamic Pressure System”): Oxsensis i-Phire 240™ ed un suo collegamento con una wave-Phire™ optical sensor (a), e il layout del pannello frontale dell’interrogatore (b).**



**Figura 22. Schema del sistema completo di collegamento di un interrogatore Oxsensis i-Phire™ 240.**

**Principio di funzionamento per la diagnostica della temperatura della sonda**

La cavità vuota non solo cambia con la pressione applicata  $p$ , ma anche si espande e contrae termicamente con il cambiare della temperatura ambiente  $T$  (Figura 20c).

Si verificheranno riflessioni in tutti i bordi di materiali dove si verificano cambiamenti dell'indice di rifrazione. All'interno del sensore possono essere presenti anche più cavità.

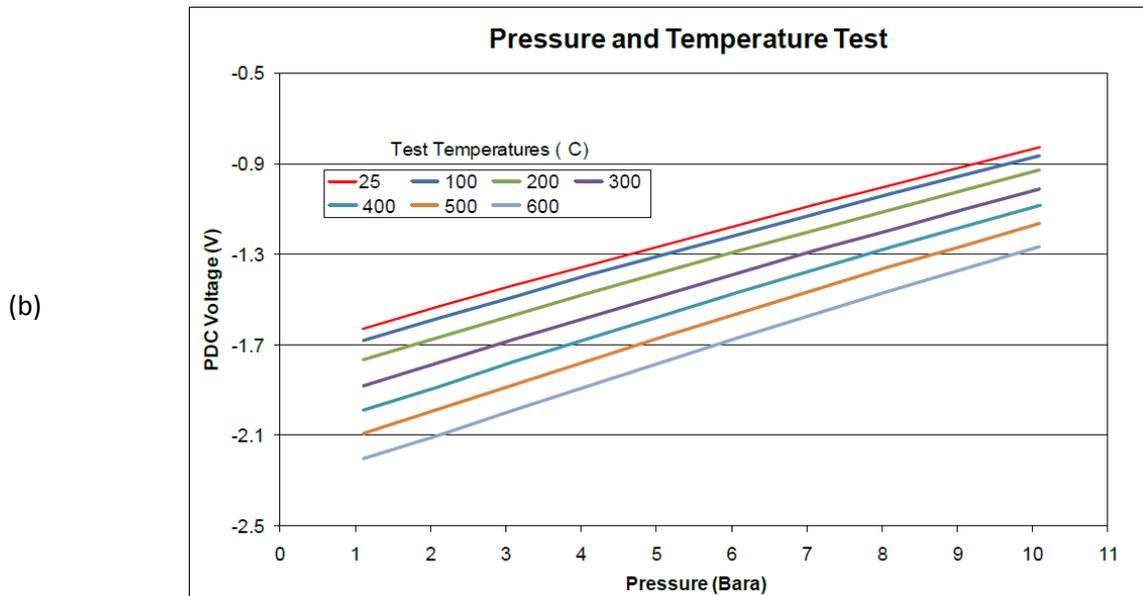
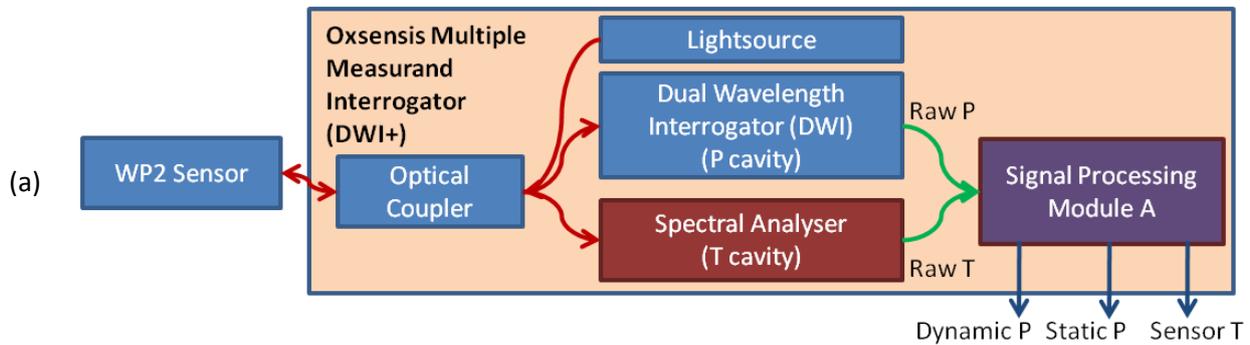
Se lo spessore del substrato zaffiro ( $d_s$ ) è misurato ed è caratterizzato rispetto alla temperatura, allora la dilatazione termica di tale cavità può essere utilizzata anche come una misura della temperatura.

