



Ricerca di Sistema elettrico

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

Salvatore Scaglione, Danilo Zola

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

Salvatore Scaglione, Danilo Zola

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 Attività ENEA

Obiettivo b: Cattura della CO<sub>2</sub> in Ossi-Combustione

Punto b.1: Sviluppo di sistemi diagnostici

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CARATTERISTICHE RICHIESTE AL SENSORE PER IL CONTROLLO DELL'OSSIGENO E IDEA PROGETTUALE.....	6
2.2 PRINCIPI FISICI ALLA BASE DEL DISPOSITIVO ALLO STUDIO .....	7
2.2.1 <i>I plasmii RF</i> .....	7
2.2.2 <i>Cenni di spettroscopia atomica e molecolare dell'ossigeno</i> .....	7
2.3 SCHEMA ED IDEA PROGETTUALE PER LO SVILUPPO DEL SENSORE.....	9
2.4 ATTIVITÀ DI SPERIMENTAZIONE PIANIFICATA .....	10
2.5 SENSORI BASATI SU TDLAS .....	11
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	<b>ERRORE. IL SEGNA LIBRO NON È DEFINITO.</b>
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	<b>ERRORE. IL SEGNA LIBRO NON È DEFINITO.</b>

## Sommario

Per la produzione di energia da fossili con sequestro dell'anidride carbonica si è dimostrata promettente l'utilizzo della tecnologia dell'ossicombustione in regime MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution). Per lo sviluppo di tale tecnologia e per la realizzazione degli impianti industriali di produzione è necessario sviluppare sistemi diagnostici per il monitoraggio ed il controllo dei processi di combustione. Le temperature e le pressioni a cui lavorano il combustore e la linea di ricircolo dei fumi di post combustione sono tali da richiedere l'uso di sensori completamente nuovi ed innovativi e non si può far ricorso ai sistemi diagnostici già largamente utilizzati negli impianti industriali tradizionali. Particolarmente critico è il caso del controllo e il monitoraggio dell'ossigeno molecolare perché i sensori attualmente utilizzati non possono operare a temperature maggiori di 700°C e a pressioni superiori ai 4 bar. La nostra ricerca si è quindi orientata allo sviluppo di sensori basati su caratteristiche completamente nuove o non ancora utilizzati nel settore della combustione. In questa relazione quindi discuteremo l'idea progettuale e i principi fisici sui quali si basano i sensori che vogliamo sviluppare per il controllo e il monitoraggio dell'ossigeno molecolare in impianti a ossicombustione.

## 1 Introduzione

L'attività di ricerca riguarda lo sviluppo di sensori per la misura della percentuale relativa e/o assoluta del contenuto d'ossigeno molecolare nei fumi di combustione prodotti in una centrale termica che brucia carbone ma nella quale è utilizzata una tecnologia innovativa che consenta il sequestro dell'anidride carbonica. L'attività di ricerca s'inserisce nell'ambito di un più ampio progetto che prevede la costruzione di un impianto pilota che utilizzi la tecnologia sviluppata da ITEA, flamless technology del gruppo Sofinter. L'impianto pilota è dimensionato per produrre 48 MW di energia termica sfruttando l'ossicombustione del carbone in un combustore che opera in regime MILD, ovvero in assenza di fronte di fiamma. Tale regime permette di ottenere un stato di reattività diffuso, omogeneo ed esteso a tutto il volume della camera di combustione. Nello specifico, nell'impianto pilota, il carbone viene miscelato con l'acqua, ridotto in poltiglia fangosa (slurry) ed inserito nel combustore nel quale fluisce l'ossigeno puro che è stato preventivamente diluito e riscaldato con parte della CO<sub>2</sub> prodotta dalla combustione stessa. Quindi tramite un circuito di ricircolo fumi, i gas di combustione sono in parte immessi nuovamente nel combustore mentre il resto dei fumi viene convogliato verso il camino [1,2]. Per la presenza di un ciclo chiuso di combustione, il controllo e il monitoraggio dei processi nel combustore deve essere molto accurato, per garantire l'efficienza, la sicurezza e la stabilità dell'impianto. La nostra attività s'inserisce quindi nell'ambito dello sviluppo ed implementazione di sensori per la misura di grandezze caratteristiche dei processi di combustione e dei fumi prodotti dagli impianti di ossi-combustione in regime MILD. Nell'impianto che si vuole realizzare è fondamentale misurare la concentrazione dell'ossigeno molecolare O<sub>2</sub> nei fumi in uscita dal combustore perché questo concorre ad ottimizzare in ingresso la miscelazione del comburente con la CO<sub>2</sub>. In questo modo si possono ottimizzare:

- le reazioni di ossicombustione del carbone,
- la produzione di scorie vetrificate ed inerti,
- la riduzione dei depositi e le ceneri all'interno della caldaia (slugging) o lungo i tubi dell'impianto (fouling).

