

Saras SpA

Raffineria
Sede legale

I-09018 Sarroch (Cagliari)
S.S. Sulcitana n.195 - Km.19°
Telefono 070 90911
Fax 070 900209



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e
del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA-2011-0000100 del 04/01/2011

Spett.le Ministero dell'Ambiente e della Tutela del
Territorio e del Mare
Direzione Generale Valutazioni Ambientali
Divisione IV
Rischio Rilevante e Autorizzazione Integrata
Ambientale
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 Roma (RM)
c.a. dott. Giuseppe Lo Presti

e p.c.

Spett.le ISPRA
Servizio Interdipartimentale per l'Indirizzo e il
Coordinamento e il Controllo delle Attività Ispettive
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 Roma (RM)
c.a. ing. Alfredo Pini

Spett.le
ARPAS
Direzione Generale
Via Palabanda, 9
09100 Cagliari (CA)
c.a. dott. Antonio Nicolò Corraïne

Spett.le
ARPAS
Dipartimento di Cagliari
Viale Ciusa, 6
09100 Cagliari (CA)
c.a. dott.ssa Angela Maria Mereu

Spett.le Gruppo Istruttore
c/o ISPRA
Via Curtatone, 3
00185 Roma
c.a. Referente G.I. Dott. Marco Mazzoni

000359



Sarroch, 27 dicembre 2010

Oggetto: Modifiche non sostanziali: misuratore temperatura gas bruciati in torcia.

Riferimento: DSA-DEC-2009-000230 del 24.03.2009 - Autorizzazione Integrata Ambientale dell'impianto complesso "Raffineria e Impianto di Gassificazione a Ciclo Combinato (IGCC) della società Saras S.p.A sito in Sarroch (CA)

Con riferimento all'oggetto, il sottoscritto Guido Grosso, gestore dell'impianto complesso "Raffineria e Impianto di Gassificazione a Ciclo Combinato (IGCC)" della società Saras S.p.A, trasmette in allegato una nota relativa allo stato di avanzamento dei lavori per la realizzazione di un prototipo per la misura della temperatura di combustione dei gas bruciati in torcia.

Restando a disposizione per qualsivoglia chiarimento in merito, porgiamo

Cordiali saluti

IP
GLF

SARAS SpA
Il Direttore di Raffineria
Ing. Guido Grosso

Direzione generale
Sede amministrativa
I-20122 Milano
Galleria de Cristoforis 8
Telefono 02 77371
Fax 02 76020640

Direzione relazioni pubbliche e
affari amministrativi
I-00187 Roma
Salita S. Nicola da Tolentino 1/b
Telefono 06 4203521
Fax 06 42035222

Cap. Soc. Euro 54.629.666,67 int. vers.
Reg. Imprese Cagliari, Cod. Fisc. e
P. Iva 00136440922



SARAS SpA

Emissioni convogliate in aria

Torçe di stabilimento



SARAS SpA

PREMESSA

Il Parere Istruttorio allegato al decreto di Autorizzazione Integrata Ambientale (U. prot.DSA-DEC-2009-0000230 del 24/03/2009) prevede che il Gestore dell'impianto "Raffineria e Impianto di Gassificazione a Ciclo Combinato (IGCC)" della Società Saras SpA provveda a trasmettere all'Autorità Competente e all'Ente di controllo uno studio di fattibilità per la verifica della temperatura di combustione della fiamma in torcia, con misuratore in continuo.

CONTENUTO

In base allo studio delle tecnologie esistenti e delle informazioni raccolte dalle ditte produttrici sono state individuate e valutate le seguenti tecniche per la misura di temperatura di torcia in continuo in loco o da remoto:

- sistemi locali;
- sistemi pirometrici remoti;
- termocamere IR
- telecamera con sensore CCD operante nel campo del visibile.

Lo studio ha permesso di valutare come più idonea per lo scopo le tecniche ottiche nel campo del visibile e in base a detto risultato Saras ha richiesto una Modifica non sostanziale dell'Autorizzazione Integrata Ambientale in data 31 agosto 2009.