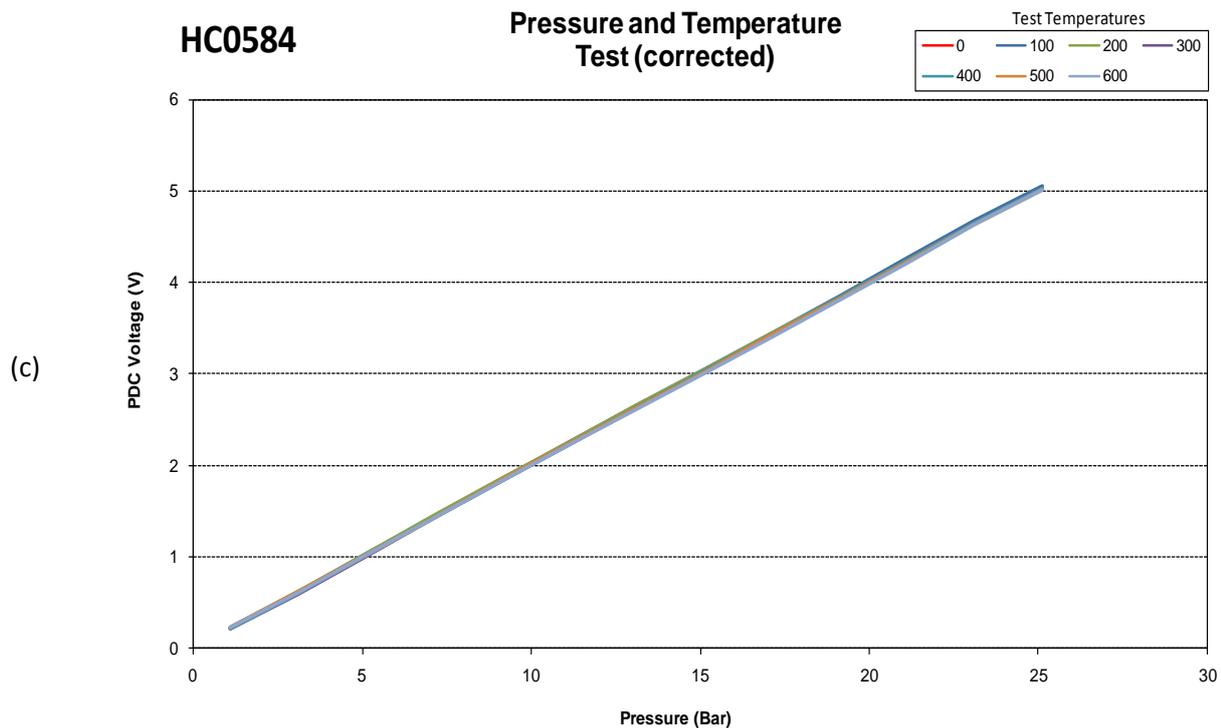
La zona di interrogazione del sensore di temperatura (le grandi cavità) e quella di pressione (le piccole cavità) sono indipendenti e possono in teoria essere effettuate contemporaneamente e in real-time.

La misura della temperatura può essere effettuata ad una frequenza di 100 Hz, cosa che risulta essere particolarmente interessante nelle manovre di controllo di un impianto.

L'errore del segnale di temperatura in output è  $<1^\circ\text{C}$  con un errore della misura di pressione statica di  $\sim 1\%$  del fondo scala.

In futuro la Oxsensis sta realizzando dei sensori per la misura parallela della temperatura e della vibrazione. La tecnologia ottica della Oxsensis è applicabile ad un ampio range di problemi relativi alla sensoristica in ambienti fisici estremi.





**Figura 23. Schema di funzionamento di un "Hybrid" Multi-Measurand system per misure simultanee di pressione (statica e dinamica) e temperatura. Esempi dei test effettuati (b,c), in particolare per il sensore HC0584 (c).**

### 3) i-Phire 300 Series - The ultimate in spectral interrogation (Figura 24)

Gli interrogatori ottici Oxsensis i-Phire Series™ 300 misurano **l'intero spettro del segnale di luce riflessa dal sensore** ed elaborano il risultato utilizzando un algoritmo brevettato per la massima precisione di misura. Gli interrogatori della Serie 300 possono essere considerati come la serie 200, senza l'elevata larghezza di banda per la struttura brevettata *Dual Wavelength Interrogation* (DWI).

Tali interrogatori misurano le differenze del cammino ottico in maniera molto precisa utilizzando un *analizzatore di spettro ottico ("Optical Spectrum Analyser")*. Cavit  multiple (e quindi pi  parametri) con una vasta gamma di dimensioni delle cavit  ottiche possono essere misurate simultaneamente fornendo quindi una piattaforma di interrogazione flessibile per una vasta gamma di misure di pressione e temperatura.

Un limite nell'utilizzo di questi *analizzatori di spettro ottici*   il fatto che hanno una larghezza di banda limitata a causa della velocit  di scansione e della complessa elaborazione, ma la comprovata affidabilit  ne fanno una scelta interessante per le applicazioni in cui la larghezza di banda non   la considerazione primaria. Le principali applicazioni sono quindi la bassa larghezza di banda della pressione statica e la misura della temperatura (tipicamente qualche centinaio di Hz, ma larghezze di banda pi  elevate sono disponibili per applicazioni di ricerca).



**Figura 24. Modelli del sistema di interrogazione (“interrogatore”, “Optical Interrogator Units”) per l’analisi della pressione dinamica (“Dynamic Pressure System”) denominato OxSensis i-Phire 300™ Spectral interrogator per la misura della pressione statica e della temperatura.**

## 2.8 La Spettroscopia di assorbimento: la tecnica TDLAS con dWMS

Il controllo degli inquinanti gassosi nell’ambiente richiede complesse tecniche di analisi. Le sostanze inquinanti si diffondono nell’ambiente e producono i loro effetti in modo complesso; pertanto per uno studio adeguato di questi gas è necessario raccogliere una grande quantità di informazioni, organizzarle e interpretarle.

Questo obiettivo può essere raggiunto solo mediante adeguate tecniche e strumentazioni di monitoraggio, che siano caratterizzate da una alta sensibilità (per poter rivelare concentrazioni molto basse) e da un’alta selettività (per poter distinguere diverse specie di inquinanti presenti in miscele multicomponenti); devono inoltre poter operare in un ampio intervallo dinamico, misurando concentrazioni dalle ppm alle ppb; devono essere compatti e trasportabili per poter monitorare “in situ” e infine devono poter rivelare con continuità e con breve tempo di risposta.

Esistono varie tecniche di monitoraggio delle sostanze gassose. Esse possono essere distinte in due grandi classi: le tecniche *non spettroscopiche* (ad esempio la gas cromatografia) e tecniche *spettroscopiche*.

