

Diagnostica della Combustione

Raffaele Ragucci

Istituto di Ricerche sulla Combustione - CNR



Diagnostica?

- Tecniche di diagnostica della combustione possono riguardare:
 - Processi
 - controllo
 - emissioni



Parte I

Diagnostica e Combustione



Diagnostica?

- Il ruolo delle tecniche diagnostiche ha differente valenza se consideriamo:
 - Le applicazioni industriali
 - la ricerca e lo sviluppo



Diagnostica?

	ricerca	industria
processi		
controllo		
emissioni		



Diagnostica?

- Per la ricerca:
 - Avanzamento delle conoscenze di base sui processi elementari della combustione.
 - Ottimizzazione di tecnologie esistenti
 - Ideazione e messa a punto di nuove modalità di processo e tecnologie
 - Verifica sperimentale di modelli numerici



Diagnostica?

- Per le applicazioni industriali:
 - Monitoraggio di impianti:
 - Inquinanti
 - Controllo
 - Malfunzionamenti



Misurabili

- un sistema è caratterizzato da un insieme di variabili di stato che sono generalmente funzione della posizione e del tempo in un dominio di interesse:

$$S_i = S_i(x, y, z, t) \quad i = 1..N, S_i \in \mathbb{R}^4$$

- In un sistema di combustione questi misurabili sono associati a grandezze termodinamiche, campi di moto, fasi condensate, specie chimiche, etc.



Idealità e Realtà

- Idealmente un sistema di combustione è completamente caratterizzato se è noto l'insieme delle S_i in tutto il volume di interesse per lo svolgimento del processo di combustione.
- Nella pratica sperimentale è possibile conoscere solo un campione discreto di ogni misurabile in un intervallo di tempo definito e con una precisione finita.



Campionamento

- Nella pratica sperimentale è realizzabile un numero di misure finito in un insieme discreto di punti P_i .
- Si parla allora di “campionamento” della variabile.
- Il campionamento introduce la nozione di risoluzione spaziale della misura.
- Il campionamento può essere uniforme o meno:
- In prima approssimazione si può assumere come risoluzione la massima distanza tra due punti di misura o, più frequentemente, il suo inverso.



Campionamento

- In accordo con il teorema del campionamento di Shannon, la risoluzione spaziale della misura limita la dimensione minima delle variazioni spaziali delle variabili oggetto della misura.
- In particolare la minima struttura caratterizzabile ha dimensioni almeno doppie rispetto alla risoluzione spaziale della misura.
- questa limitazione è particolarmente sensibile nel caso dei processi di combustione in quanto essi sono, tranne casi particolari, caratterizzati da variazioni spaziali molto rapide. (ad esempio un fronte di fiamma, o le strutture fini della turbolenza)



Campionamento

- La finitezza del campione di misure realizzabili limita anche il dominio nel quale la misura è disponibile (a volte anche ad un solo punto).
- La significatività della misura è estremamente dipendente dalla scelta del dominio nel quale la misura viene realizzata.



Campionamento temporale

- Anche per quanto riguarda la dipendenza temporale delle S_i si introduce il concetto di risoluzione spaziale della misura.
- In tal caso è uso comune riferirsi all'inverso del tempo interposto tra due misure, ovvero alla frequenza del campionamento.
- La frequenza del campionamento fissa la massima frequenza misurabile nel sistema in maniera analoga a quanto avviene nel caso della risoluzione temporale.



Campionamento

- L'estensione dell'osservazione fissa altresì la minima frequenza (spaziale o temporale) osservabile.
- In definitiva il campionamento corrisponde alla limitazione della minima e della massima frequenza (spaziale e temporale) di variazione delle variabili del processo osservabile.



Quantizzazione

- Ogni misura delle S_i è limitata ad una precisione massima.
- Tale limitazione avviene in ragione della limitata risoluzione del sistema di misura, della presenza di rumore e della scelta della rappresentazione numerica dei dati.



Cosa si misura

- Variabili che caratterizzano lo stato locale (o globale) del sistema (ad esempio temperatura e pressione).
- Concentrazioni di specie chimiche rilevanti ai fini del processo.
- Campi di moto
- Fasi condensate



Come si misura

- Prelievo ed analisi chimica.
- Misure ottiche.
- Misure delle variabili di processo con sensori e trasduttori.



Come si misura

- Prelievo ed analisi chimica.
- Misure ottiche.
- Misure delle variabili di processo con sensori e trasduttori.



Prelievo ed analisi chimica

- Le misure chimiche sono caratterizzate da un'elevata capacità di determinare concentrazioni (in maniera quantitativa) di diverse specie chimiche ma soffrono, in genere di:
 - Limitata risoluzione spaziale e temporale.
 - Significativa interferenza con il sistema oggetto della misura.
 - Non si adattano bene (ad esclusione di alcuni casi) alla realizzazione di sistemi di monitoraggio e controllo funzionanti in real-time.



Misure ottiche

- Le tecniche di diagnostica ottica sono (sempre più con il procedere dell'avanzamento tecnologico) caratterizzate da un'elevata risoluzione spaziale e temporale.
- Sono poco intrusive.
- Sono, in generale, poco “specifiche”, ovvero in grado di individuare quantitativamente le concentrazioni locali delle specie chimiche.



trasduttori e misure

- Tutte le misure sono eseguite per mezzo di trasduttori.
- Un trasduttore è un oggetto che trasforma una grandezza fisica in una grandezza analoga.
- Un trasduttore è, ad esempio, un sensore ottico.
- Il trasduttore introduce una distorsione della misura che è necessario tenere in conto.
- La scelta del sistema di trasduzione è un elemento essenziale del processo diagnostico.



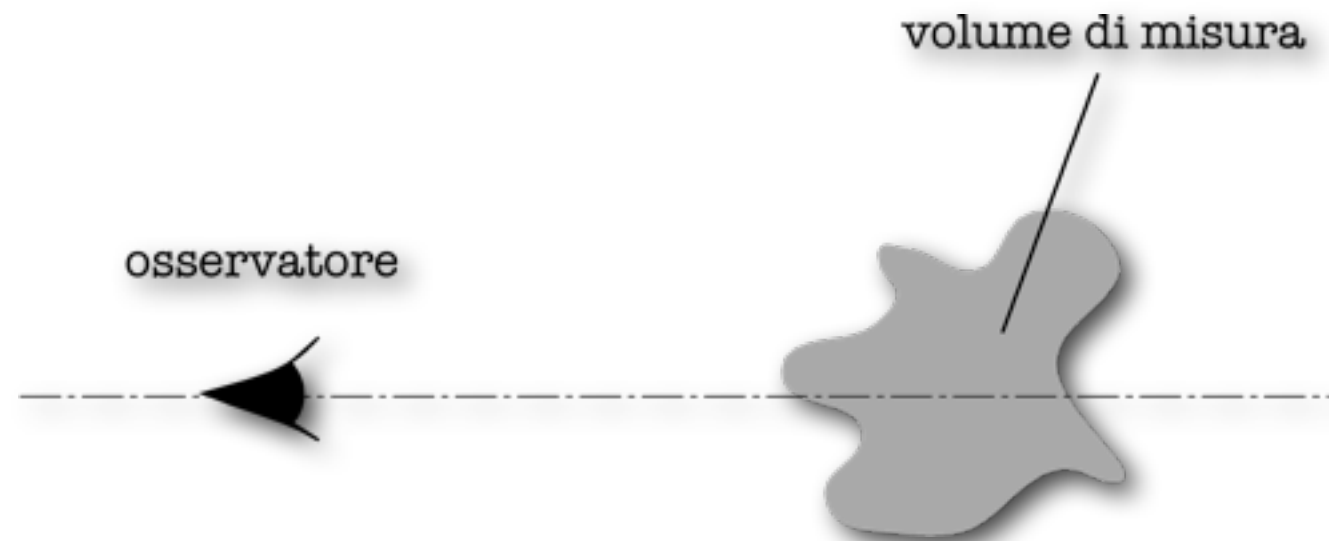
Parte II

Diagnostica Ottica



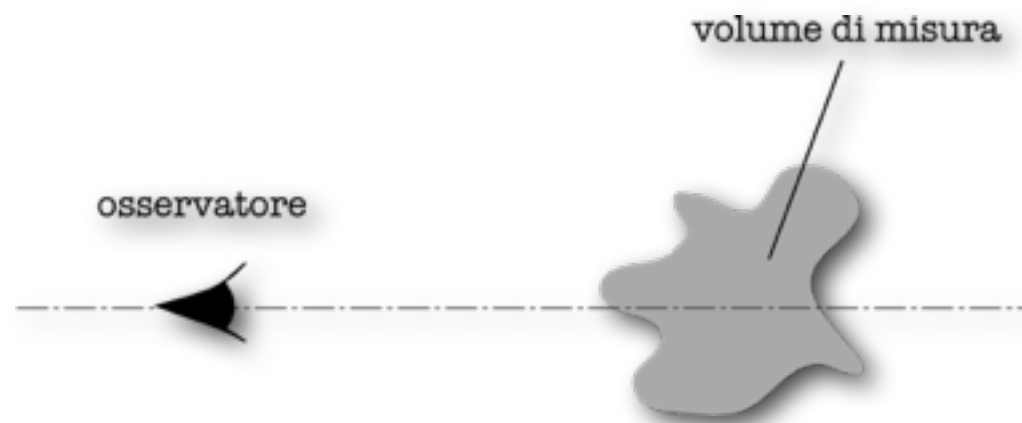
Guardare e Vedere

- Il più semplice esempio di diagnostica ottica è l'osservazione diretta o per mezzo di un sistema di ripresa delle immagini di un processo di combustione.