Saras SpA ha eseguito, con il Dipartimento di Fisica dell'Università di Cagliari, lo studio di fattibilità per l'applicazione della Telecamera con sensore CCD operante nel campo del visibile nella determinazione della temperatura di Torcia della Raffineria e lo ha trasmesso in data 29 dicembre 2009.

In riferimento a questo studio di fattibilità la Commissione AIA-IPPC ha deliberato uno specifico punto nella nota trasmessa al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare: *Relativamente al punto n.1 "studio di fattibilità per la misura in continuo della temperatura di combustione delle torce dello stabilimento Saras di Sarroch e quindi degli adempimenti alle prescrizioni AIA (DSA-2009-0025527) ex DSA-DEC-2009-000230 del 24/03/2009" il GI prende atto delle dichiarazioni del Gestore e della proposta di definire uno studio di fattibilità con realizzazione di un prototipo di laboratorio per la misura in continuo della temperatura di combustione delle torce entro il 31 dicembre 2010. Le prime misure sperimentali cominceranno pertanto dal 01 gennaio 2011. Resta inalterato l'intero quadro prescrittivo relativo alle torce.*

Sulla base delle considerazioni dello studio preliminare, Saras ha affidato, tramite la Società Sartec, un incarico al Centro Grandi Strumenti del Dipartimento di Fisica dell'Università di Cagliari uno studio di fattibilità per la realizzazione di un prototipo di misuratore di temperatura di torcia.

La prima fase dello studio, eseguito dal Centro Grandi Strumenti del Dipartimento di Fisica dell'Università di Cagliari, ha previsto la misura della temperatura di fiamma, con una serie di misure sperimentali di laboratorio, per:

- la realizzazione di un modello di torcia standard per la raccolta e l'analisi degli spettri di emissione;
- la caratterizzazione delle emissioni d'incandescenza e molecolari delle specie chimiche di riferimento concordate con il committente.



SARAS SpA

Riportiamo brevemente le osservazioni finali, lo studio completo è in allegato alla presente nota.

Lo studio, effettuato sulle fiamme di laboratorio originate da idrocarburi leggeri (tipici dei gas combusti nelle torce dello stabilimento), ha evidenziato che nella regione spettrale 300-1100 nm non vi sono tracce spettrali caratteristiche delle specie chimiche del combustibile utilizzato. Parallelamente, si è notata una notevole somiglianza tra gli spettri molecolari delle fiamme originate dai diversi combustibili (acetilene, propano, butano). Questo fatto è estremamente positivo in quanto permetterebbe di determinare la temperatura di fiamma prescindendo, entro certi limiti, dal combustibile.

È stata dedicata una particolare attenzione ad un gruppo di righe spettrali, non riportato nella letteratura disponibile, al fine di valutarne l'utilizzabilità per caratterizzazioni termiche di fiamma. Mediante opportuni modelli, da questo spettro è stata individuata una sequenza coerente di righe rotovibrazionali. Le temperature rotazionali delle fiamme dedotte mediante il procedimento standard alla Boltzmann, danno risultati compatibili con quelle attese dalle stime teoriche di temperature adiabatiche. Le incertezze sui valori dedotti si mantengono, allo stato attuale, intorno ai 100 °C anche nelle migliori condizioni sperimentali (lungi tempi di accumulazione e stabilità delle fiamme). Questo fatto è dovuto agli effettivi valori delle forze di oscillatore delle transizioni molecolari che tengono le intensità delle righe caratteristiche lontane dalla curva di Boltzmann ideale usata nel presente studio.

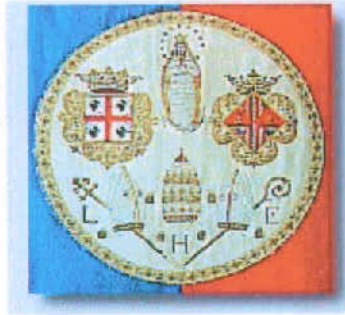
Al fine di migliorare la precisione nella determinazione della temperatura la conoscenza di questi parametri richiede un lavoro di verifica onde evitare di introdurre artefatti causati da inopportune correzioni.