Con il termine “*spettroscopia*” tipicamente si intende lo studio di uno spettro, ovvero lo studio dell’intensità della radiazione elettromagnetica in funzione della lunghezza d’onda o della frequenza. La spettroscopia viene abitualmente utilizzata per studiare la materia in maniera non invasiva.

L’interazione della materia con la luce dipende dalle proprietà fisiche e chimiche della materia stessa.

La principale tecnica di spettroscopia utilizzata è quella di “*assorbimento*”, ovvero si va ad analizzare la diminuzione dell’energia luminosa emessa da una sorgente nota nel passare attraverso un campione di materia. L’assorbimento di radiazione elettromagnetica da parte della materia porta ad un aumento dell’energia interna del sistema assorbente, ovvero una eccitazione delle particelle (molecole) componenti il campione in esame.

Dalla meccanica quantistica è noto che l’energia delle particelle costituenti la materia è quantizzata, ovvero può assumere solamente certi valori discreti (livelli energetici). Per semplicità si considera che in condizioni normali una particella costituente la materia in esame si trovi nello stato di minima energia. Quando una radiazione elettromagnetica colpisce tale particella questa può passare ad un livello di energia più alto (livello eccitato) a condizione che l’energia dei fotoni costituenti la radiazione incidente sia uguale alla differenza di energia tra il livello eccitato e lo stato fondamentale; poiché ad ogni sistema fisico è associata

una distribuzione dei livelli energetici (elettronici, vibrazionali, rotazionali) caratteristica, l'assorbimento di una data radiazione è una proprietà caratteristica del sistema.

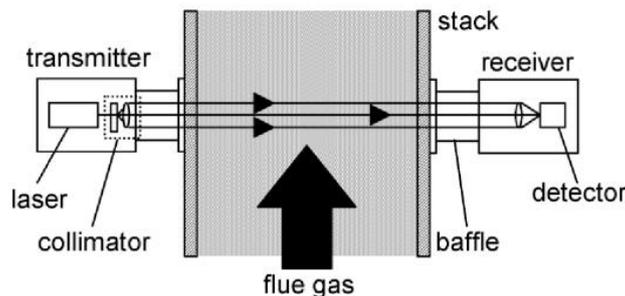
La spettroscopia laser di assorbimento si basa quindi sull'eccitazione delle molecole della specie rivelata da un livello energetico inferiore a uno superiore, per cui durante questa transizione l'energia fotonica, che può essere espressa in termini di numeri d'onda  $\nu = 1/\lambda = f/c$  (la velocità della luce nel vuoto è  $c = 2.997925 \text{ m/s}$ ), è assorbita dalla molecola con conseguente variazione della sua energia rotazionale, vibrazionale o elettronica. A causa delle proprietà uniche (distribuzione di massa e forza del legame atomico) delle diverse molecole, lo spettro di assorbimento ha una forma che è caratteristica di ciascuna molecola e ne costituisce la sua "impronta digitale".

Se si illumina una sostanza con una sorgente a spettro continuo, le molecole presenti in un certo livello energetico potranno assorbire le frequenze che risulteranno mancanti nello spettro di uscita.

Dall'analisi delle righe mancanti è possibile risalire alle molecole componenti il campione. Va inoltre precisato che l'intensità luminosa assorbita da una qualsiasi sostanza dipende dal numero di molecole lungo il tragitto della radiazione (e quindi la concentrazione) e dal tipo di molecole presenti.

Inoltre la forma delle righe fornisce moltissime informazioni sul composto in esame, quali ad esempio la pressione (a temperatura nota).

TDLAS è l'acronimo di "*Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*" (un esempio di configurazione è mostrata in Figura 25). E' una tecnica spettroscopica basata sull'assorbimento diretto che utilizza un laser accordabile al fine di eseguire una scansione di una determinata regione spettrale. La radiazione emessa dal laser viene modulata e accordata su una o più righe di assorbimento di una particolare specie gassosa. Tale radiazione laser provoca una riduzione del segnale rilevato che può essere utilizzato per estrapolare la concentrazione del gas.



**Figura 25. Tipica configurazione per la tecnica TDLAS nella misurazione di un flusso gassoso.**

La "*spettroscopia derivativa*" è una tecnica spettroscopica che prevede di modulare la radiazione laser con un segnale sinusoidale a radiofrequenza.

La "*TDLAS derivativa*" (Figura 26) non è altro che la combinazione della tecnica TDLAS con la "*spettroscopia derivativa*", quindi una doppia modulazione della corrente di pilotaggio del laser mediante un segnale ottenuto come somma di un'onda triangolare in bassa frequenza ed un'onda sinusoidale a radio frequenza, in particolare l'ampiezza dell'onda triangolare risulta molto maggiore rispetto all'ampiezza dell'onda sinusoidale. Tale tecnica permette di eseguire una scansione su una determinata regione spettrale, scelta impostando la temperatura del laser ed ampiezza dell'onda triangolare a bassa frequenza, visualizzando non le righe di assorbimento bensì le loro derivate. Questo permette di aumentare la risoluzione di un ordine di grandezza.

La lunghezza d'onda di emissione del laser può essere modificata, oltre che tramite la variazione della corrente di alimentazione, anche tramite la variazione della sua temperatura. Siccome la frequenza di emissione è modificabile più efficacemente in corrente che in temperatura la sua scansione viene normalmente fatta in corrente.