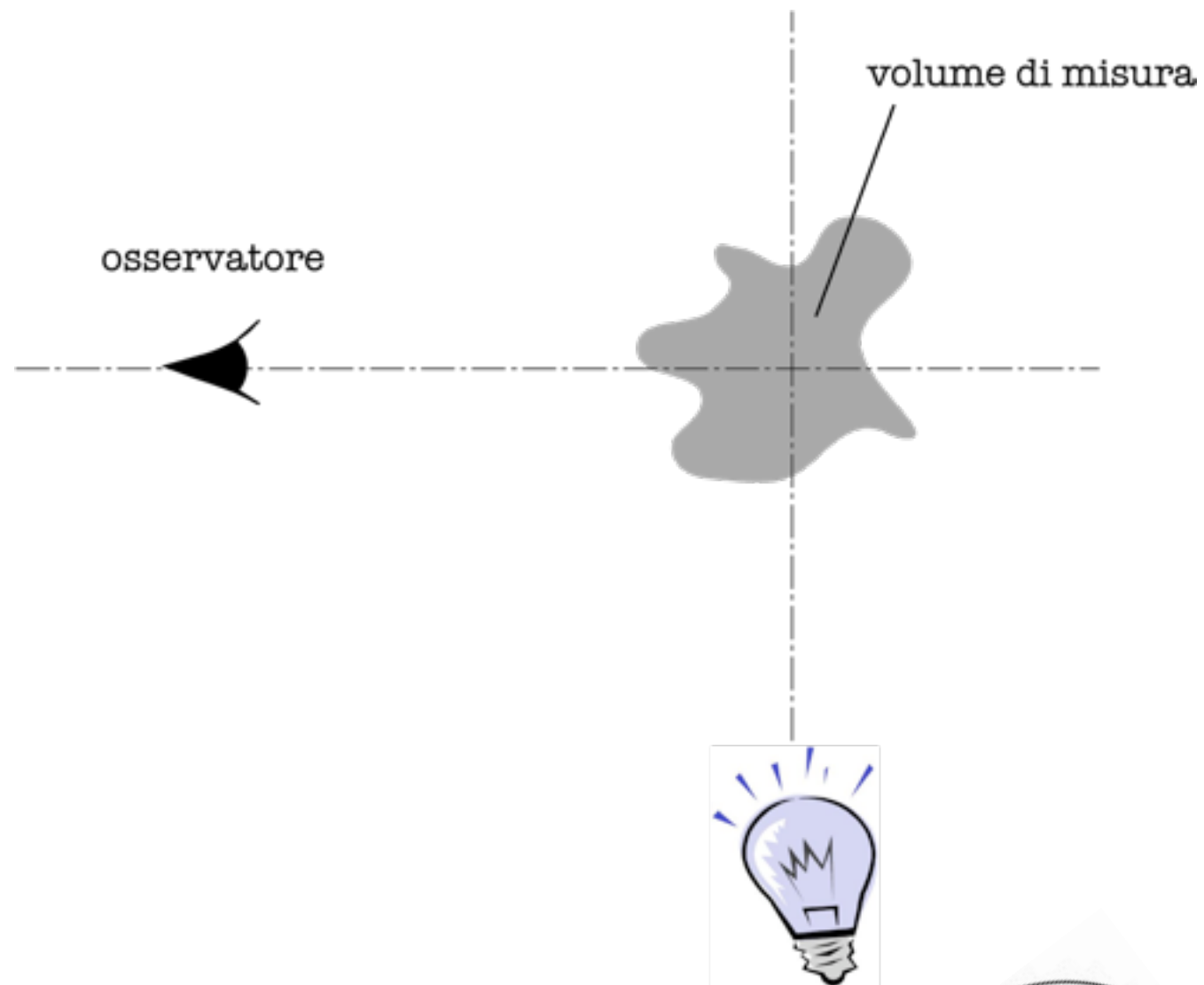
Guardare e Vedere

- Pur nella sua semplicità su questo sistema si possono fare già alcune considerazioni.
 - il campo di vista
 - la risoluzione spaziale e temporale
 - cosa vediamo?



Illuminazione

- Un ulteriore passo consiste nella introduzione di una illuminazione.
- Con la scelta selettiva del sistema di illuminazione si può modificare ciò che si vede:
 - sorgenti di luce naturale
 - sorgenti di luce a lunghezza d'onda controllata



La diffusione della luce

- Fasi condensate o gas presenti nel volume di misura possono diffondere la luce.
- L'efficienza del processo dipende dalle caratteristiche chimiche e fisiche degli oggetti diffondenti, dalla loro concentrazione e dal tipo di illuminazione prescelto

$$I_{\text{diff}} = C_{\text{diff}} I_0$$

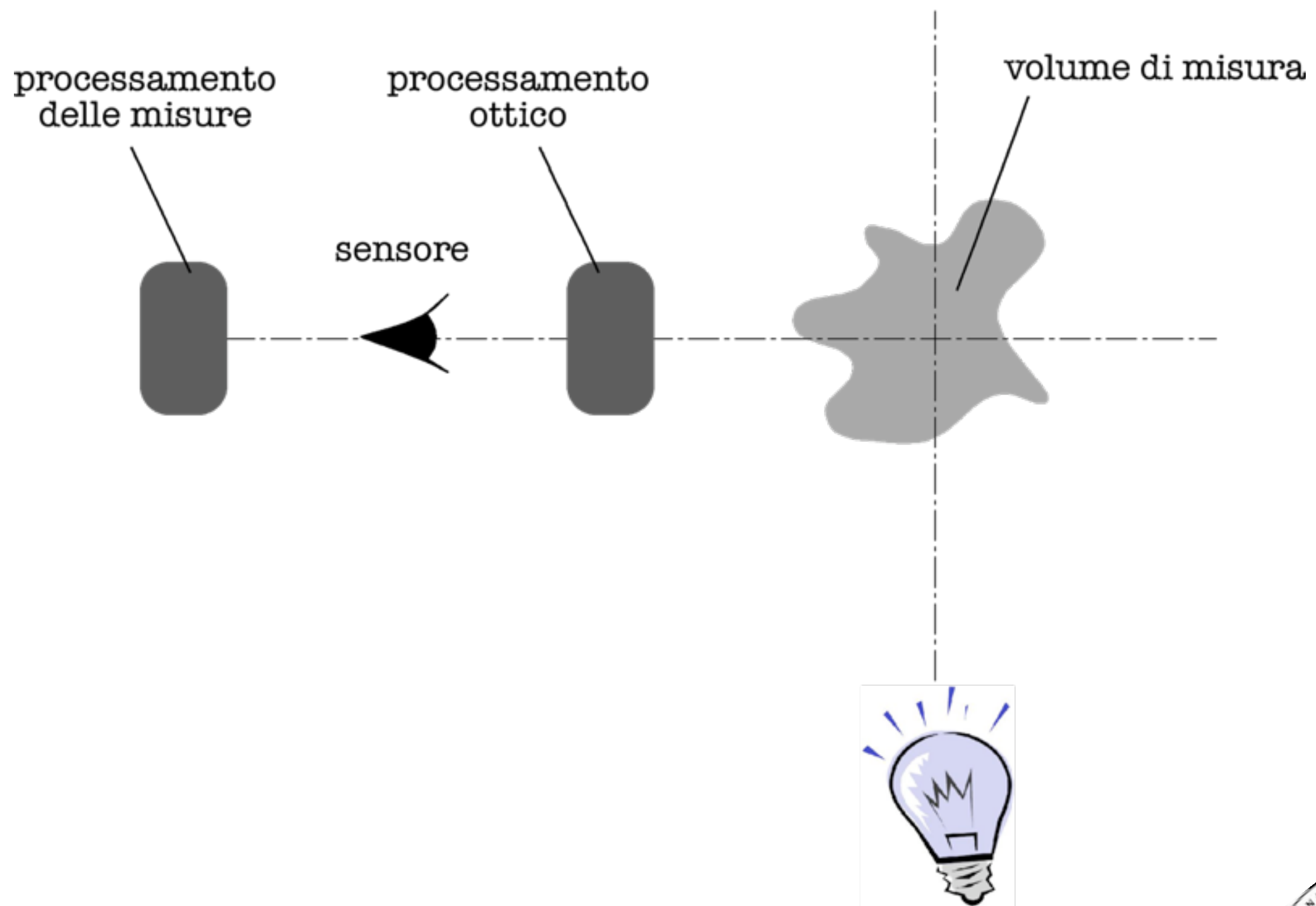
- Per potere interpretare correttamente i dati dell'osservazione è necessario disporre di un modello della diffusione della luce in funzione di questi parametri.



Assorbimento ed Estinzione

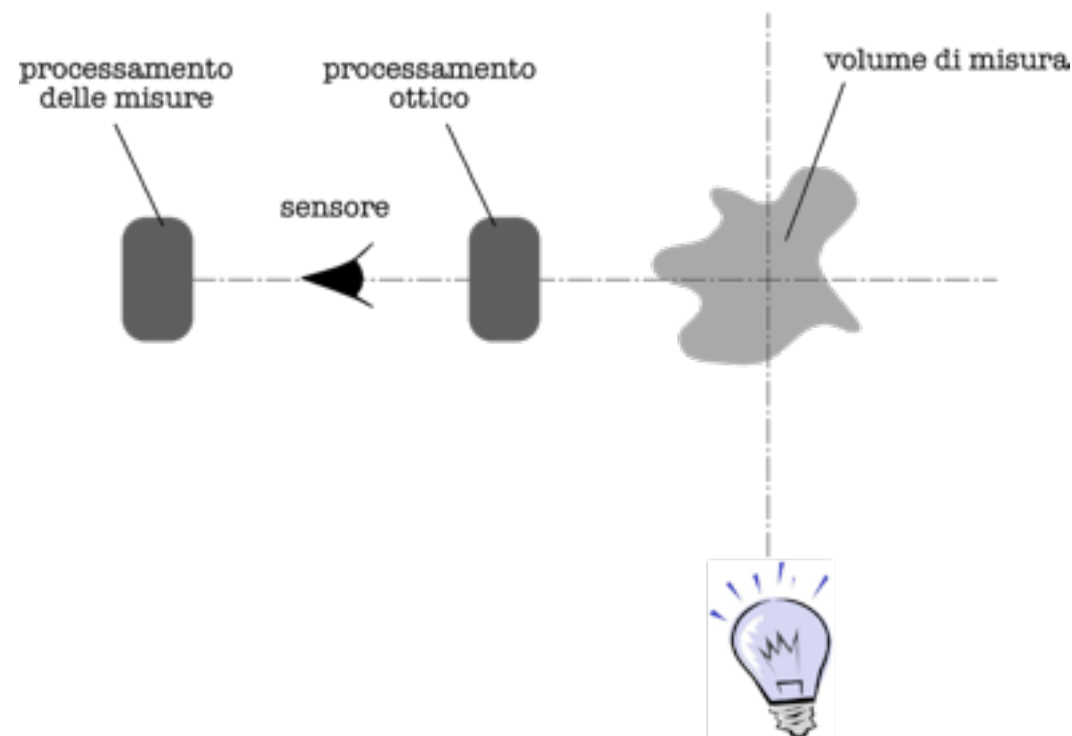
- La parte di luce che non è diffusa può essere assorbita lungo il cammino ottico (I_{abs}) oppure riemergere dal volume di misura.
- In definitiva la luce che si raccoglie è il residuo di quella incidente dopo la diffusione e l'assorbimento.
- L'efficienza di estinzione da informazioni sulla quantità di luce assorbita se si tiene in conto anche la luce diffusa.





Elementi di un sistema di diagnostica ottica

- Sistema di illuminazione
- Sensore di raccolta
- Sistema di processamento dei segnali ottici
- Modelli e sistemi di processamento dei dati della misura



Sistema di illuminazione

- Sistemi di illuminazione basati su lampade ad incandescenza o ad arco sono stati largamente utilizzati in passato (e lo sono ancora i casi particolari).
- A partire dagli anni 60 la disponibilità di sorgenti monocromatiche coerenti (Laser) ha consentito una indagine più mirata.
- La disponibilità di laser pulsati ad elevata frequenza di ripetizione e/o a brevissima durata dell'impulso apre nuovi scenari alle potenzialità della diagnostica ottica.



Sensore di raccolta

- Nel corso degli anni si è passati da sensori di tipo puntuale, basati sulle tecnologie dei tubi a vuoto, a sensori a stato solido e capaci di misure simultanee su più punti (imaging).
- La scelta degli uni o degli altri è dettata dall'esigenza di trovare il migliore compromesso tra la sensibilità e la velocità del sensore e la richiesta di risoluzione spaziale del sistema sotto esame.



Sistema di processamento dei segnali ottici

- L'uso di filtri ed altre componenti ottiche passive, che permettano di selezionare solo le lunghezze d'onda di interesse o lo stato di polarizzazione della luce desiderato, è molto comune.
- In tempi più recenti si è andata anche affermando la possibilità di utilizzare elementi ottici attivi per realizzare delle elaborazioni direttamente sul segnale luminoso con velocità e risoluzione irraggiungibili con un sistema di post-processamento.



Modelli e sistemi di processamento dei dati della misura

- Come detto, il punto focale di ogni diagnostica sta nel modello di interpretazione dei dati che si adotta.
- modello del comportamento degli elementi otticamente attivi nel volume di misura.
- tecniche di analisi di serie temporali di misure e di distribuzione spaziale di tali elementi permettono di estrarre numerose informazioni quantitative dai risultati delle misure.
- E' importante notare che sono necessarie delle conoscenze pregresse e delle assunzioni preliminari che richiedono una certa cura.