Si fa presente che in questa prima fase di misure sperimentali sono state utilizzate vari combustibili (propano/butano, butano, acetilene) miscelati in varie proporzioni con l'aria (comburente) al fine di valutare le variazioni della temperatura della fiamma.

Le attività del Centro Grandi Strumenti del Dipartimento di Fisica dell'Università di Cagliari sono adesso indirizzate ad individuare le costanti sperimentali delle equazioni che permetteranno di definire con maggiore precisione la temperatura della fiamma.

Si prevede di proseguire le attività sperimentali di laboratorio nei mesi di gennaio, febbraio e marzo 2011.

Successivamente, in base alle risultanze delle ulteriori prove sperimentali di laboratorio, saranno avviate le prove sperimentali in campo.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI

Centro Grandi Strumenti

**STUDIO DI FATTIBILITÀ PROPEDEUTICO PER LA
REALIZZAZIONE DI UN PROTOTIPO DI MISURATORE
DI TEMPERATURA DI TORCIA**



STUDIO DI FATTIBILITA' PROPEDEUTICO PER LA REALIZZAZIONE DI UN PROTOTIPO DI MISURATORE DI TEMPERATURA DI TORCIA

Report Fase 1

1. Introduzione

La conoscenza della distribuzione delle temperature in una fiamma è tra le variabili più importanti necessaria per la determinazione del processo di combustione. Attualmente la maggior parte dei dispositivi disponibili è, invece, finalizzata alla sicurezza dei processi di combustione limitandosi alla sola rilevazione della presenza di fiamma. Parallelamente, l'utilizzo di combustibili di bassa qualità ha messo in evidenza come una instabilità della temperatura di fiamma sia indice non solo di una povera efficienza nella combustione ma soprattutto di un'alta emissione di by-product inquinanti.

Un moderno sistema di rivelazione avanzato dovrebbe essere in grado di controllare le diverse caratteristiche della fiamma che rivestono un ruolo cruciale nel controllo e nella gestione on-line del processo di combustione. Questi parametri includono quelli geometrici (dimensione, centroide, angolo di diffusione, punto di ignizione) le grandezze luminose (brillantezza, uniformità) e le proprietà termodinamiche (temperatura istantanea, frequenza delle sue oscillazioni).

Un sistema di controllo completo basato sulla rivelazione ottica del processo sulla elaborazione digitale dell'immagine e sulla elaborazione dei dati, è, in linea di principio, capace di misurare tutti o in parte i parametri caratteristici della fiamma in funzione delle applicazioni richieste.

Nel caso di nostro interesse la richiesta del committente SARTEC richiedeva lo studio di fattibilità per la determinazione delle caratteristiche di una fiamma di torcia di raffineria (SARAS) posizionata all'altezza di circa 150 m in una zona particolarmente battuta da venti provenienti da NW e SE.

La particolare collocazione dell'impianto e la necessità richiesta del monitoraggio in continuo del processo di combustione, ha suggerito che i risultati potevano essere conseguiti con la determinazione della temperatura media della fiamma di torcia ottenuta in remoto mediante tecniche di spettroscopia ottica. La variabilità nella posizione del pennacchio luminoso poteva essere superata con la raccolta del segnale luminoso mediante un sistema telescopico ad inseguimento automatico.

Su queste basi la prima fase dello studio ha previsto la misura della temperatura di fiamma mediante:

- la realizzazione di un modello di torcia standard per la raccolta e l'analisi degli spettri di emissione;
- la caratterizzazione delle emissioni d'incandescenza e molecolari delle specie chimiche di riferimento concordate con il committente.