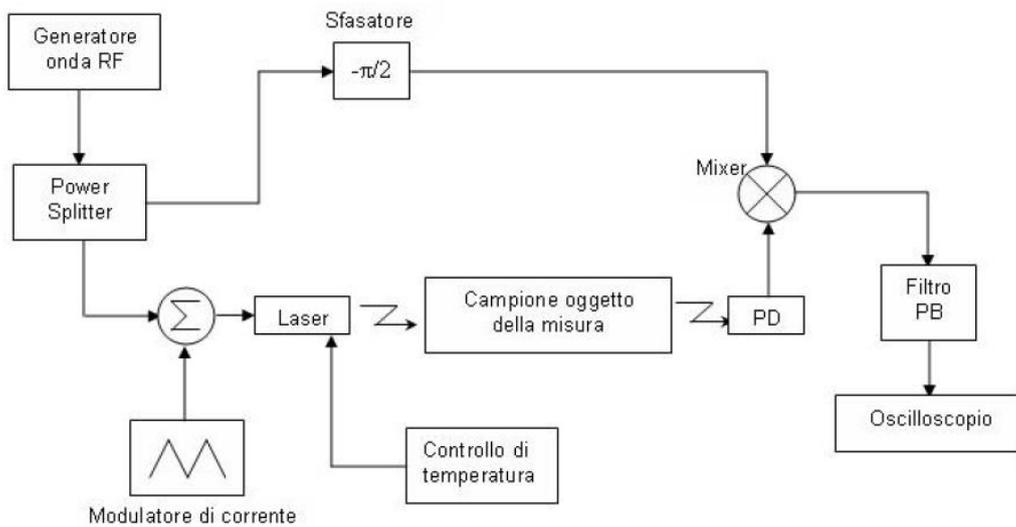


Figura 26. Esempio di schema a blocchi del sistema di misura con una “TDLAS derivativa”.

La spettroscopia di assorbimento eseguita con diodi laser accordabili in lunghezza d’onda (TDLAS) fornisce uno strumento efficace per eseguire delle misure di concentrazione di gas in modo non invasivo. Per far fronte alle deboli righe di assorbimento dell’ossigeno ed alle condizioni che prevedono spesso percorsi ottici brevi, la TDLAS può essere implementata in una versione, chiamata *dWMS* (*digital Wavelength Modulation Spectroscopy*), che consente di raggiungere sensibilità più elevate di due ordini di grandezza rispetto alla versione tradizionale (TDLAS diretta), grazie alla modulazione della lunghezza d’onda di emissione del laser.

Nella TDLAS con WMS, il laser è sintonizzato termicamente in una posizione vicina, ma non sovrapposta, alla riga di assorbimento e poi modulato da una rampa di corrente e da un’onda sinusoidale sovrapposta di frequenza molto più alta della frequenza della rampa.

La TDLAS con WMS tradizionalmente ha fatto affidamento a generatori di funzioni analogici per la modulazione del laser, ad amplificatori *lock-in* per la rivelazione del segnale alle diverse armoniche e ad oscilloscopi per l’acquisizione dati. Sincronizzando però la generazione delle forme d’onda per la modulazione del laser con l’acquisizione dati e rispettando i criteri del campionamento coerente, è possibile registrare simultaneamente differenti armoniche WMS, senza l’utilizzo di amplificatori *lock-in* analogici. Il sistema WMS può essere poi ulteriormente semplificato impiegando una singola scheda PCI DAQ con uscite ed ingressi sincronizzati, rispettivamente per la modulazione del laser e per l’acquisizione dati (Figura 27). Questo tipo di approccio viene chiamato *dWMS* (*digital WMS*) e permette, successivamente all’acquisizione dei segnali grezzi, una loro completa elaborazione nel dominio del tempo o della frequenza, per la demodulazione all’armonica desiderata.

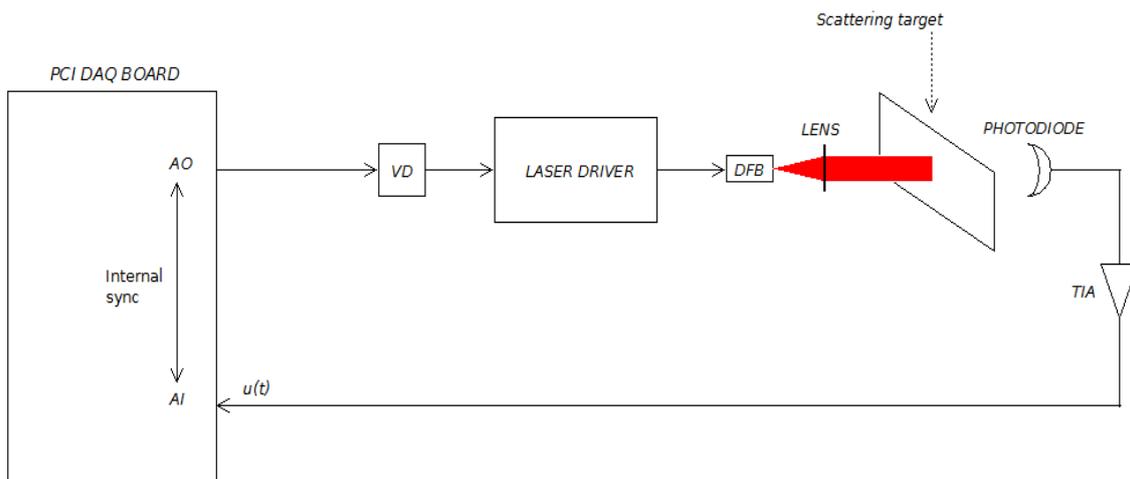


Figura 27. Esempio della strumentazione di base per un TDLAS con dWMS.