Modelli e sistemi di interpretazione delle misure ottiche

- Il punto focale di ogni diagnostica sta nel modello di interpretazione dei dati che si adotta.
- Sono necessarie delle conoscenze pregresse e delle assunzioni preliminari al fine di costruire tale modello di interpretazione.



scattering elastico ed anelastico

- Da ora in poi usiamo il termine “scattering” per indicare la “diffusione” della luce.
- Si distinguono due condizioni principali:
 - scattering elastico $\rightarrow \lambda_o = \lambda_i$
 - scattering anelastico $\rightarrow \lambda_o \neq \lambda_i$
- La variazione di lunghezza d'onda è associata ad un assorbimento o cessione di energia.



scattering elastico

- Nel caso dello scattering elastico è possibile individuare due categorie in base alle dimensioni degli elementi diffondenti.
- A tal scopo si introduce il parametro adimensionale di taglia:

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$$



scattering elastico

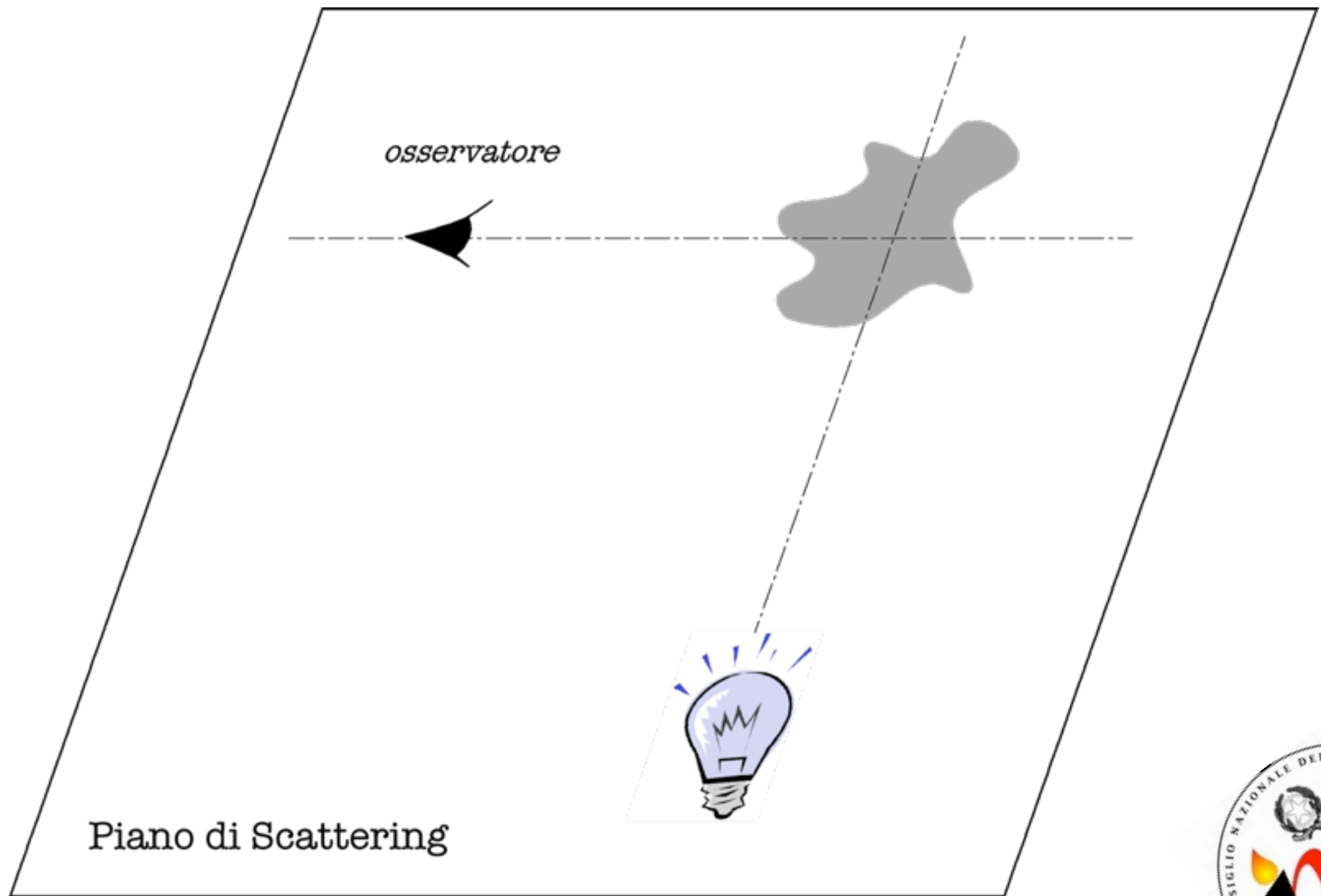
$\alpha \ll \lambda$ scattering di Rayleigh

$\alpha \sim \lambda$ scattering di Mie

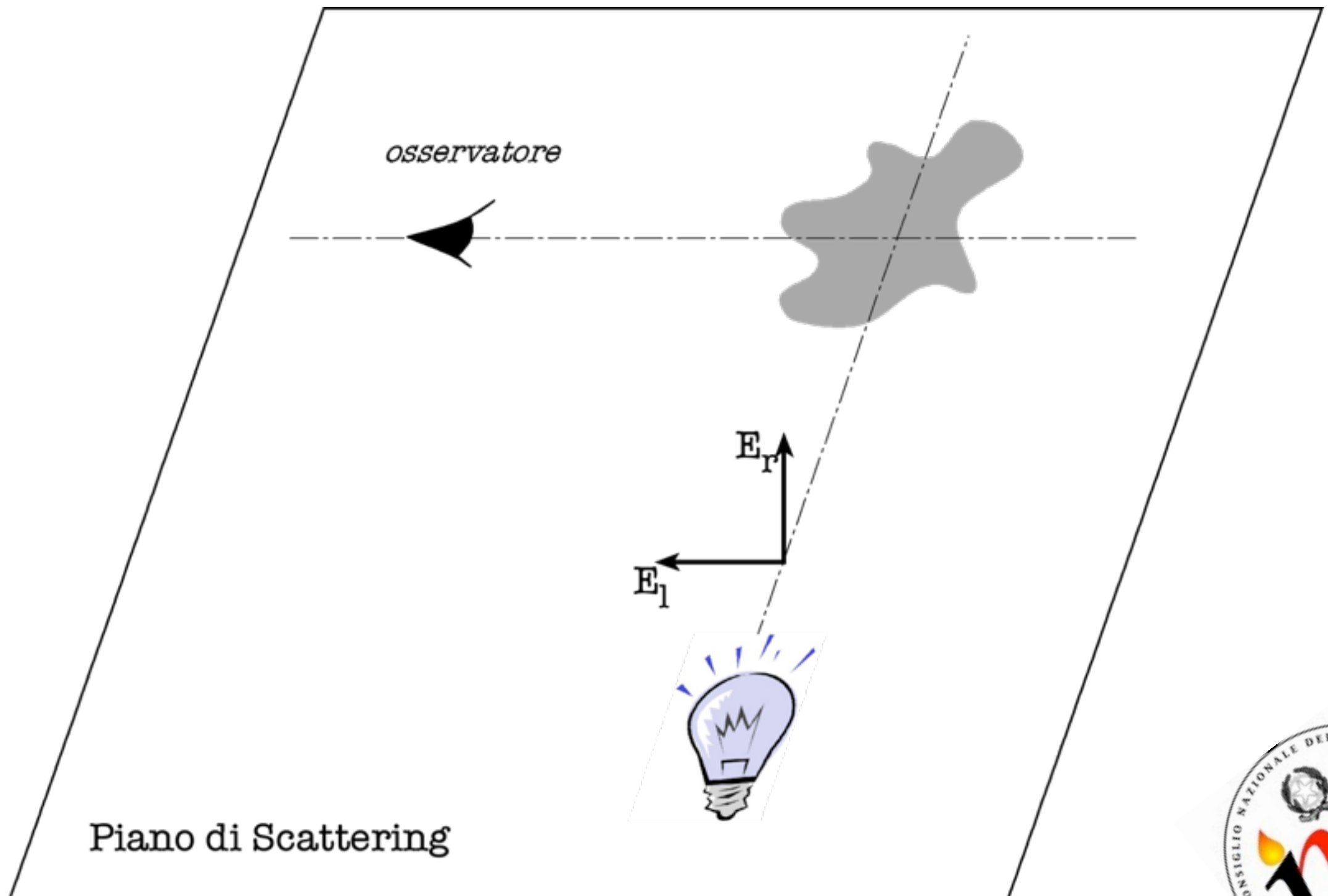
- Lo scattering di Rayleigh è un caso limite dello scattering di Mie.
- Nel caso di scattering da molecole si ricade nello scattering di Rayleigh
- Per gocce microniche è necessario considerare la teoria completa di Mie.