2. Considerazioni generali

Gran parte delle fiamme che vengono prodotte in stabilimenti industriali sono di tipo diffusivo, dove il combustibile si meschia al comburente nella sola regione di combustione. Usualmente, le fiamme diffusive sono ricche di particolato carbonioso (soot) che emette luce per incandescenza. A questa emissione si sovrappone quella (minoritaria) molecolare delle specie chimiche prodotte nella combustione. In linea di principio, presupponendo l'equilibrio termico degli emettitori di luce con la fiamma, sia l'emissione incandescente che quella molecolare possono essere trattate con opportune leggi termodinamiche, fornendo in tal modo una informazione locale, a livello microscopico, della temperatura di fiamma. La determinazione della temperatura di una fiamma mediante indagine spettroscopica costituisce una metodologia che, sebbene oramai datata, non ha ancora dato luogo ad uno standard tecnologico a causa delle molte incertezze connesse alla sua applicazione a processi industriali. Ciononostante, essa rappresenta l'unica opzione praticabile per il conseguimento di questo obiettivo con misurazioni in remoto.

Essendo basata sull'osservazione delle caratteristiche di emissione ottica della stessa fiamma, la tecnica spettroscopica non richiede l'inserimento di sonde a termocoppia nella zona di combustione. Questa metodica di misura, in linea di principio molto semplice, mostra evidenti limitazioni dovute al cambiamento delle condizioni locali di flusso dei gas, all'aggressione chimica dei materiali, alle perdite di calore per diffusione nei conduttori ecc. Anche in situazioni sperimentali ideali di laboratorio, le misurazioni ottenute dalle termocoppie necessitano di successive elaborate correzioni per minimizzare tutte le fonti di errore ad esse associate.

Le tecniche di indagine basate sull'emissione ottica non sono, però, totalmente esenti da limitazioni intrinseche ai processi fisici che le generano

In molti misuratori commerciali quali pirometri e termo camere, le informazioni sono ottenute con metodologie basate sulle proprietà dell'emissione integrata (legge di Stefan-Boltzmann opportunamente rielaborata) che richiede la conoscenza dell'emissività del soot. Nel caso delle fiamme, essa dipende dalla sua composizione chimica e ciò costituisce la principale limitazione all'uso di questi dispositivi come misuratori assoluti di temperatura per torce industriali.

Le indagini basate sull'analisi spettrale delle emissioni molecolari, se da una parte considerano solo le proprietà intrinseche dell'emissione, ossia indipendenti dalla concentrazione e dalla natura degli emettitori, sono, però caratterizzate da una bassa intensità luminosa che rendeva difficoltosa la loro rivelazione con tecniche convenzionali.

Riguardo alle transizioni molecolari, la tecnica spettroscopica può essere applicata sia in emissione che in trasmissione. Evidentemente, quest'ultima opzione richiede l'installazione e l'allineamento di una sorgente di luce e di un adeguato spettrometro per le necessarie misure ottiche. Invece, risulta molto più praticabile la tecnica di emissione che necessita di un sistema ottico per la raccolta della luce e di uno spettrometro per la rivelazione da effettuarsi anche in remoto.

Restando nell'ambito della tecnica di emissione, la letteratura scientifica propone varie soluzioni. Quella più semplice considera l'emissione causata dai processi di eccitazione interna della fiamma. Altre soluzioni considerano l'emissione indotta per eccitazione LASER (fluorescenza, Raman). Tranne qualche caso non confrontabile con l'oggetto di questo studio, queste tecniche non sono uscite dai laboratori dove, perlopiù, sono state esaminate fiamme prodotte da piccoli bruciatori in regime laminare. Ciononostante, l'interesse per un loro sviluppo resta alto, anche se attualmente non esiste uno standard di riferimento per valutarne la loro efficacia e la loro attendibilità sul campo.