Riferendosi alla Figura 27, una scheda PCI DAQ con uscite analogiche (AO) e ingressi analogici (AI) sincronizzati gestisce sia la modulazione laser che l'acquisizione dati. In modo da utilizzare l'intera dinamica dell'uscita della scheda, è usato un divisore di tensione (VD) per ridurre il livello del segnale prima che i segnali di modulazione raggiungano il driver del laser. La sorgente di luce utilizzata può essere un diodo laser al GaAs di tipo DFB (*"laser a cascata quantica a feedback distribuito"*) dotato di un fotodiodo interno per il monitoraggio della potenza, di un TEC (thermoelectric cooler) per il controllo della temperatura del chip laser e di un termistore per la sua rivelazione. Il laser DFB lavora attorno ad una lunghezza d'onda di emissione di 760 nm (tipica dell'ossigeno). La luce diffusa dal bersaglio viene rivelata dal fotodiodo, la cui corrente viene amplificata e convertita da un amplificatore di transimpedenza (TIA). Il segnale di tensione risultante  $u(t)$  è campionato coerentemente e successivamente elaborato. Il segnale così rivelato conterrà l'informazione necessaria per risalire alla concentrazione di ossigeno.

Esistono ormai molti sistemi commerciali basati su Diodi Laser nonostante le condizioni di misura abbastanza severe tipiche dei camini di centrali termoelettriche, sia in termini di temperatura (150°C), sia di concentrazioni (dell'ordine del centinaio di ppm per le specie inquinanti).

### 2.8.1 La determinazione della concentrazione secondo la legge di Lambert-Beer

Da uno spettro di assorbimento IR è possibile ottenere una gran mole di informazioni. Infatti oltre all'analisi qualitativa, che consiste nell'identificazione di un composto attraverso la forma e la posizione dei picchi di assorbimento caratteristici presenti nello spettro, uno spettro di assorbimento può fornire anche informazioni quantitative su un campione, come ad esempio la concentrazione delle molecole presenti in esso, sulla base dell'altezza dei picchi di assorbimento. La relazione che lega la *concentrazione*  $C$  (misurata in molecole/cm<sup>3</sup>; detta anche "number density", ossia  $C=N/V$ ) all'*assorbanza*  $A$  (che rappresenta l'altezza dei picchi di assorbimento; è anche detta "*optical density*") di un campione è data dalla *legge di Lambert-Beer*:

$$A = \varepsilon C L = \alpha L$$

in cui  $L$  è la lunghezza del cammino ottico che la radiazione compie nel campione (misurata in cm), ossia lo spessore dello strato assorbente;  $\varepsilon$  è il coefficiente spettrale di assorbimento atomico, ossia l'*assorbidività molare* (misurata in l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> se la concentrazione è misurata in mol l<sup>-1</sup>) la quale dipende dalla sostanza e dal numero d'onda della radiazione incidente;  $\alpha (= \varepsilon \cdot C)$  è l'assorbanza del mezzo ed è una funzione della temperatura del mezzo. Tale legge vale solo per molecole isolate che interagiscono con la radiazione, condizione che viene soddisfatta in presenza di tracce gassose o vapori diluiti in un gas non assorbente come l'azoto. Infatti la proporzionalità diretta tra concentrazione e assorbanza non risulta più valida per alti

valori di concentrazione delle molecole assorbenti, in corrispondenza dei quali si manifestano forti deviazioni dalla *legge di Beer-Lambert*. Nell'ambito del monitoraggio di inquinanti gassosi, dove le concentrazioni delle sostanze diluite in aria variano nel range delle ppm-ppb, la legge di Beer-Lambert trova ampia applicazione.

Tipicamente le sezioni d'urto per il processo di assorbimento da parte delle molecole sono molto alte, dell'ordine di 10-20 cm<sup>2</sup>, e questo rende la spettroscopia di assorbimento un metodo di indagine altamente sensibile.

I picchi caratteristici del campione sono sovrapposti ai contributi strumentali e ambientali allo spettro. Al fine di eliminare questi contributi lo spettro a singolo fascio del campione deve essere normalizzato allo spettro di background. Questo produce uno spettro di trasmissione come mostrato dalla seguente equazione:

$$t = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \rightarrow t = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

in cui  $t$  è la trasmittanza;  $I$  è l'intensità spettrale misurata in presenza del campione (spettro del campione, o meglio la radiazione uscente) ed è una funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  o del numero d'onda  $\nu = 1/\lambda = f/c$  (la velocità della luce nel vuoto è  $c = 2.997925$  m/s); e  $I_0$  è l'intensità misurata in assenza del campione (background spectrum), ossia la radiazione entrante (di riferimento)

Lo spettro di *assorbimento* può essere calcolato dallo spettro di trasmissione usando la relazione:

$$A = -\log_{10}t$$

in cui  $A$  è l'assorbanza e  $T$  la trasmittanza.

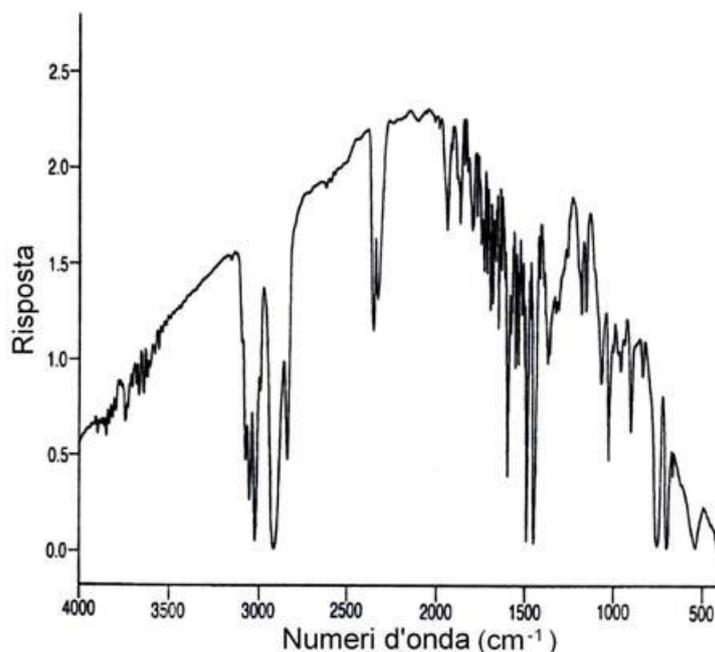


Figura 28. Intensità spettrale misurata in presenza del campione.