Allo stesso tempo, la conoscenza della variazione della concentrazione di O<sub>2</sub> nei fumi in post combustione e al camino concorre alla riduzione delle emissioni di quelle specie gassose, quali ad esempio l'ossido di azoto NO<sub>x</sub> e l'anidride solforica SO<sub>3</sub>, le cui emissioni in atmosfera hanno forte impatto sull'ambiente e sono soggette a specifiche prescrizioni legislative.

Per quanto finora esposto, è necessario quindi avere un controllo del contenuto d'ossigeno lungo tutta la linea di ricircolo dei gas di combustione con sensori posizionati sia vicino all'uscita dei gas combusti dal combustore e lungo la linea di ricircolo, sia lungo la sezione dell'impianto che porta al camino.

Nell'impianto pilota, il combustore lavora a temperature superiori a 1600 °C e a pressione fino a 10 bar. Le alte temperature e le alte pressioni, così come l'assenza di azoto nella miscela del comburente, consentono di produrre energia da carbone bituminoso e di bassa qualità, con scorie vetrificate e inerti e con un abbattimento delle emissioni di NO<sub>x</sub> rispetto alle tecnologie tradizionali. L'ambiente in cui però devono operare i sensori è molto più ostile di quello degli impianti tradizionali, a causa delle alte temperature e delle alte pressioni. Per tale motivi, nella parte di impianto che opera a temperature superiori a 700 °C, non è possibile utilizzare le sonde lambda con ossido di zirconio ZrO<sub>2</sub>, largamente utilizzate da 40 anni in ambito industriale [3]. Lo scopo della nostra attività è quello di individuare e sviluppare una tecnica diagnostica innovativa e di sviluppare sensori che possono essere utilizzati in ambito industriale. La tecnologia utilizzata deve consentire una misura dinamica della concentrazione dell'ossigeno molecolare relativa alla percentuale di ossigeno in atmosfera.

Nel primo anno di attività abbiamo cercato di individuare le tecniche che ad oggi possono, almeno in principio, essere utilizzate per realizzare il sensore anche sulla base di analoghe tecnologie già utilizzate in altri ambiti industriali o utilizzate in laboratorio per la misura di specie gassose.

Abbiamo considerato sensori di tipo ottico che utilizzassero la spettroscopia per identificare l'ossigeno in quanto essi possono operare in situ in ambienti ostili, hanno velocità di risposta inferiori al secondo, possono avere sensibilità elevate fino ai ppm. Lo stesso sensore ottico può essere utilizzato

contemporaneamente non solo per monitorare l'ossigeno ma anche specie differenti che possono prodursi per ossidazione nei fumi di post combustione.

I sensori presi in considerazione sono:

- sensori ottici basati sulla spettroscopia di assorbimento[4,5],
- sensori ottici basati sulla spettroscopia di emissione indotta da plasma RF [6,7].

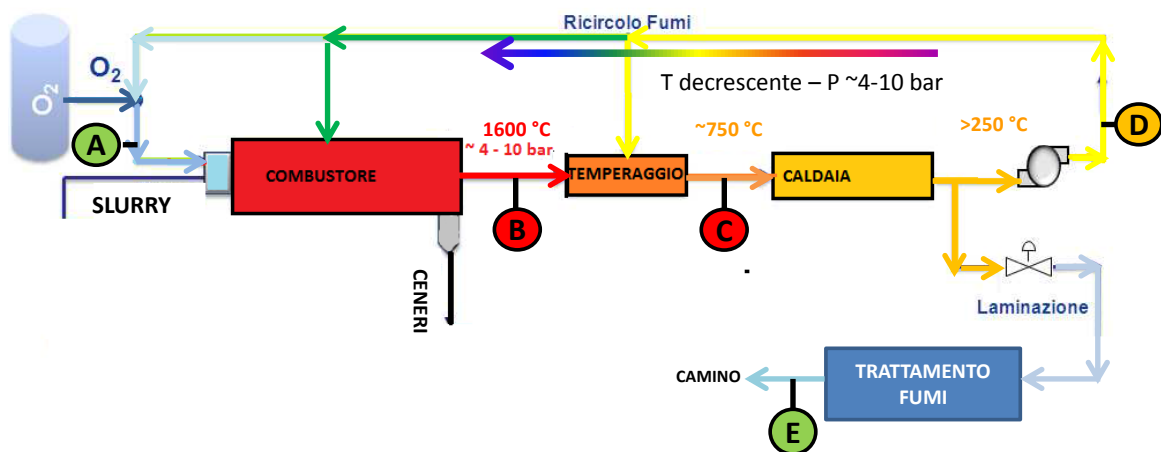
Per quanto riguarda i sensori ottici ad assorbimento si è considerato l'utilizzo della tecnologia "Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy" (TDLAS) che ha già applicazioni commerciali di tipo industriale che deve però essere adattata per tener conto delle specifiche caratteristiche dell'impianto. Questa tecnica è stata già illustrata nel rapporto tecnico stilato dai colleghi Stringola e Giulietti [8].