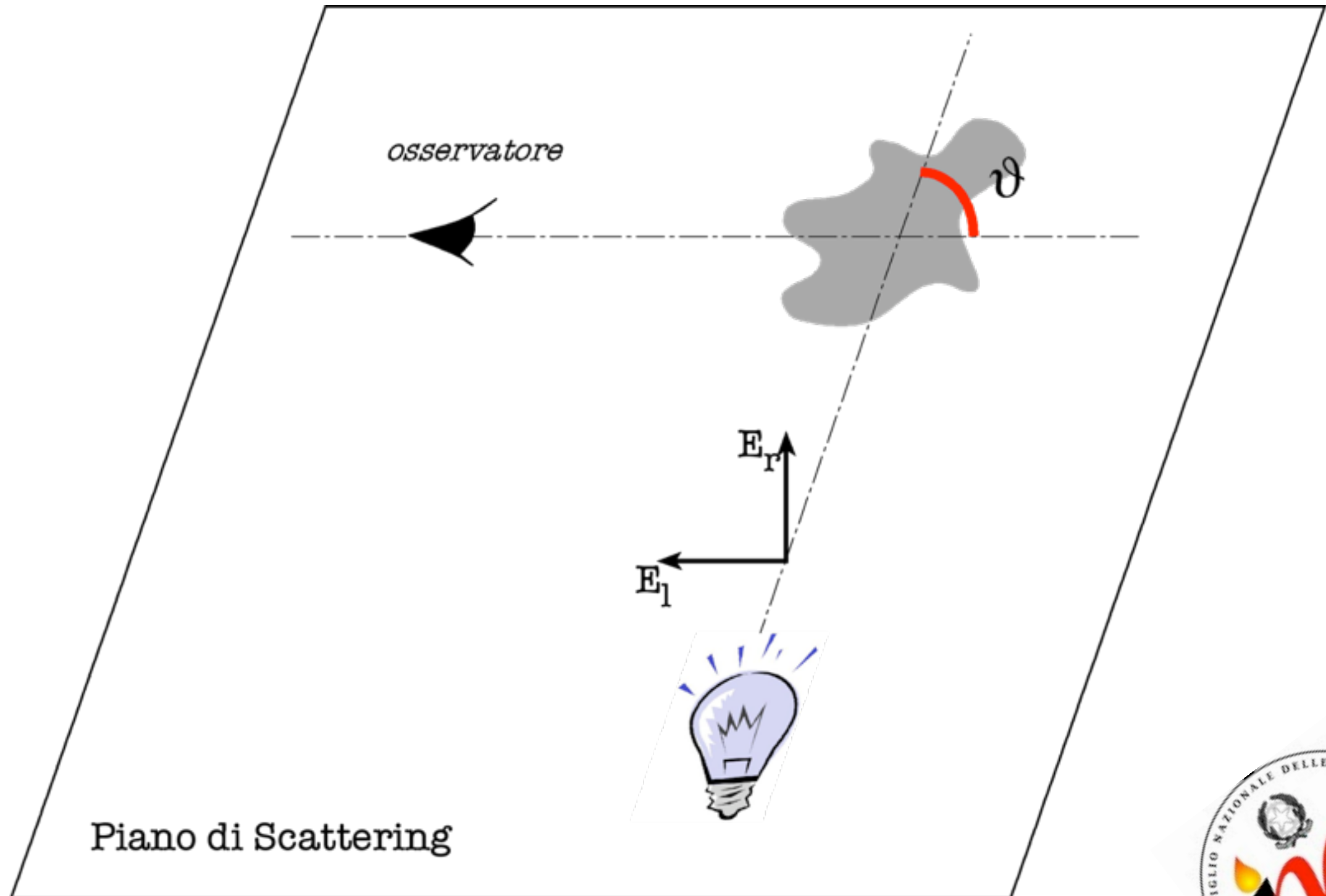
Piano di scattering



polarizzazione



angolo di scattering



scattering di Rayleigh

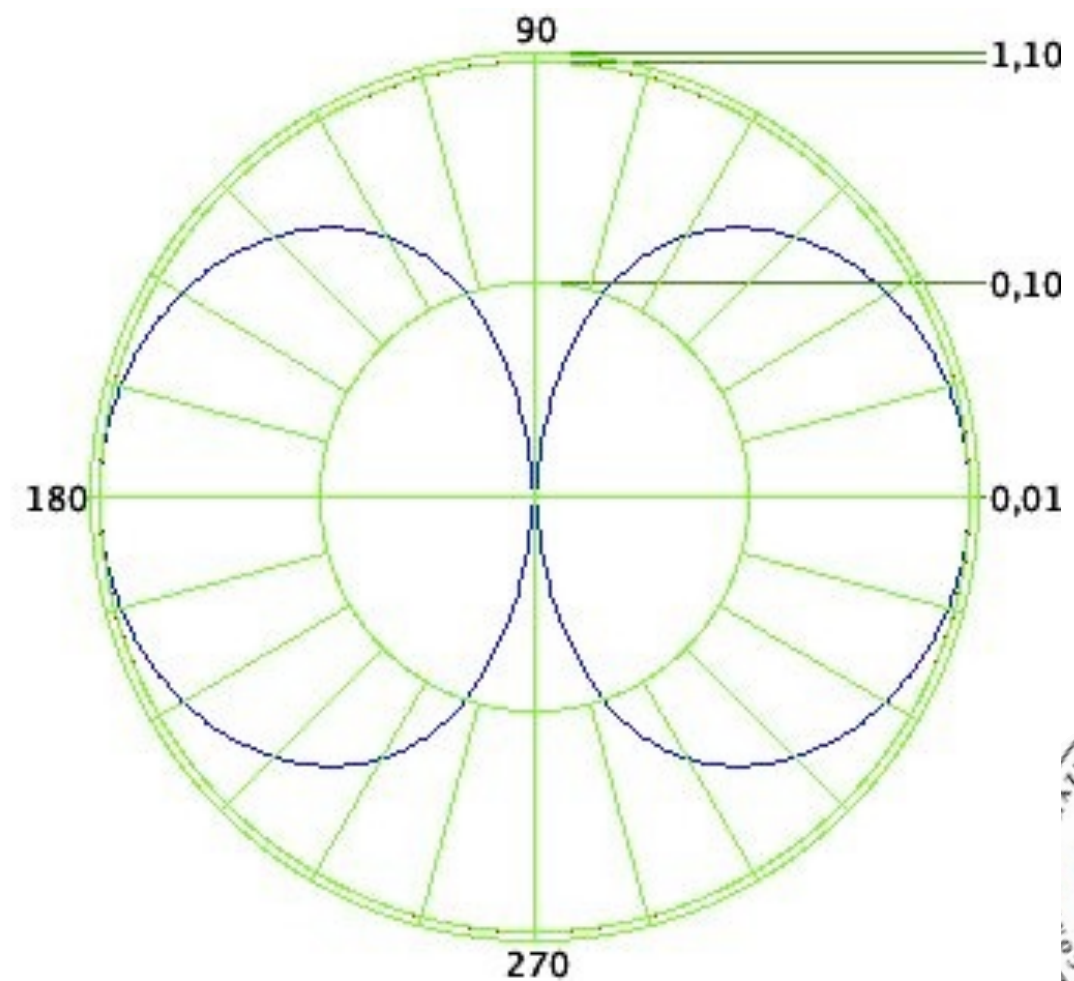
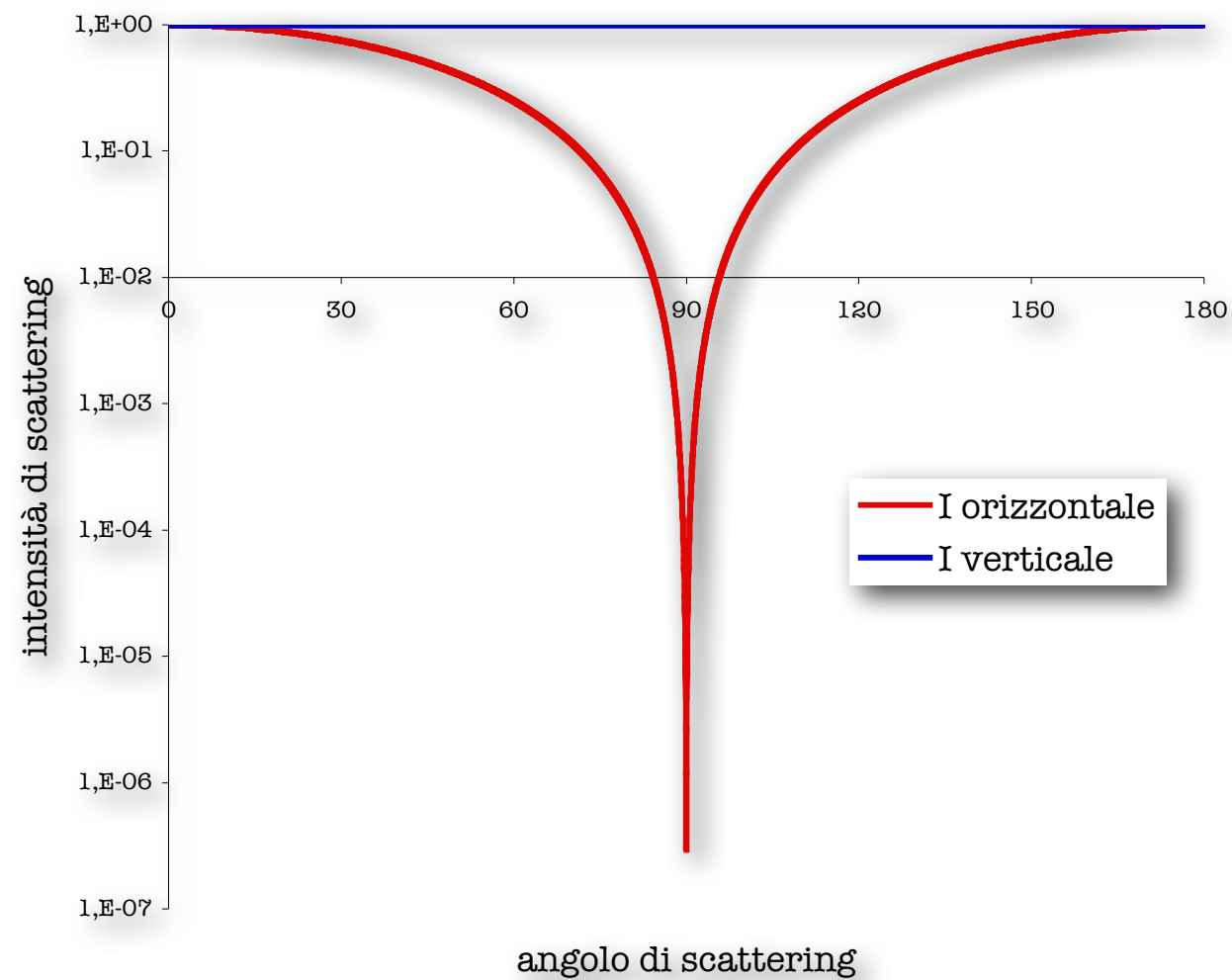
$$I_r = I_{r_0} \frac{16\pi^4 r^6 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2}{\lambda^4 d^2}$$

$$I_1 = I_{1_0} \cos^2(\vartheta) = I_{1_0} \frac{16\pi^4 r^6 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \cos^2(\vartheta)}{\lambda^4 d^2}$$

- L'intensità di scattering è proporzionale a r^6 e λ^{-4} .