Bibliografia

- A. G. Gaydon, *The Spectroscopy of Flames*, Chapman&Hall (London,1957)
S. Walker and H. Straw, *Spectroscopy vol.2*, Chapman&Hall (London,1962)
G. Zizak, J. J. Hovart and J. D. Winfordner, *Applied Spectroscopy* **35** (1981) 488-93
M. Fristrom, *Flame Structure and Processes* (Oxford University Press, New York, 1995)
J. S. Kim and A. Cappelli, *Journal of Applied Physics* **84** (1998) 4595-602
M. J. Drake, G. M. Rosenblatt, *Chem. Phys. Lett* **44** (1976) 313-16

2.1 Il concetto di temperatura

La temperatura di un sistema è legata al suo stato di equilibrio termodinamico. In tali condizioni la distribuzione in energia delle particelle sui vari livelli molecolari é descritta dalla legge di Boltzmann per la quale i valori medi delle energie molecolari dipendono solo dalla temperatura secondo il teorema di equipartizione dell'energia. Con questo approccio, è evidente che gli spettri molecolari del sistema conservano l'impronta di questo equilibrio offrendo un possibile accesso all'informazione sulla temperatura. Nel caso della combustione non abbiamo a che fare con un sistema lontano dall'equilibrio termodinamico ma, tuttavia, come per molti processi irreversibili, viene considerata l'ipotesi di equilibrio termico locale qualora si considerino sistemi separati di gradi di libertà. L'uniforme equipartizione dell'energia su tutti i gradi di libertà richiede, però, che le molecole subiscano un adeguato numero di collisioni. Al riguardo, occorre tenere presente che l'efficienza del trasferimento dell'energia aumenta con il diminuire dei valori di energia dei salti quantici coinvolti; sintetizzando, l'energia traslazionale è equipartita dopo circa 10 urti per molecola mentre sono richieste 10^3 , 10^5 e 10^7 collisioni per ottenere l'equilibrio, rispettivamente, per gli stati rotazionali, vibrazionali ed elettronici.

Su questa base è stato puntualizzato il concetto di temperatura introducendo una temperatura traslazionale, una rotazionale, una vibrazionale ed una elettronica. Da un punto di vista pratico queste temperature sono vicine tra loro, il valore da esse fornito, con buona approssimazione, è anche la temperatura della fiamma nella regione soggetta a rilevazione.

Per il problema di nostro interesse, assumiamo la temperatura rotazionale come la miglior approssimazione della temperatura del nostro sistema; l'analisi spettrale dello spettro di emissione delle molecole coinvolte ne processo di combustione, potrà essere una buona indicazione della temperatura di torcia. In questo ci conforta la prassi comunemente accettata anche se, in linea di principio, non ci sono ragioni specifiche per escludere scelte diverse se non legate a difficoltà sperimentali.

Bibliografia

- G. Zizak, Lecture at the ICS training course on Laser Diagnostic of Combustion Processes NILES, University of Cairo, Egypt 18-22 Nov. 2000
D. Carinhana Jr., et al., *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 19,1326 (2008)
22/12/2010



2.2 La combustione e la temperatura adiabatica della fiamma

Un importante parametro per la caratterizzazione della combustione è rappresentato dalle condizioni in cui si evolve il processo; qualora sia possibile affermare che, in tempi brevi, tutta l'energia sviluppata dalle reazioni esotermiche non si propaghi all'esterno ma rimanga confinata nella regione di combustione, si può ragionevolmente supporre di trovarsi in regime adiabatico. In queste condizioni è possibile definire una temperatura adiabatica il cui significato deriva da considerazioni termochimiche legate al processo di combustione che brevemente si richiamano.

Sia data una reazione chimica nella generica forma:



dove R_i indica l' i -esimo reagente, P_j il j -esimo prodotto di reazione, n_i e m_j , rispettivamente i coefficienti stechiometrici dei reagenti e dei prodotti di reazione. La variazione di energia e di entalpia associate alla reazione data si calcolano come:

$$\Delta E_r = \sum_j m_j E_{P_j} - \sum_i n_i E_{R_i} \quad (2.2)$$

$$\Delta H_r = \sum_j m_j H_{P_j} - \sum_i n_i H_{R_i} \quad (2.3)$$

Nel definire le quantità termochimiche standard occorre normalizzare i coefficienti stechiometrici rispetto a quello della specie di interesse solitamente indicati con lettere greche opportunamente indicizzate. Inoltre, i calori standard sono definiti per particolari valori di pressione e temperatura, tipicamente 1 atm e 25°C.