Per i sensori basati sulla spettroscopia di emissione indotta da plasma, ci riferiamo ad una tecnologia completamente nuova rispetto al settore della combustione, e sperimentata nell'ambito delle produzioni nel campo dell'elettronica e dei laser[6,7] e che verrà sviluppata nel proseguo del progetto dal nostro gruppo di ricerca che ha un'esperienza specifica nel settore dei plasmi RF.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Caratteristiche richieste al sensore per il controllo dell'ossigeno e idea progettuale

Per quanto descritto nell'introduzione, risulta chiaro che per il monitoraggio e il controllo della concentrazione (assoluta o relativa) dell'ossigeno molecolare nei fumi di post combustione è auspicabile che i sensori siano posizionati lungo la linea di ricircolo fumi. Nella Fig.1 è schematizzato un impianto di ossicombustione secondo la descrizione fornita nei riferimenti bibliografici [1] e [2]. I cerchi colorati con le lettere indicano i punti dell'impianto in cui potrebbero essere installati i sensori per l'ossigeno. I punti B e C risultano essere i più critici a causa delle alte temperature e delle pressioni in quel settore della linea. In D la temperatura dei fumi è circa 250 °C anche se la pressione della linea è ancora elevata. La misura della concentrazione dell'ossigeno in D serve a caratterizzare i fumi per il temperaggio e soprattutto per conoscere il gas di ricircolo in ingresso al combustore. In A e in E si potrebbero usare sensori tradizionali, in particolare in E la pressione è quella atmosferica. Diversi fattori tra cui la disponibilità di tecnologie idonee e i costi di realizzazione, influenzano la scelta sul numero di sensori e in quali sezioni dell'impianto questi possono essere installati.



**Fig.1 Schema di un impianto di ossicombustione con ricircolo fumi. Le lettere maiuscole indicano le posizioni in cui installare i sensori per il monitoraggio ed il controllo dell'ossigeno molecolare**

Secondo un ordine di priorità decrescente, per il funzionamento efficiente dell'impianto progettato per il bacino del Sulcis è necessario avere a disposizione dei sensori che possano operare:

- all'uscita dei fumi dal combustore dove la temperatura dei fumi è compresa tra 1200°-1600°C e la pressione è tra 4-10 bar (punto B in fig. 1)

- all'uscita della linea di temperaggio (punto C) dove i fumi in ingresso provenienti dal combustore vengono miscelati con altri provenienti dalla linea di ricircolo corto per abbattere a 750°C la temperatura dei fumi
- all'uscita dal turbo espansore (non indicato in figura 1)
- all'uscita dei fumi dalla caldaia (punto D)

E' chiaro quindi che il successo del progetto dipenderà anche dalla capacità di progettare e realizzare un sensore innovativo per il monitoraggio dell'ossigeno basato sull'emissione ottica di un plasma indotto da una scarica a radiofrequenza (RF) che è proprio l'oggetto della nostra attività di ricerca.

## 2.2 Principi fisici alla base del dispositivo allo studio

### 2.2.1 I plasmi RF

Il plasma è un gas ionizzato costituito da elettroni, ioni e specie neutre le quali possono trovarsi sia nello stato fondamentale che nello stato eccitato. Spesso il plasma è identificato come quarto stato della materia per distinguerlo dallo stato gassoso in cui vi sono solamente atomi e molecole allo stato neutro. Le cariche elettriche libere nel plasma favoriscono diverse reazioni di dissociazione e ricombinazione delle specie chimiche presenti nel gas e alcune di queste avvengono con emissione di luce. Tutte le reazioni che avvengono nel plasma possono essere utilizzate per determinare la concentrazione relativa delle specie presenti nel plasma visto che la emissione di luce ad una determinata lunghezza d'onda è caratteristica della specie chimica.

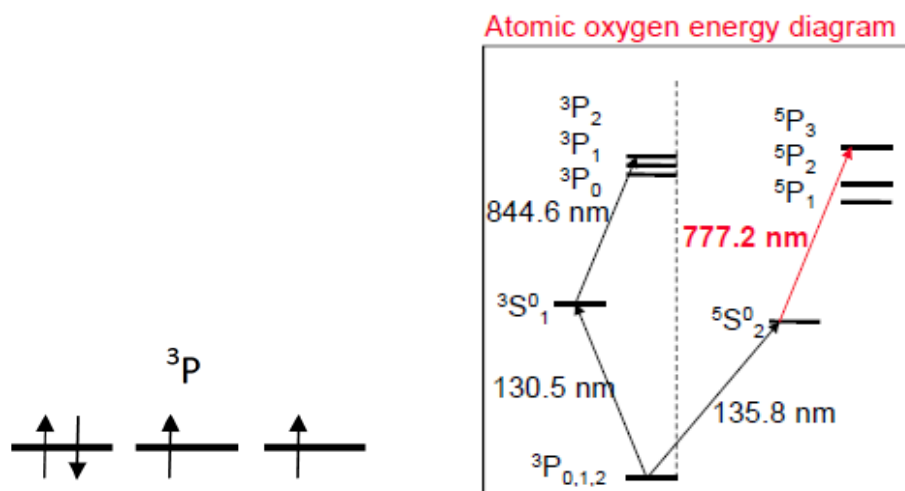
La fisica dei plasmi comprende un enorme campo che va dalla fisica dei materiali all'astrofisica e alla fisica nucleare. Applicazioni industriali dei plasmi si ritrovano nel campo dell'industria automobilistica, nell'industria chimica, elettronica e farmaceutica. I plasmi possono essere utilizzati direttamente nella fase di combustione per evitare ad esempio, che nei termovalorizzatori si formino diossine.