Rayleigh

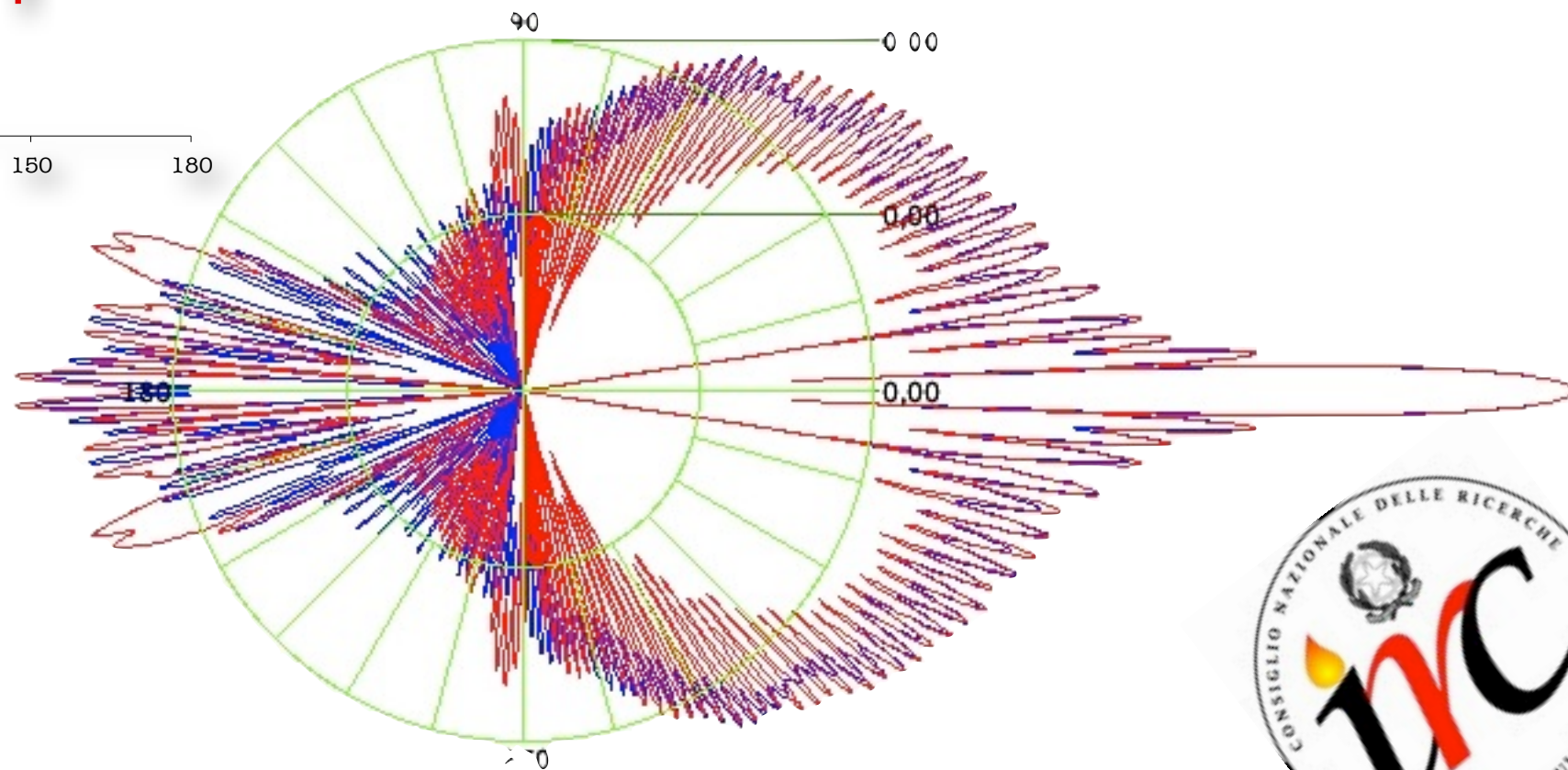
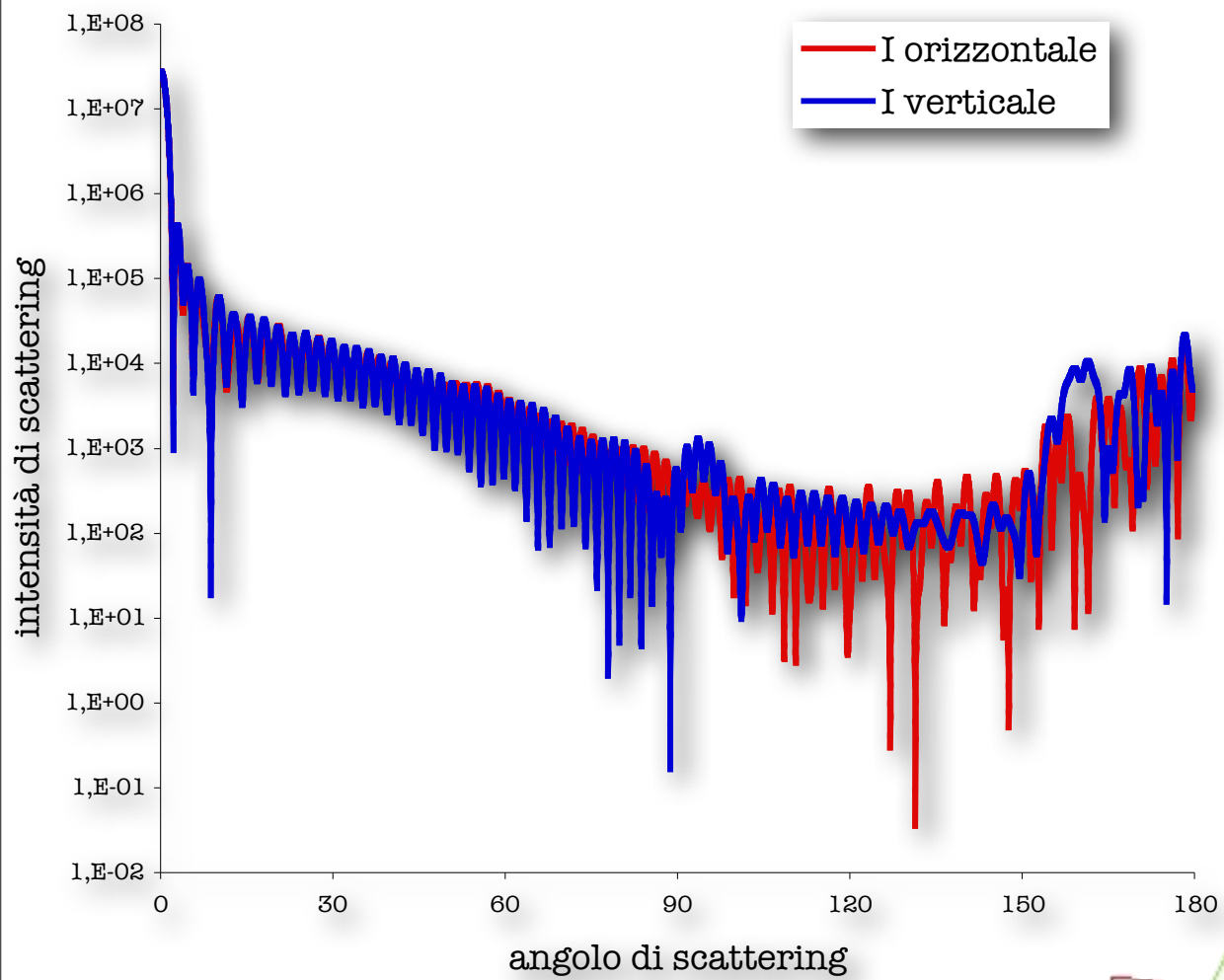


scattering di Mie

- Per particelle più grandi (come gocce di combustibili liquidi) l'andamento è molto più complesso.
- In questo caso la formulazione analitica ha la forma di una serie di funzione trascendenti.
- L'intensità orizzontale è asintoticamente proporzionale a r
- L'intensità verticale è asintoticamente proporzionale a r^2



Mie



Scattering anelastico

- Si parla di scattering anelastico per i processi nei quali un fotone, dopo una interazione con una molecola, è diffuso ad una lunghezza d'onda differente da quella iniziale.
- I più tipici esempi di scattering anelastico sono:
 - Fluorescenza
 - Emissione Raman



Scattering anelastico

- In entrambi i casi si può avere una cessione od un incremento dell'energia del fotone in seguito ad una modifica dello stato energetico della molecola.
- Per tale motivo i fenomeni di scattering anelastico sono regolati dalla struttura energetica delle molecole coinvolte.



Struttura energetica delle molecole

- I tre principali contributi alla energia interna di una molecola sono:
 - energia elettronica
 - energia vibrazionale
 - energia rotazionale



Struttura energetica delle molecole

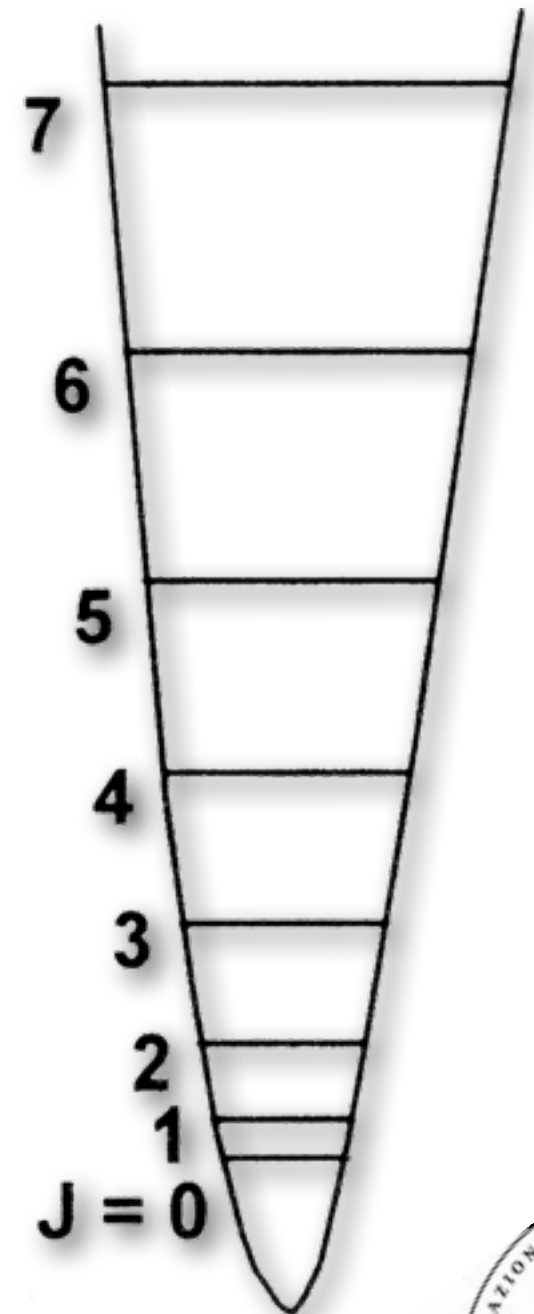
- L'energia interna delle molecole è quantizzata:
 - per ognuna delle tre classi esiste un numero finito di livelli di energia ammessi (livelli energetici).
 - lo stato energetico generale della molecola è definito dall'occupazione degli stati energetici relativi alle tre classi
- Per un insieme (ensemble) di molecole sarà possibile definire uno stato energetico medio (sull'ensemble) con una energia media che è rappresentativo della temperatura dell'ensemble.



Stati energetici rotazionali

- Le molecole possono ruotare solo a certe precise frequenze. La successione di frequenze ammesse da luogo ad una scala di livelli ammessi.
- I livelli sono individuati dal numero quantico rotazionale J .
- l'energia di ogni livello è:

$$E_r = hc B J(J + 1)$$

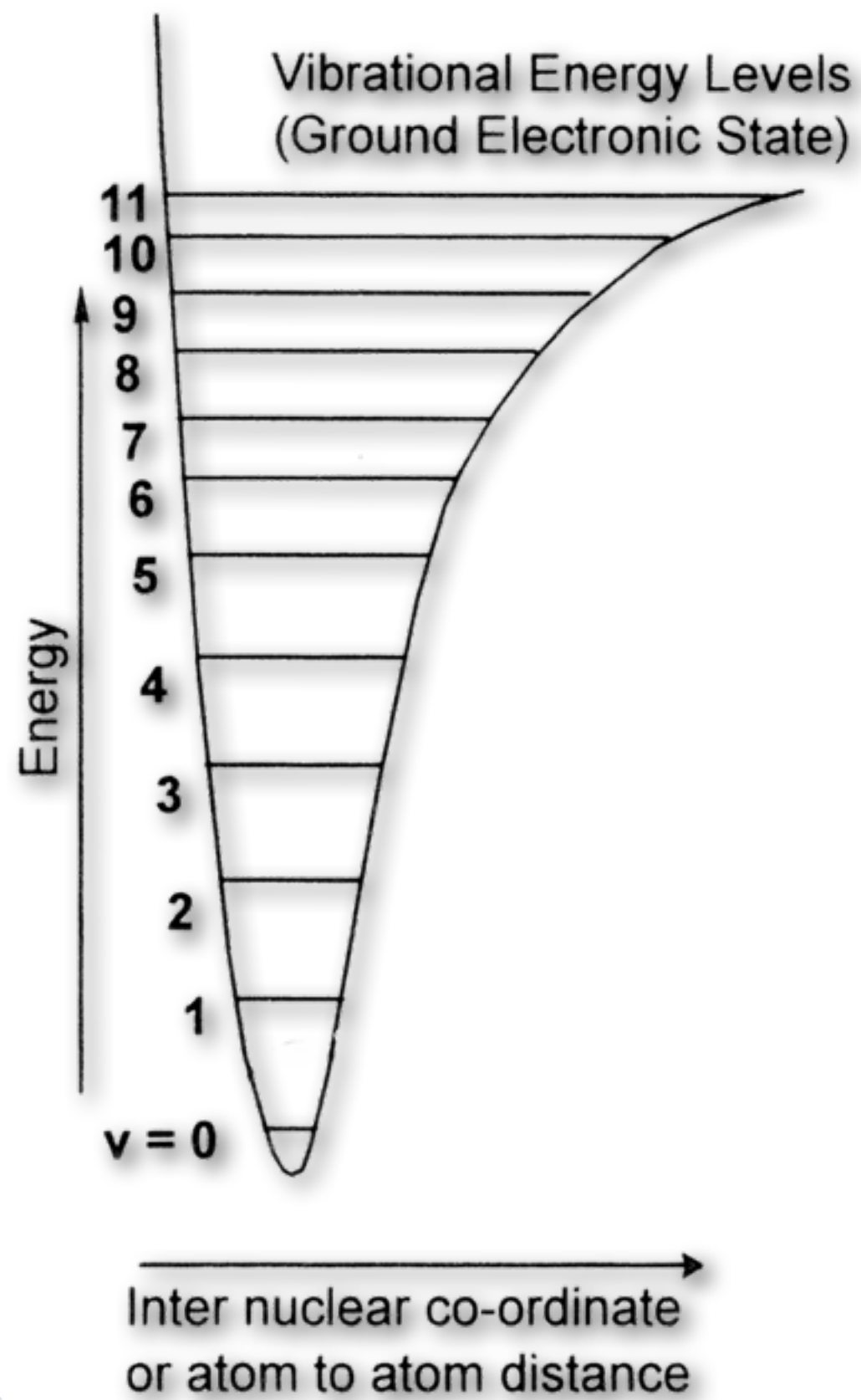


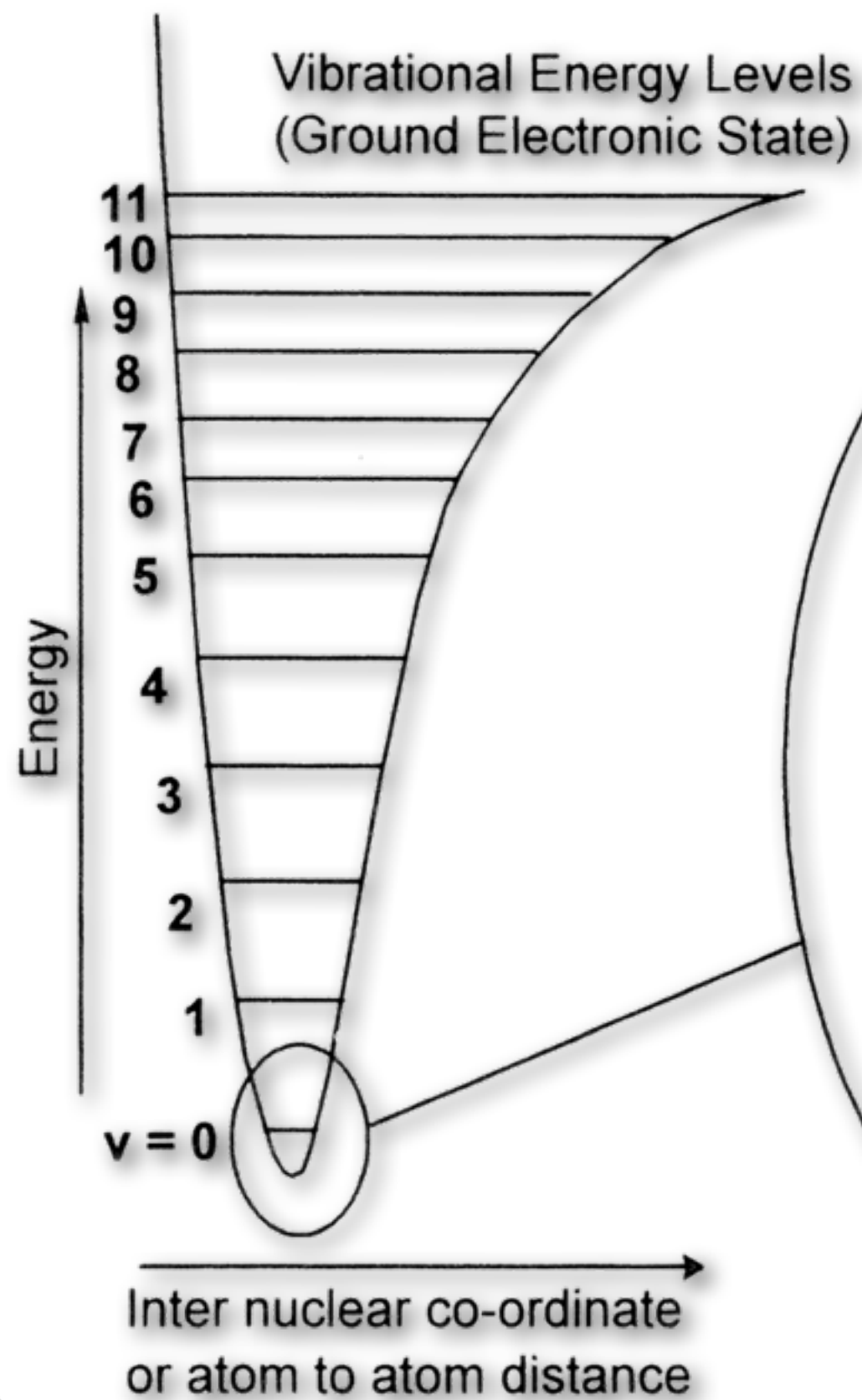
Stati energetici vibrazionali

- In una molecola biatomica il moto di un atomo rispetto all'altro avviene secondo precisi modi vibrazionali.
- I livelli sono individuati dal numero quantico vibrazionale v .
- l'energia di ogni livello vibrazionale è:

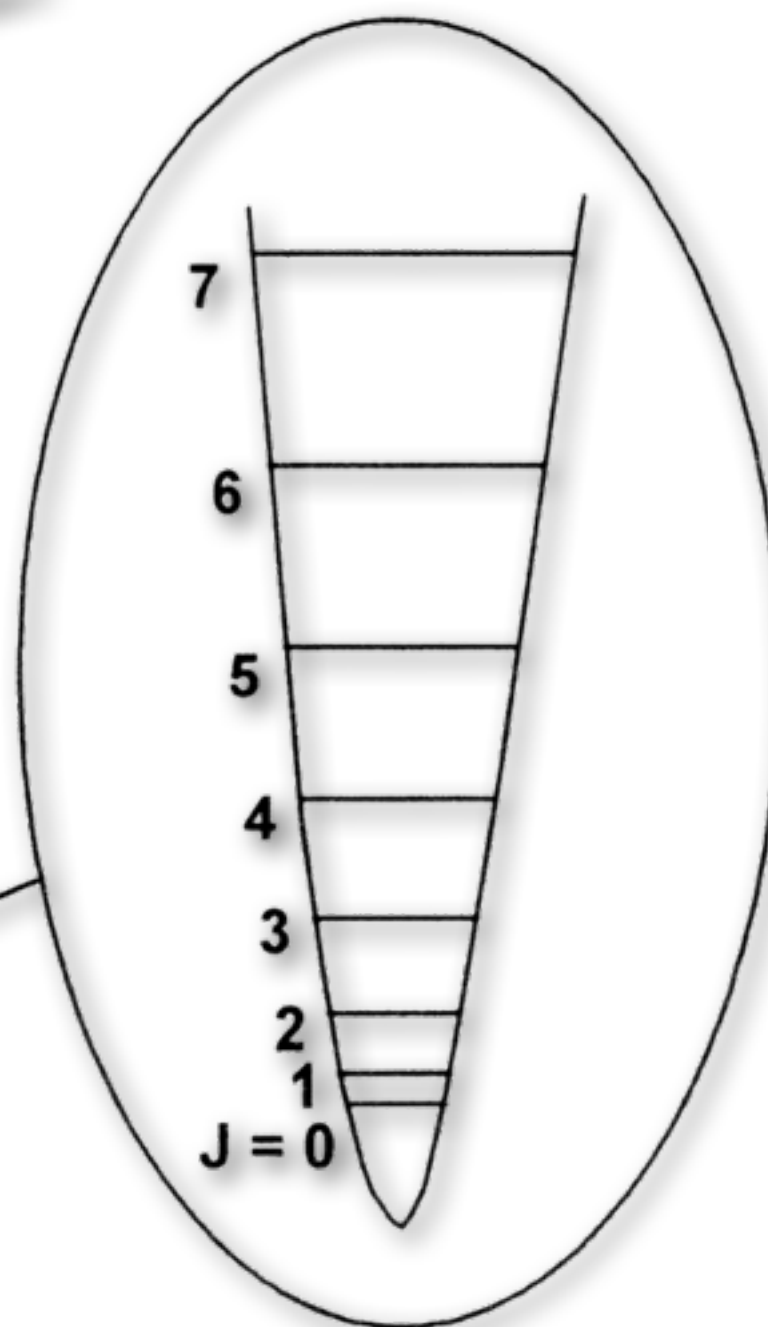
$$E_v = h\omega_v \left(v + \frac{1}{2} \right)$$







Details of Rotational Energy Levels
for $v=0$ Vibrational State



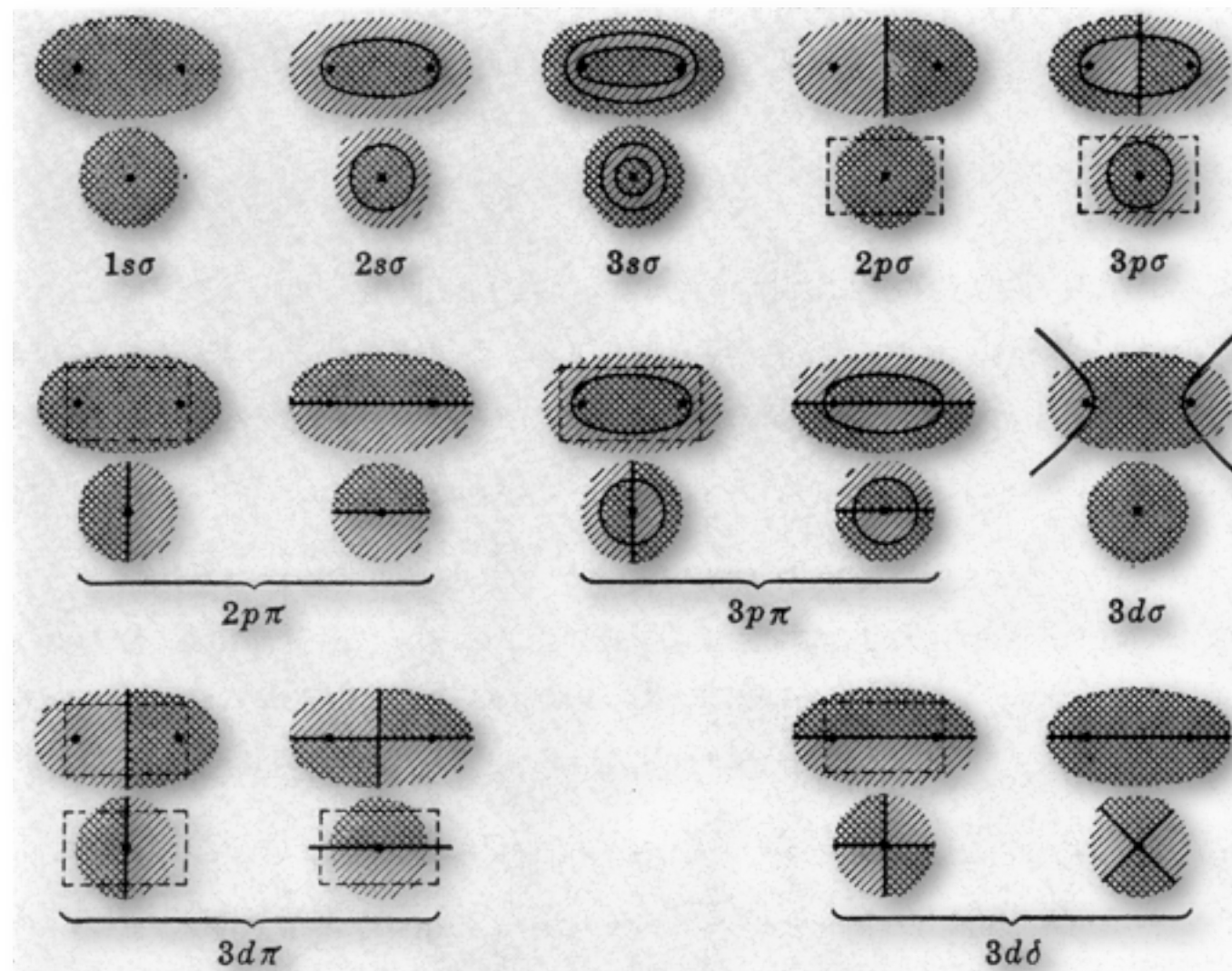
Livelli roto-vibrazionali

- Le molecole ruotano e vibrano simultaneamente.
- L'accoppiamento tra questi due moti provoca un cambio nella costante rotazionale che viene a dipendere dal numero quantico vibrazionale.
- Ciò provoca una deformazione dei livelli rotazionali in dipendenza dello stato vibrazionale del sistema



Stati energetici elettronici

- La ripartizione degli elettroni nei vari orbitali (s, p, d etc.) è anch'essa quantizzata.