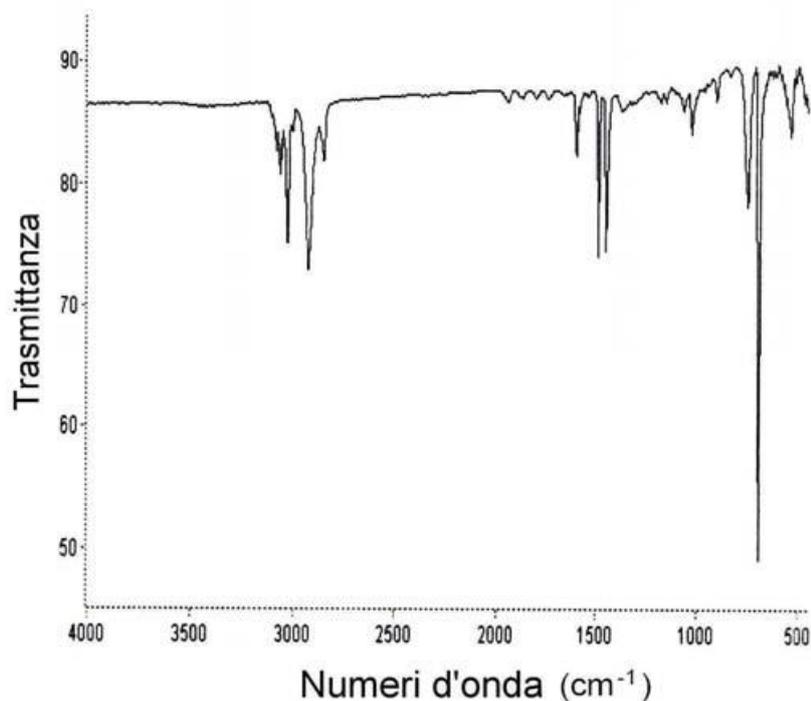


Figura 29. Trasmittanza ottenuta dallo spettro.

Idealmente lo spettro finale dovrebbe essere privo di tutti i contributi strumentali e ambientali e dovrebbe contenere solo i picchi caratteristici del campione. Tuttavia, la normalizzazione dello spettro del campione rispetto a quello di background potrebbe non bastare a garantire, ad esempio, nell'ambito del monitoraggio ambientale, l'eliminazione delle bande del vapor d'acqua e della CO<sub>2</sub>, che sono i componenti dell'atmosfera che maggiormente assorbono nel medio infrarosso. Infatti se le concentrazioni di questi gas nello spettrometro fossero le stesse durante le misure effettuate per ottenere lo spettro del campione e quello di background, allora i loro contributi allo spettro normalizzato si eliderebbero; al contrario, valori differenti delle loro concentrazioni durante i due tipi di misurazioni causano la presenza di picchi aggiuntivi nello spettro finale che si sovrappongono a quelli caratteristici del campione.

Se si lavora in *trasmittanza*, questi picchi saranno diretti verso il basso se le concentrazioni dei gas sono maggiori durante le misure compiute in presenza del campione, mentre saranno diretti verso l'alto nel caso contrario. Questo accade poiché l'*assorbanza*  $A$  di un campione è direttamente proporzionale alla sua *concentrazione*  $C$ .

Il vantaggio di usare la scala in assorbanza negli spettri piuttosto che quella in *trasmittanza* sta nella diretta proporzionalità allo spessore del campione di gas ( $L$ ) e alla sua concentrazione ( $C$ ).

In conclusione ([35],[36]):

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\varepsilon(\nu)CL}$$

E' importante notare che la relazione trovata, e quindi questa tecnica, richiede che la temperatura  $T$  delle specie assorbenti sia nota. Ovviamente è possibile superare questa difficoltà e misurare simultaneamente la temperatura. Il problema è però che la tecnica TDLAS può essere usata solo quando la pressione del gas è bassa (dell'ordine di pochi mbar). A pressioni più alte ( $p > 10$  mbar) i fenomeni dell'allargamento delle linee di banda causate dalla pressione o dalla collisione delle particelle diventano importanti e l'assorbanza non è più soltanto una funzione della temperatura.

Inoltre la precisione della misura della concentrazione tramite tecnica TDLAS è limitata dall'instabilità della sorgente laser (ossia alle fluttuazione della sorgente di luce emessa dai tunable laser) e dalla presenza di gas la cui caratteristica ottica può interferire nella misura. Possono essere sviluppati dei tunable laser più

stabili, ma il costo aumenterebbe di molto. Un'accuratezza (cioè la variazione del valore misurato rispetto ad un valore standard) dell'1% del valore misurato, ed una precisione (cioè la misura della varianza in un determinato intervallo di tempo) dello 0.1% può essere richiesto in sensori particolari al costo di circa US\$ 10,000 ad unità.

I costi più alti degli analizzatori TDLAS che raggiungono questi requisiti utilizzano sofisticate tecniche ottiche e sofisticate tecniche di processamento del segnale. Alcuni esempi sono: le cavità risonanti in *Intracavity Optical Spectroscopy* (ICOS) e *Cavity Ringdown Spectroscopy* (CRS) che forniscono un lungo cammino ottico per ottenere un'alta precisione; split ottici e modulazioni a doppia frequenza per interrogare le cellule del gas di riferimento a tenuta stagna per ottenere la stabilizzazione della lunghezza d'onda del feedback controllato. Tutte queste caratteristiche aggiungono costi, pesi e complessità che non sono ancora adatti alle applicazioni industriali.