Poiché la sorgente RF trasferisce energia al plasma, le specie presenti non sono mai all'equilibrio termodinamico e continui processi di eccitazione e diseccitazione si verificano al suo interno con emissione di radiazione luminosa. Parte dello spettro emesso va dall'ultravioletto (UV) fino al vicino infrarosso (NIR) è quindi acquisibile con spettrometri compatti ed economici.

Nei dispositivi a plasma RF che operano tipicamente a 13.56 MHz solo gli elettroni possono seguire la variazione temporale del campo elettrico, mentre gli ioni positivi sono praticamente immobili. Nel plasma avvengono moltissime reazioni a causa degli urti tra gli elettroni e le specie atomiche e molecolari presenti. Sia negli atomi che nelle molecole avvengono reazioni di eccitazione, ionizzazione e dissociazione. Un elettrone che ha un'energia maggiore dell'energia di ionizzazione dell'atomo può con uguale probabilità ionizzare l'atomo o produrre uno stato eccitato. Nel caso l'atomo passi in uno stato eccitato, questo potrà emettere luce per ritornare allo stato fondamentale. Nel caso di interazione tra gli elettroni e le molecole, anche in questo caso si può avere eccitazione o ionizzazione della molecola. La diseccitazione della molecola porterà alla sua dissociazione in specie atomiche e radicali e più raramente alla sola emissione della luce. Tuttavia, alcuni stati molecolari eccitati sono metastabili. Generalmente, i processi di diseccitazione avvengono su tempi dell'ordine di  $10^{-9}$  secondi. Negli stati metastabili le transizioni allo stato fondamentale o a più bassa energia è altamente improbabile. Questo permette la sopravvivenza della molecola nello stato eccitato per secondi e oltre prima di diseccitarsi o dar luogo ad altre reazioni.

### 2.2.2 Cenni di spettroscopia atomica e molecolare dell'ossigeno

Le emissioni di luce nel plasma sono determinate dalla diseccitazione delle specie presenti. Daremo qualche cenno quando consideriamo l'ossigeno atomico e l'ossigeno molecolare nel plasma. Lo stato fondamentale dell'ossigeno atomico è caratterizzato dalla configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^4$  (mostrata in figura 2), in cui però due elettroni dell'orbitale p sono spaiati e hanno gli spin paralleli ( $^3P$  in notazione spettroscopica). Come mostrato schematicamente in figura 2, la diseccitazione dagli stati (scritti secondo la notazione spettroscopica)  $3s \ ^3S_1$  e  $3s \ ^5S_2 \rightarrow 2p \ ^3P$  dà origine all'emissione nell'ultravioletto a 130.5 nm e 135.8 nm difficile da rilevare con spettrometri commerciali. Invece la diseccitazione dagli stati  $3p \ ^3P_2 \rightarrow 3s \ ^3S_1$  dà origine all'emissione a 844.6nm, mentre la transizione  $3p^5P_3 \rightarrow 3s^5S_2$  dà origine alla riga spettroscopica a 777.2 nm; entrambe le righe spettrali si trovano nel vicino infrarosso (NIR).

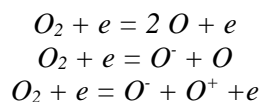


**Fig 2 Configurazione elettronica dell'ossigeno atomico nello stato fondamentale (a sinistra) e schema dei livelli energetici che danno luogo alle righe spettrali (777.2 nm e 844.6 nm) nell'ossigeno atomico (a destra).**

Se nel plasma un elettrone ha un urto con un atomo neutro di ossigeno questo può essere ionizzato oppure passare allo stato eccitato. In formule, le reazioni sono:



L'ossigeno atomico si forma nel plasma grazie alle reazioni degli elettroni con l'ossigeno molecolare tra cui citiamo le reazioni di dissociazione



L'O\* si diseccita emettendo luce la cui lunghezza d'onda è data dalla formula di Plank:

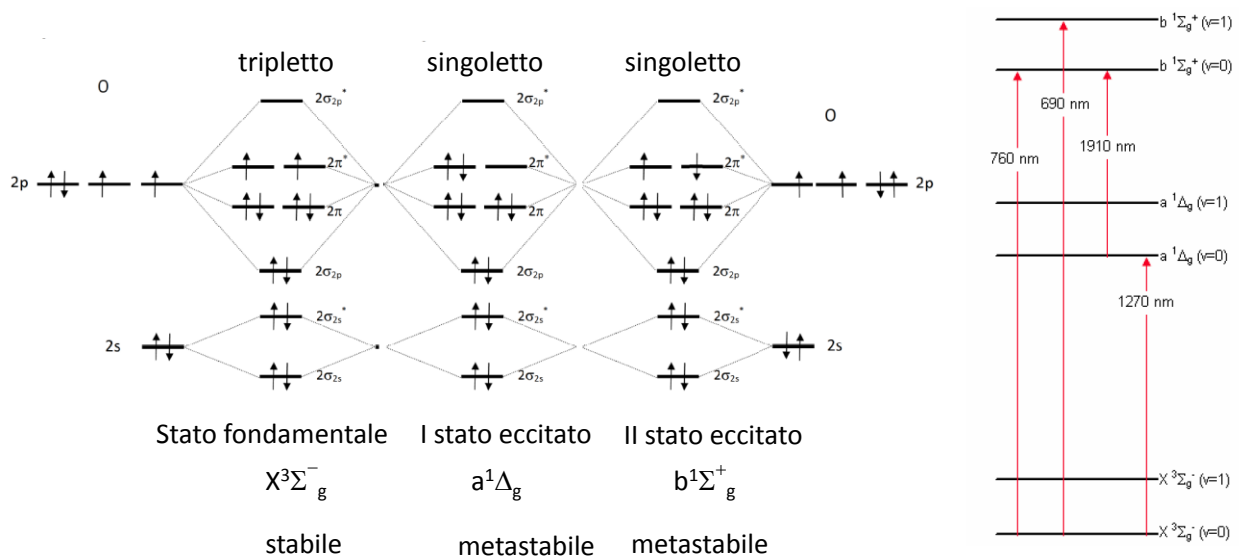
$$h\nu = hc/\lambda = E^* - E_0$$

dove E\* è l'energia dello stato eccitato ed E<sub>0</sub> è l'energia dello stato fondamentale, h è la costante di Plank, c la velocità della luce, ν è la frequenza mentre λ = c/ν è la lunghezza d'onda del fotone emesso.

Nel caso dell'ossigeno atomico eccitato si osservano facilmente le righe a 777.2 nm e 844.6 nm le quali sono intense e rivelabili con spettrometri commerciali a basso costo basati su reticoli di diffrazione e ccd.

Lo stato fondamentale dell'ossigeno molecolare e i suoi stati eccitati sono più difficili da descrivere. Ai livelli energetici molecolari contribuiscono non solo gli stati elettronici degli atomi ma anche i livelli energetici vibrazionali e rotazionali della molecola. In particolare il singolo livello energetico molecolare è suddiviso in una molteplicità di livelli che distinguono i diversi livelli vibrazionali della molecola. A sua volta, ciascun livello vibrazionale è suddiviso in una molteplicità di livelli a cui sono associati ai diversi livelli rotazionali della molecola. Semplificando lo schema e guardando la figura 3, si può dire che lo stato fondamentale dell'ossigeno molecolare si trova nello stato fondamentale con due elettroni spaiati con spin parallelo (stato di tripletto) negli orbitali 2π\*. Questo stato è indicato in notazione spettroscopica con <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>. Lo stato fondamentale vibrazionale è dato dallo stato indicato con v = 0, mentre gli stati eccitati vibrazionali sono indicati con v=1,2,3... . Ciascun stato vibrazionale è poi suddiviso in stati rotazionali che qui non considereremo. Ogni transizione tra i diversi stati energetici che hanno diverso stato rotovibrazionale darà luogo ad una riga spettroscopica. Nella pratica si osserverà con spettrometri a bassa risoluzione una emissione singola centrata ad una certa lunghezza d'onda e rappresentativa di una banda di livelli rotovibrazionali.





**Fig. 3 Stato fondamentale e stati eccitati dell'ossigeno molecolare (a sinistra), Schema dei livelli energetici e vibrazionali e relative transizioni ottiche d'interesse per il sensore.**

I primi due stati eccitati dei livelli molecolari sono caratterizzati dal fatto che gli spin degli elettroni sono antiparalleli. Nel primo stato eccitato indicato in notazione spettroscopica  $a^1\Delta_g$  gli elettroni sono accoppiati in un singolo orbitale molecolare  $2\pi^*$ , mentre nel secondo livello eccitato  $b^1\Sigma_g^+$  gli elettroni sono spaiati sui due orbitali degeneri  $2\pi^*$ . Le transizioni in assorbimento o in emissione tra i vari livelli eccitati danno origine alle righe rilevate alle lunghezze d'onda indicate in figure 3. In particolare la transizione tra i livelli  $^3X\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+(v=0)$  da luogo alla riga a 760.5 nm mentre la transizione  $^3X\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g(v=0)$  da luogo alla riga a ~1270 nm. Una molteplicità di altre righe più o meno intense possono essere rivelate perché associate ad altre transizioni rotovibrazionali ma le due menzionate sono quelle su cui ci soffermeremo. In un sistema di molecole di ossigeno isolato la transizione dallo stato fondamentale ai primi due stati eccitati è proibito dalle regole di selezione di dipolo e di spin. Nei gas reali la presenza di altre specie e soprattutto l'interazione tra le diverse molecole rendono possibili queste transizioni che sono quindi osservabili sia in assorbimento che in emissione. In emissione indotta da plasma vi è il contributo degli urti con gli elettroni nel plasma con le molecole dell'ossigeno e quindi queste transizioni possono essere più intense di quelle osservate in assorbimento. Inoltre gli stati eccitati  $a^1\Delta_g$  e  $b^1\Sigma_g^+$  nei gas reali sono metastabili ma con tempi di decadimento molto inferiori da quelli stimati teoricamente che sono nell'ordine di decine di secondi. In sistemi reali  $a^1\Delta_g$  decade nello stato fondamentale in tempi dell'ordine dei millisecondi mentre  $b^1\Sigma_g^+$  decade nell'ordine dei microsecondi[9]. Comunque questi tempi di decadimento sono enormi se confrontati con il tempo medio di diseccitazione di un atomo che è pari a  $10^{-9}$  s.