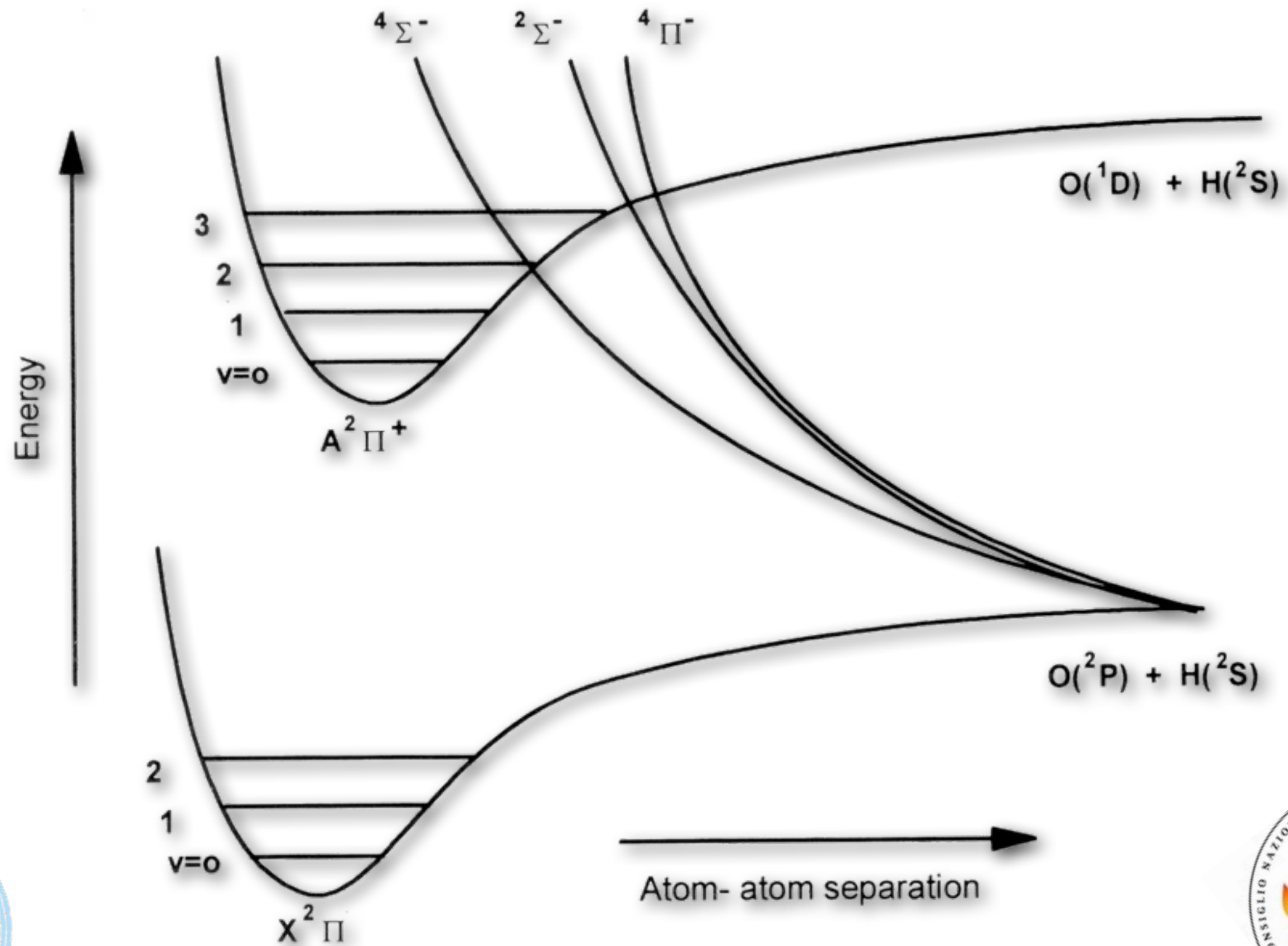


Stati energetici elettronici

- La struttura dei livelli energetici non è, in questo caso una semplice scala di livelli ma, come noto, (tranne che in molecole molto semplici) è estremamente articolata.
- Ai due numeri quantici rotazionali e vibrazionali si aggiungono anche indicatori del livello energetico, dello stato di spin e della simmetria.



OH



Struttura spettrale

- I possibili stati energetici, elettronico, rotazionale e vibrazionale, di una molecola danno luogo ad un complesso sistema di livelli energetici, comunque discreto e quantizzato, tipico della specifica molecola.
- Le transizioni da un livello ad un altro corrispondono a fenomeni di emissione (o assorbimento) di fotoni alle lunghezze d'onda corrispondenti al salto di energia tra i due livelli tra i quali ha luogo la transizione.



regole di selezione

- Non tutte le transizioni sono, però, ammesse.
- Esistono delle cosiddette “regole di selezione” che individuano i salti energetici realmente possibili tra tutti quelli teoricamente individuabili.
- Sono possibili solo transizioni tra livelli vibrazionali per i quali:

$$\Delta V = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- Per i livelli rotazionali:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

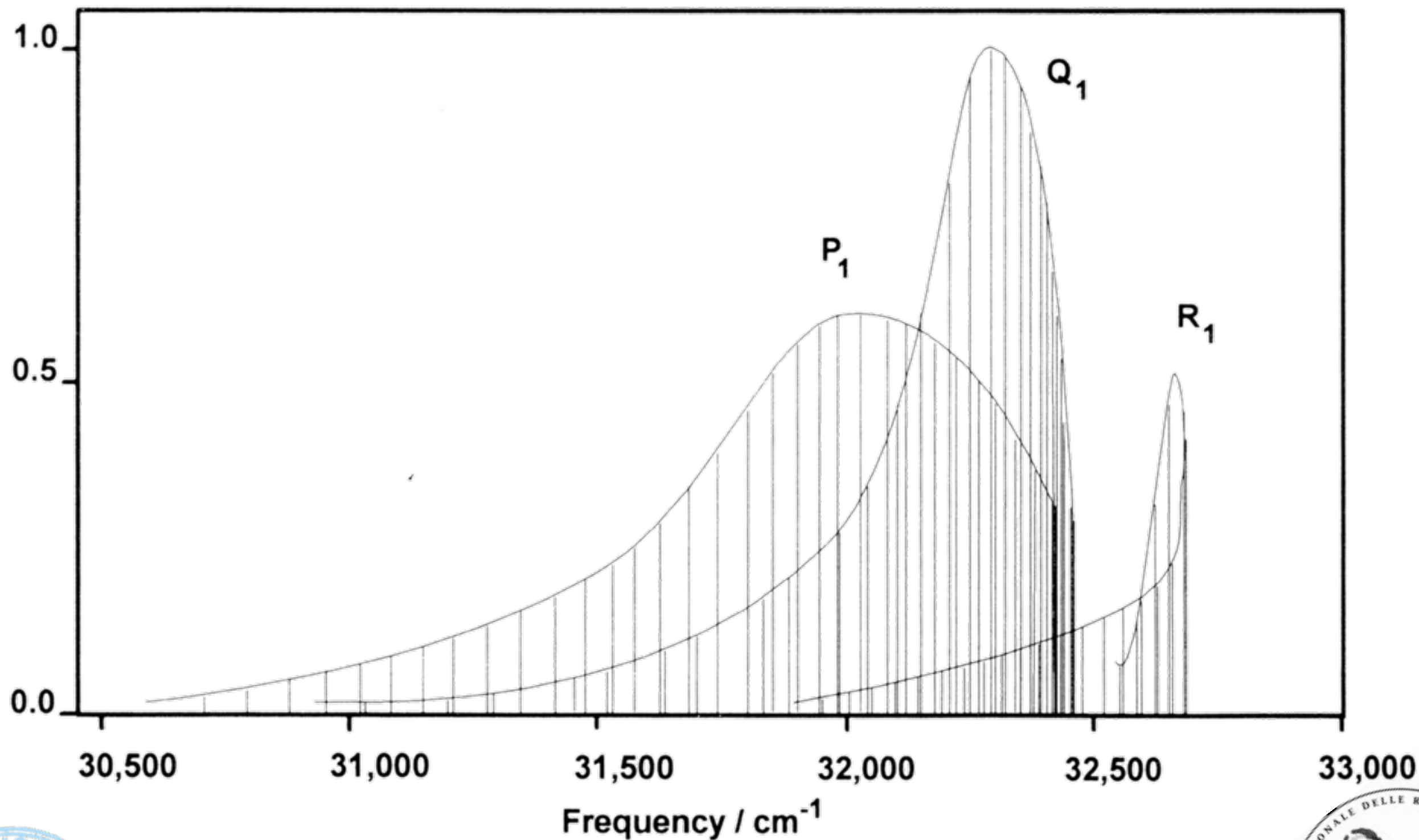


bande di emissione (assorbimento)

- In corrispondenza di ognuno dei possibili salti di livello elettronico le regole di selezione determinano l'apparire di diverse bande di possibili emissioni (assorbimenti) in dipendenza dei salti rotazionali ammessi. Per ogni banda rotazionale si ha poi un insieme di transizioni vibrazionali determinate dalle relative regole di selezione.
- Schematicamente si individuano bande O, P, Q, R, S in corrispondenza di variazioni di J pari a -2, -1, 0, +1, +2, rispettivamente.
- Per la fluorescenza le bande di interesse sono P, Q ed R.