### 3 Conclusioni

In questo rapporto tecnico sono state illustrate la tecnica ODC (*Optical Diagnostics of Combustion*) sviluppata dall'ENEA e le varie tecniche di interferometria sviluppate dalla OXSENSIS.

Si è visto che la tecnica ODC dell'ENEA si basa sull'analisi della radiazione luminosa emessa in maniera naturale dalla fiamma e, grazie all'utilizzo di sensori ottici che lavorano nel campo UV-VIS-IR, può risultare fondamentale per lo studio della combustione MILD. Tale tecnica permette non solo lo studio delle eventuali instabilità fluidodinamiche e termiche all'interno del combustore (reattore), ma, nel caso in cui si utilizzino sensori ottici sensibili nell'IR, permette anche lo studio della dinamica della temperatura dei gas combusti.

Le tecniche ottiche sviluppate dalla OXSENSIS, ed in particolare il *i-Phire™ 200 Series - Multi-Parameter Interrogator (MPI)*, risultano invece importanti per conoscere il valore della temperatura dei gas combusti. Inoltre tali sonde possono fornire informazioni utili circa i valori e le fluttuazioni della pressione assoluta e della pressione dinamica necessarie al monitoraggio interno del reattore.

Tutte queste misure possono poi mettersi in relazione alle modalità di funzionamento dell'impianto pilota in ossi-combustione pressurizzata (10 bar) da 48 MWt presso il bacino del Sulcis, unico esempio di applicazione del regime MILD alla combustione in ossigeno di carbone.

Dagli studi effettuati non risultano nuovi sensori e nuove tecniche ottiche capaci di misurare il contenuto (la concentrazione) di O<sub>2</sub> nei fumi post combustione più possibile prossimi all'uscita del combustore, e quindi a valori alti di pressione e temperatura. Inoltre tale tecnica risulta attualmente essere complessa e costosa.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. ENEL Ingegneria e Ricerca, "Caratterizzazione ambientale del processo di combustione su impianto sperimentale da 5 MW", Progetto "Industria 2015", Bando Efficienza Energetica, Programma "Integrazione della tecnologia MILD in sistemi innovativi di combustione a basso impatto ambientale", Deliverable D54, 2013.
2. ENEL Ingegneria e Ricerca, "Correlazione fra parametri di processo e performance dell'anello Isotherm", Programma "Integrazione della tecnologia MILD in sistemi innovativi di combustione a basso impatto ambientale", Deliverable D56, 2013.
3. Hamamatsu Photonics K. K. Solid State Division, "Characteristics and Use of Infrared Detectors", Technical Information SD-12, 2011.
4. N. Docquier, S. Candel, "Combustion Control and Sensors: a Review", Progress in Energy and Combustion Science, vol. 28, 2002, pp. 107-150.
5. S. Depraz, M.Y. Perrin, Ph. Riviere, A. Soufiani, "Infrared emission spectroscopy of CO<sub>2</sub> at high temperature. Part II: Experimental results and comparisons with spectroscopic databases", Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 113 (2011), pp. 14-25.
6. P.R. Medwell, P.A.M. Kalt, B.B. Dally, "Influence of Fuel Type on Turbulent Nonpremixed Jet Flames Under MILD Combustion Conditions", 16th Australian Fluid Mechanics Conference, Crown Plaza, Gold Coast, Australia, 2-7 December 2007.
7. E. Schlosser, J. Wolfrum, V. Ebert, B.A. Williams, R.S. Sheinson, J.W. Fleming, "In-Situ Determination of Molecular Oxygen Concentrations in Full-Scale Fire Suppression Tests Using TDLAS", Proc. of Combustion Institute, vol. 29 (2002), pp.353-360.
8. P. Vogel, V. Ebert, "Near Shot noise detection of oxygen in the A-Band with vertical cavity surface-emitting lasers" Appl. Phys. B, vol. 72 (2001), pp. 127-135.
9. A. Awtrya, H. Teichertb, V. Ebertc, J.W. Fleming, "Measurement of absolute oxygen concentration by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) in very fine water mist environments", NIST Special Publication 984-2, 14th Proceedings of Halon Options Technical Working Conference (HOTWC), 2004, May 4-6, Albuquerque, NM, pp. 1-15.
10. M.P. Lee, P.H. Paul, R.K. Hanson, "Laser-fluorescence imaging of O<sub>2</sub> in combustion flows using an ArF laser," Optics Letters, vol. 11 (1986), issue 1, pp. 7-9.
11. R. Miles, W. Lempert, "Two-dimensional measurement of density, velocity, and temperature in turbulent high-speed air flows by UV Rayleigh scattering", Applied Physics B, vol. 51 (1990), pp. 1-7.
12. M.D. Di Rosa, A.Y. Chang, D.F. Davidson, R.K. Hanson, "CW laser strategies for multi-parameter measurements of high speed flows containing either NO or O<sub>2</sub>", Twenty-Ninth Aerospace Sciences Meeting of the American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reno, Nev., 7-10 January 1991.
13. M. Kroll, J.A. McClintock, O. Ollinger, "Measurement of gaseous oxygen using diode laser spectroscopy" Applied Physics Letters, vol. 51 (1987), pp. 1465-1467.
14. H. Kanamori, M. Momona, K. Sakurai, "Diode laser spectroscopy of the atmospheric oxygen band (b<sup>1</sup>Σg<sup>+</sup>-X<sup>3</sup>Σg<sup>-</sup>)", Canadian Journal of Physics, vol. 68 (1990), issue 3, pp. 313-316.
15. D. M. Bruce, D. T. Cassidy, "Detection of oxygen using short external cavity GaAs semiconductor diode lasers" Applied Optics, vol. 29 (1990), pp. 1327-1322.
16. L.C. Philippe, R.K. Hanson, "Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows", Applied Optics, vol. 32 (1993), issue 30, pp. 6090-6103.
17. K.A. Saum, W.M. Benesch, "Infrared Electronic Emission Spectrum of Oxygen", Applied Optics, vol. 9 (1970), Issue 6, pp. 1419-1423.
18. Khan A.U., "Near infrared emission of singlet oxygen generated in the dark", Journal of Bioluminescence and Chemiluminescence, vol. 4 (July 1989), issue 1, pp. 200-207.