### 2.3 Schema ed idea progettuale per lo sviluppo del sensore

Basandoci sulla spettroscopia ad emissione vogliamo sviluppare un sensore per il controllo dell'ossigeno nei fumi prodotti nella combustione MILD che può essere interfacciato alla linea di ricircolo dei fumi (vedi figura 2). Il plasma nel sensore in oggetto viene generato attraverso una sorgente a radiofrequenza con potenze dell'ordine delle centinaia di Watt facendo fluire un gas in una camera che è mantenuta nell'intervallo di pressione nell'ordine dei 1 mbar - 100 mbar. La camera a vuoto ha dimensioni molto ridotte, tipicamente è un tubo di 10 cm di diametro e 50 cm di altezza.

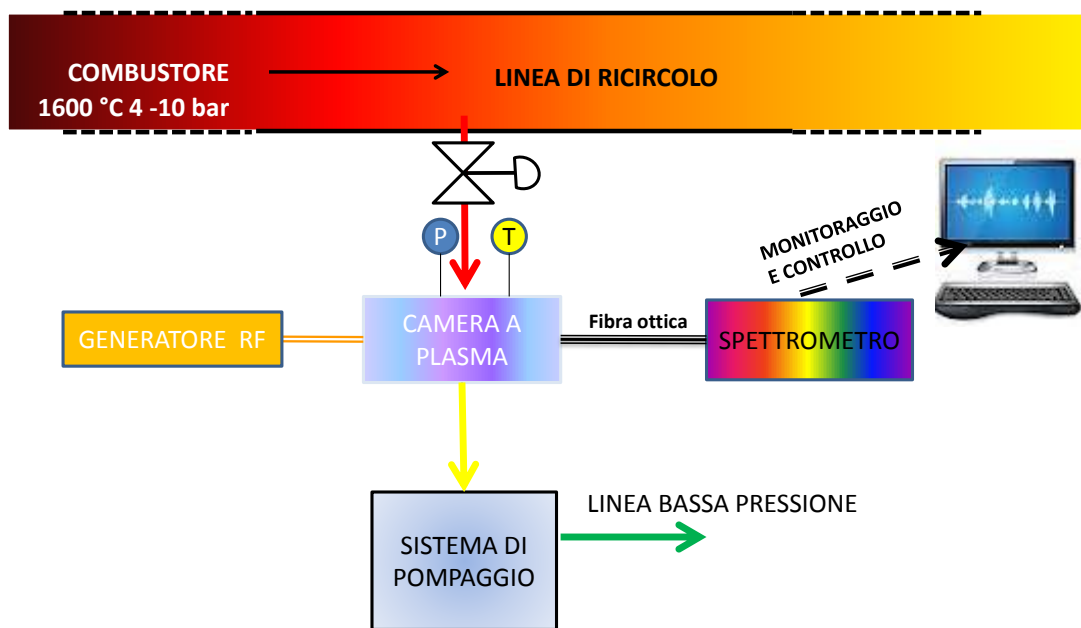


Fig. 4 Idea progettuale per il nuovo sensore per l'ossigeno.

Deviando in modo controllato parte del gas lungo la linea di ricircolo dei fumi e a partire dall'uscita del combustore è possibile flussarlo nella camera in cui viene acceso il plasma. Le condizioni di pressioni e temperatura sono tali da favorire l'emissione delle righe appartenenti all'ossigeno atomico 777.2 nm e 844.6 nm. Queste righe vengono acquisite insieme a quella relativa alla banda dello stato eccitato dell'ossigeno molecolare a 762 nm, meno intensa delle due precedenti. A parità di condizioni di pressione e temperatura l'intensità delle righe aumenterà in proporzione alla concentrazione dell'ossigeno molecolare in ingresso alla camera fornendo così una misura relativa. Si può utilizzare una camera gemella in cui viene fatto fluire ossigeno puro con concentrazione nota per utilizzarla come riferimento oppure potrà essere utilizzato un gas inerte di concentrazione nota come tracciante all'interno della camera in cui entrano i fumi (configurazione a camera singola). Il sensore è collegato al sistema di monitoraggio e controllo dell'impianto.