Struttura rotazionale dell'OH nella banda (0,0) per la transizione $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$



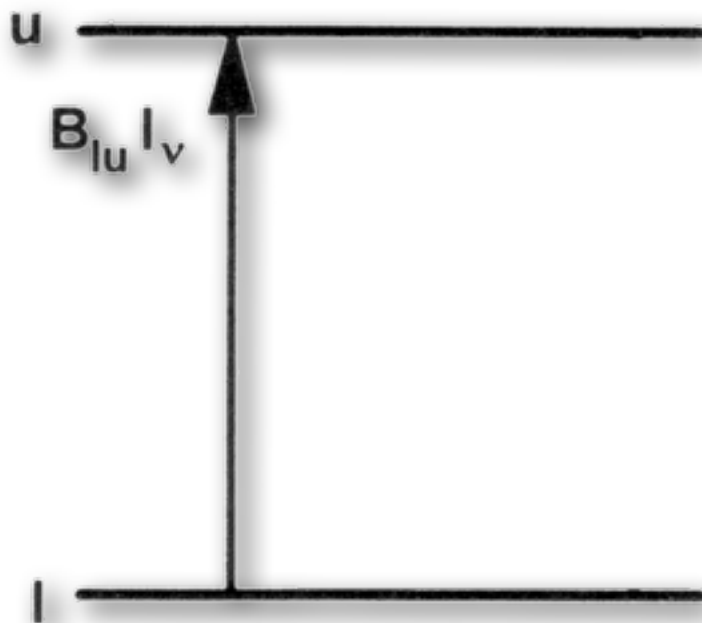
Allargamento delle righe

- Nella pratica le righe spettrali non sono così nette a causa del loro allargamento dovuto a:
 - Risoluzione finita del sistema di misura
 - Effetto della pressione
 - Effetto doppler (causato dal moto delle molecole).
- Tali effetti possono allargare anche significativamente le linee spettrali rendendo difficile la discriminazione tra di esse.



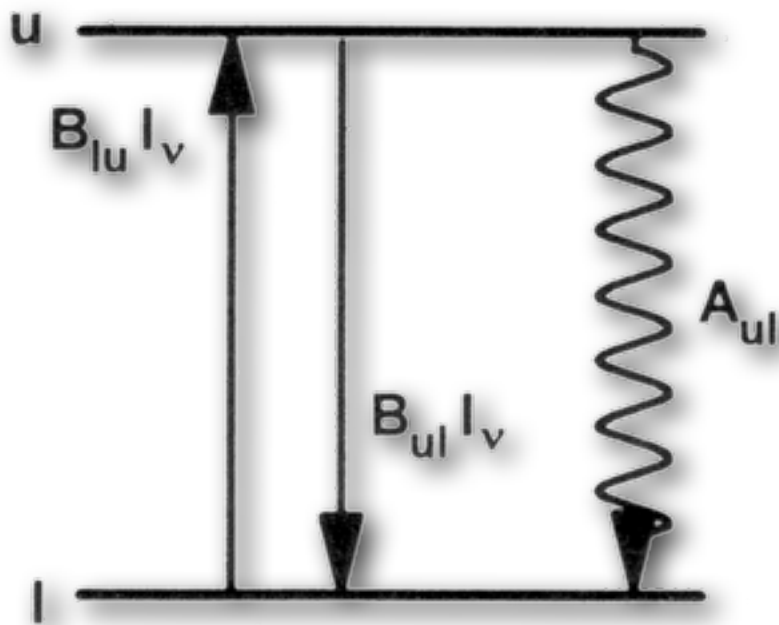
Fluorescenza Indotta da Laser

- Attraverso una eccitazione, realizzata con un fascio laser ad una opportuna lunghezza d'onda, è possibile determinare uno spostamento della popolazione di elettroni in un livello relativo allo stato di equilibrio verso un (o più) livello superiore.



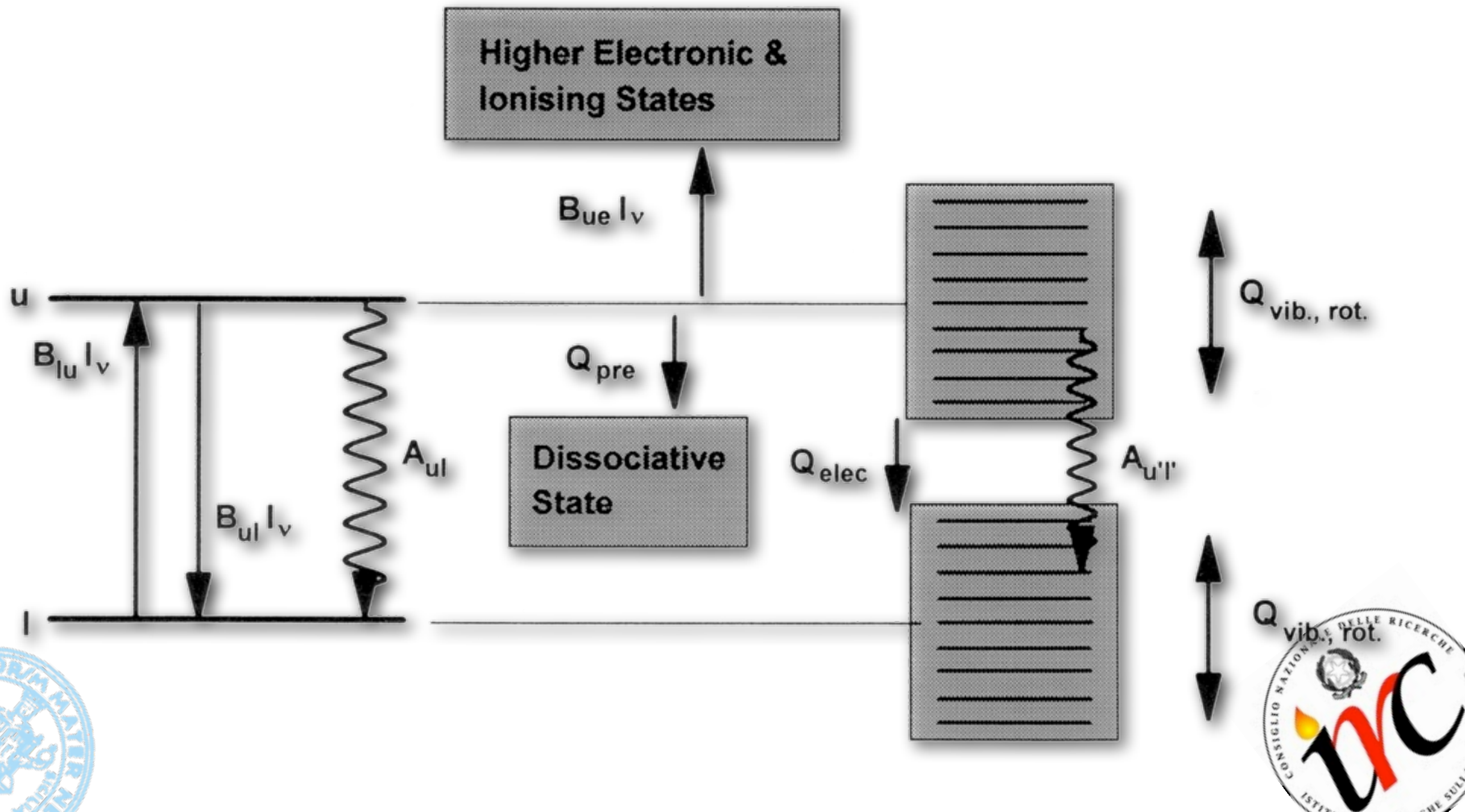
Fluorescenza Indotta da Laser

- Dal livello superiore si può avere il decadimento per emissione radiativa sia spontanea che stimolata.



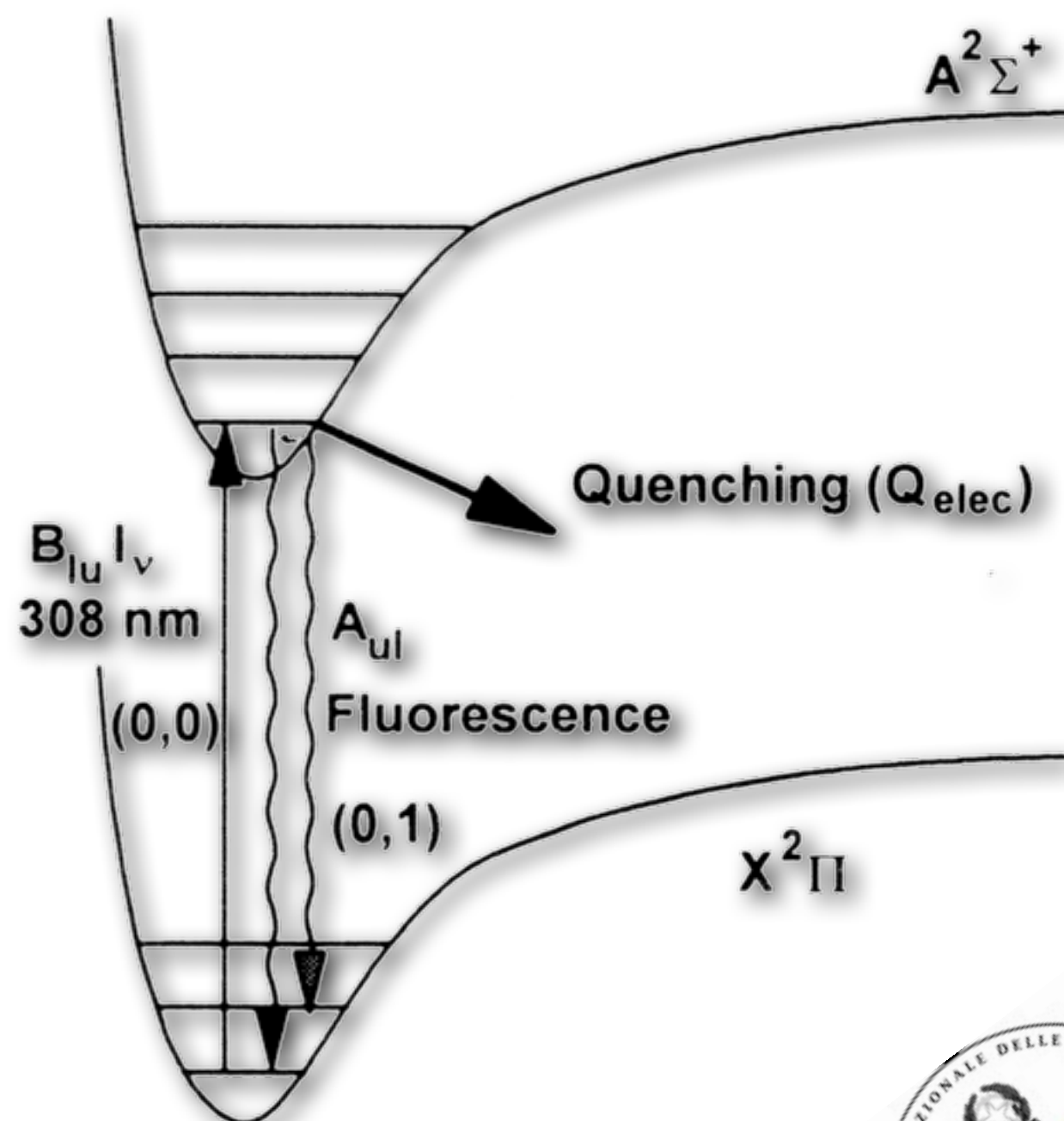
Fluorescenza Indotta da Laser

- Più frequentemente si verificano transizioni o riarrangiamenti nei livelli rotazionali e vibrazionali (quenching) che possono anche precludere la riemissione.



Fluorescenza Indotta da Laser

- Nella pratica comune si cerca di lavorare con intensità di eccitazione che non diano luogo a significativi fenomeni di dissociazione e di ridurre (o almeno valutare) le possibili influenze del quenching.



Fluorescenza Indotta da Laser

- In alternativa, se il quenching è troppo forte o difficilmente quantificabile, si può forzare la predissociazione delle molecole con l'illuminazione ottenendo una emissione legata alla dissociazione prima che si abbia un quenching significativo.