19. R. Bruschi, C. Stringola, V. Casasanta, E. Giacomazzi, D. Coratella, M. Caruggi, "Sistema di rivelazione e diagnosi di stato di combustione e relativo procedimento, applicabile in particolare a combustori", Italian Patent RM2004A000157, 29 marzo 2004.
20. R. Bruschi, M. Grottadaurea, E. Giacomazzi, S. Giammartini, E. Giulietti, C. Stringola and V. Casasanta, "Metodo e relativo dispositivo per la misura della velocità assiale dei gas combusti", Italian Patent RM2006A000159, 22 marzo 2006.
21. E. Giulietti, C. Stringola, E. Giacomazzi, M. Nobili, "Sistema per la Diagnosi dello Stato di combustione all'interno di Combustori", Italian Patent RM2014A000118, 11 marzo 2014.
22. E. Giacomazzi, G. Troiani, E. Giulietti, R. Bruschi, "Effect of Turbulence on Flame Radiative Emission", *Experiments in Fluids*, vol.44 (2008), issue 4, pp.557-564.
23. R. Bruschi, E. Giacomazzi, E. Giulietti, C. Stringola, M. Nobili, T. Pagliaroli, S. Giammartini, "An optical technique for the identification and tracking of combustion instabilities", *Seventh Mediterranean Combustion Symposium, MCS-11, Cagliari (Italy)*, 11-15 September, 2011.
24. R. Bruschi, E. Giacomazzi, E. Giulietti, T. Pagliaroli, C. Stringola, M. Nobili, "Optical Investigation of Thermo-Acoustic instabilities in turbulent flames", *13th AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference (28th AIAA Aeroacoustics Conference)*, Roma (Italy), 21-23 May 2007.
25. E. Giacomazzi, E. Giulietti, C. Stringola, S. Cassani, L. Pagliari, S. Chiocchini, "Combustion Monitoring in Gas Turbines and enhanced stability at very lean conditions", *ASME International Gas Turbine Institute, ASME TURBO Expo 2014 (Turbine Technical Conference and Exposition)*, Dusseldorf (Germany), June 16-20, 2014.
26. R. Bruschi, M. Grottadaurea, E. Giulietti, E. Giacomazzi, "Optical Anemometry", *29th Italian Section Combustion Meeting*, paper number 033, Pisa (Italy), 14-17 June 2006.
27. R. Bruschi, M. Grottadaurea, "Metodo e relativo dispositivo per la misura della velocità assiale dei gas combusti in sistemi turbogas", ENEA, ENE-SIST-IMP EDE05051.
28. R. Bruschi, S. Daniele, E. Giacomazzi, S. Giammartini, E. Giulietti, F. Manfredi, C. Stringola, "Optical Unsteady Characterization of Turbulent Combustion: Application in an Active Control System", *41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit.*, number AIAA 2005-4328; Tucson (Arizona, USA), 10-13 July 2005.
29. J. Ballester, T. Garcia-Armingol, "Diagnostic techniques for the monitoring and control of practical flames", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36 (2010), issue 4, pp. 375-411.
30. T. Yi, D.A. Santavicca, "Flame Spectra of a Turbulent Liquid-Fueled Swirl-Stabilized in LDI combustor", *AIAA 2009-985*, *47th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, 2009, Orlando, Florida.
31. M. Fuchihata, M. Katsuki, Y. Mizutani, T. Ida, "Observation of the flame structures emerging at low Damköhler number fields", *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31 (2007), issue 1, pp. 1353-1359.
32. J.A. Wüning, J.G. Wüning, "Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO Formation", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol 23 (1997), pp. 81-94.
33. P.F. Li, J.C. Mi, B.Dally, F.F. Wang, L. Wang, Z.H. Liu, S. Chen, C.G. Zheng, "Progress and recent trend in MILD combustion", *Science China*, vol. 54 (2011), issue 2, pp. 255-269.
34. T.C. Lieuwen and V. Yang, "Combustion Instabilities in Gas Turbines Engines", *Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA Series*, vol. 210 (2005), p. 288.
35. P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mucke, B. Janker, "Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis," *Opt. Las. Eng.*, vol. 37 (2002), issue 2-3, pp.101-114.
36. P.F. Bernath, "Spectra of Atoms and Molecules", 2005, C7&6, pp.272-274, Oxford Univ. Pr. on Demand; 2nd edition.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

APD	Avalanche PhotoDiode
CRS	Cavity Ringdown Spectroscopy
CSD	Cross-Spectral density
dWMS	digital Wavelength Modulation Spectroscopy
ENEA	Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development
ICOS	Intracavity Optical Spectroscopy
IR	InfraRed
LBO	Lean Blow Out
LDA	Laser Doppler Anemometry
ODC	Optical Diagnostics of Combustion
PSD	Power Spectral Density
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TG	Turbine a Gas
UV	UltraViolet
VIS	Visible
WMS	Wavelength Modulation Spectroscopy