Il valore della pressione della camera viene scelto in modo da rendere più efficienti i processi di eccitazione che coinvolgono l'ossigeno molecolare. Idealmente si vorrebbero avere solamente i fenomeni di diffusione elastica tra ossigeno molecolare ed elettroni tali da eccitare  $O_2$  nello stato  $b^1\Sigma_g^+$  e quelli che portano alla dissociazione di  $O_2$  in ossigeno atomico. Queste reazioni sono favorite aumentando la pressione di esercizio della camera in quanto una diminuzione del cammino libero medio degli elettroni nel plasma rende meno probabili le reazioni di ionizzazione rispetto a quelle di eccitazione. La radiazione emessa viene raccolta da una fibra ottica che può essere affacciata direttamente nella camera a vuoto. Attraverso uno spettrometro compatto con risoluzione di circa 0.05 nm si acquisiscono le righe di emissione dell'ossigeno molecolare (banda a 762 nm circa) ed il tripletto dell'ossigeno atomico 777.2 nm. Mediante un modello di analisi appositamente progettato, sarà possibile effettuare il monitoraggio dinamico della variazione relativa della concentrazione dell'ossigeno nei fumi. Nella camera verranno inseriti dei sensori di temperatura e di pressione in quanto l'intensità del segnale acquisito dipende da queste due grandezze.

#### 2.4 Attività di sperimentazione pianificata

Nel prossimo anno si intende avviare un'intensa attività di laboratorio per dimostrare la fattibilità della tecnica su cui si baserà il sensore. Sarà avviata anche la fase di realizzazione di un prototipo su scala di laboratorio per effettuare dei test su impianti di combustione pilota operanti in regime di ossicombustione MILD quali ad esempio l'impianto pilota ITEA di Gioia del Colle.

Mediante una miscela controllata di gas tecnici, verrà simulato nella camera il plasma con le specie gassose presenti nei fumi. Lo studio dello spettro di emissione al variare della concentrazione relativa dell'ossigeno

permetterà di individuare i parametri necessari ad avere un rapporto segnale/rumore significativamente elevato. In questa fase verrà anche sviluppato un modello di analisi in grado di definire la “finger print” dell’ossigeno presente nei fumi proveniente dalla camera di combustione. (vedi Fig. 5).

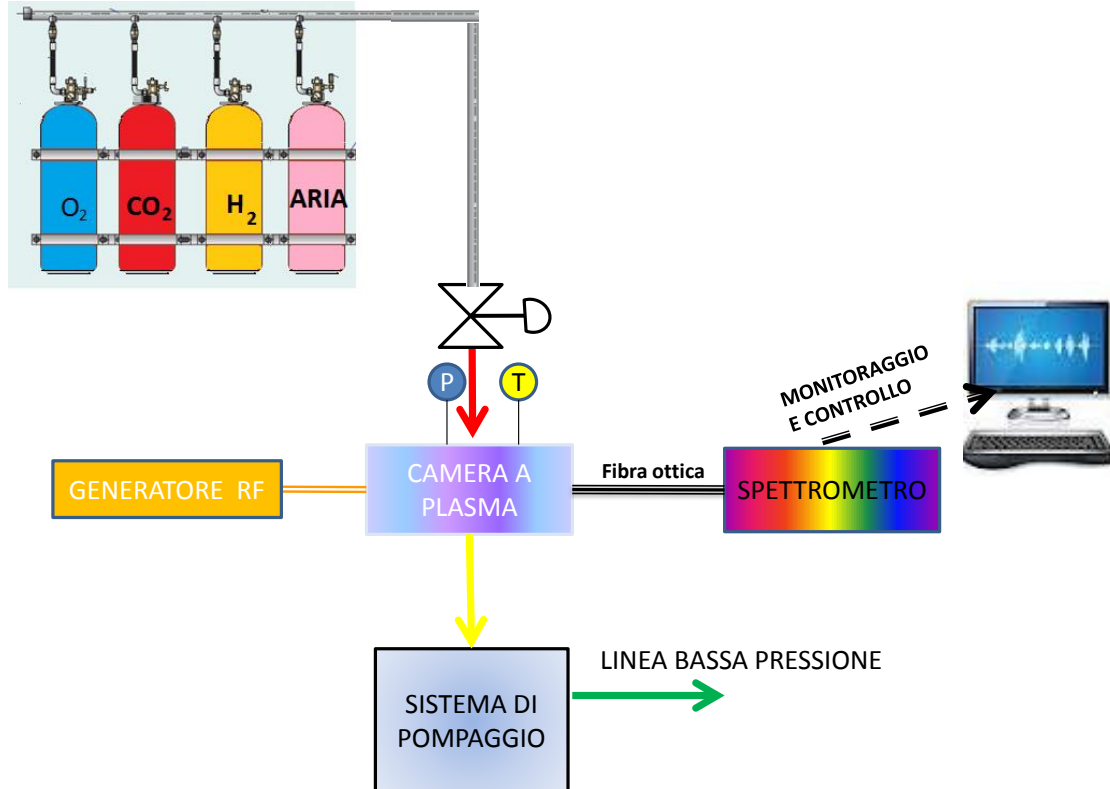


Fig. 5 Schema dell’apparato sperimentale per i test di laboratorio.

### 2.5 Sensori basati su TDLAS

La tecnica basata sulla spettroscopia ad assorbimento della radiazione laser (TDLAS, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) verrà considerata in alternativa allo sviluppo del sensore basato sulla spettroscopia ad emissione. LA TDLAS con la sua variante *digital Wavelength Modulation Spectroscopy* (dWms) è utilizzata in ambienti ostili caratterizzati da alte pressioni (15 bar), alte temperature (2000 °C) e presenza di particolato. E’ stata utilizzata in centrali termiche a carbone per monitorare la temperatura del combustore (mediante analisi dell’assorbimento dell’H<sub>2</sub>O) e per analisi delle specie quali CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O. A nostra conoscenza non è utilizzata in questi impianti per il monitoraggio dell’ossigeno molecolare. Riteniamo che la presenza di particolato attenui molto il segnale del laser ed inoltre il cammino ottico del laser all’interno del gas sia così breve che non sia assorbita una quantità sufficiente di radiazione da essere rivelata. E’ necessario quindi studiare una configurazione in cui ad esempio, attraverso multiple riflessioni del raggio laser, il cammino ottico all’interno dei fumi sia tale che una quantità rivelabile di radiazione laser venga assorbita dalle molecole di O<sub>2</sub>. Tutto ciò dimostra però, che anche per questa tecnica è necessaria un’attività di ricerca e non è attualmente a disposizione una tecnologia “robusta”.

## 3 Conclusioni

Così come descritto nel rapporto tecnico dei colleghi Giulietti e Stringola [8] non esistono tecnologie “robuste” per il monitoraggio dell’ossigeno molecolare nei fumi di post combustione in punti dell’impianto che operano a temperature e pressioni particolarmente elevate. In questo primo anno, le nostre attività sono state dedicate alla individuazione di tecnologie innovative che potessero essere applicate allo sviluppo di un sensore ad hoc per l’ossigeno che fosse compatto, economico ed utilizzabile in ambito industriale. L’ambiente particolarmente ostile in cui si deve effettuare la misura della concentrazione assoluta e/o relativa dei gas impone, a nostro avviso, l’utilizzo di tecniche diagnostiche di tipo spettroscopico. Sono state

individuare due tecniche, una basata sulla spettroscopia di assorbimento, l'altra su quella di emissione. La TDALS ha avuto negli ultimi anni un forte sviluppo e come scritto, necessità di uno sviluppo ad hoc per essere applicata all'impianto che si vuole realizzare. In particolare si deve considerare lo sviluppo di una cavità ottica in cui il cammino percorso dal laser all'interno del gas di combustione sia sufficientemente lungo da aumentare la frazione di energia assorbita dalle molecole di O<sub>2</sub>.

Abbiamo inoltre individuato una soluzione tecnica nuova basata sulla spettroscopia ad emissione indotta da plasma RF. Gli elettroni generati nel gas dal campo elettromagnetico RF, eccitano le molecole presenti nel gas che emettono la radiazione da rivelare. Variando l'energia del campo RF e la pressione del gas all'interno del sensore ( un tubo di qualche dm<sup>3</sup>) è possibile avere un segnale sufficiente ad essere rivelato da uno spettrometro dai costi contenuti. I segnali rivelati a 762 nm e 777.2nm e 844.6 nm marcano la presenza dell'ossigeno all'interno del gas. Allo stato attuale, la tecnologia non può dirsi robusta e nel prossimo anno verranno avviati una serie di test per verificare l'applicazione di questa tecnica ad un uso più propriamente industriale.

## 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. N. Docquier, S. Candel, "Combustion Control and Sensors: a Review", Progress in Energy and Combustion Science, vol. 28, 2002, pp. 107-150.
4. M. Kroll, J.A. McClintock, O. Ollinger, "Measurement of gaseous oxygen using diode laser spectroscopy" Applied Physics Letters, vol. 51 (1987), pp. 1465-1467.
5. 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.
6. Uroš Cvelbar, Nikša Krstulović Slobodan Milošević Miran Mozetič, "inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy" Vacuum 82 (2008) 224-227
7. V Milosavljević, R. Faulkner and M. B. Hopkins "Real time sensor for monitoring oxygen in radio frequency plasma applications" Optics Express 15 (2007) 13913
8. E Giulietti, C. Stringola "Studio di sistemi diagnostici per il monitoraggio della combustione MILD di carbone in ossigeno, Ricerca di Sistema elettrico PAR2013 (2014)
9. Steffen Jockusch, Nicholas J. Turro, Elizabeth K. Thompson, Martin Gouterman, James B. Callis and Gamal E. Khalil, "Singlet molecular oxygen by direct excitation", Photochem. Photobiol. Sci., 7 (2008) 235-239

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

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