Si definisce calore di reazione la variazione di entalpia della reazione considerata in cui i reagenti e i prodotti di reazione hanno la stessa temperatura e pressione. A questo scopo vengono applicati alcune importanti leggi che, in ultima analisi, si possono far risalire al primo principio della termodinamica. La prima legge (Lavoisier-Laplace) stabilisce che il calore di una reazione che procede in un dato senso è uguale in valore e contraria in segno a quello della reazione opposta. La seconda legge (Hess) stabilisce che il calore di una reazione che avviene a pressione o a volume costante dipende solo dalla natura e dallo stato delle specie chimiche iniziali e finali del processo considerato.

Queste leggi della termochimica implicano che, se una data reazione chimica può essere formalmente scomposta in più reazioni indipendenti, il calore di reazione può essere determinato per somma di quelli associati alle singole reazioni della decomposizione formale considerata.

Per determinare i calori di reazione a temperature diverse da quelle standard occorre procedere ad opportune integrazioni che, partendo dai dati di riferimento, conducano ai valori richiesti alla temperatura assegnata. Pertanto, tenendo presente il significato della capacità termica a pressione costante, si dovrà calcolare (il processo è a pressione costante):



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.4)$$

ossia

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (2.5)$$

dove

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial H_{prodotti}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial H_{reagenti}}{\partial T} \right) \quad (2.6)$$

La dipendenza delle capacità termiche dalla temperatura è stabilita in modo empirico usando generalmente leggi basate su sviluppi in serie di potenze del tipo:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (2.7)$$

dove i coefficienti dello sviluppo sono tabulati nei manuali di riferimento.

Per analizzare il processo di combustione in una fiamma, dobbiamo considerare il caso del flusso stazionario di massa in cui alcune specie sono presenti sia all'inizio che alla fine del processo, mentre altre specie compaiono nella regione della combustione o vengono qui completamente distrutte. A questo scopo, è utile introdurre il "grado di avanzamento della reazione" ξ . Indicando il coefficiente stechiometrico normalizzato della i -esima specie con il simbolo ν_i , il valore attuale della concentrazione n_i della data specie può essere calcolato come:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (2.8)$$

relazione che può essere applicata a tutte le specie chimiche presenti nel flusso; scriviamo la differenza di entalpia fra le specie in uscita dal processo e quelle in ingresso come:

$$\Delta H_{flux} = \sum_i n_i H_i - \sum_i n_i^0 H_i^0 \quad (2.9)$$

dove il significato dei simboli è immediatamente riconoscibile. Mettendo assieme le eqq. (2.5), (2.8) e (2.9), e ricordando la definizione di calore di reazione (2.3), si ottiene:

$$\Delta H_{flux} = \sum_i n_i^0 \int_{T_0}^T C_p dT + \xi \Delta H_r(T) \quad (2.10)$$



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

dove T e T_0 sono, rispettivamente, la temperatura finale e iniziale del processo. In alternativa alla (2.10), usando ancora la (2.5) e ricordando il significato dei coefficienti n_i , possiamo scrivere:

$$\Delta H_{flux} = \sum_i n_i \int_{T_0}^T C_p dT + \xi \Delta H_r(T_0) \quad (2.11)$$

Tenendo presente che la variazione di entalpia a pressione costante rappresenta il calore scambiato dal sistema, l'eq. (2.11) consente, finalmente, di calcolare la temperatura della fiamma nell'approssimazione adiabatica:

$$\sum_i n_i \int_{T_0}^T C_p dT + \xi \Delta H_r(T_0) = 0 \quad (2.12)$$

Per meglio comprendere l'uso della eq. (2.12), esaminiamo il caso della combustione di butano in aria servendoci di qualche grossolana semplificazione. Intanto, per evitare la risoluzione dell'equazione non lineare, usiamo capacità termiche medie. Pertanto, l'eq. (2.12) viene semplificata come:

$$T = T_0 - \frac{\Delta H_r(T_0)}{\sum_i n_i \bar{C}_p} \quad (2.13)$$

dove si è posto $\xi = 1$ (reazione completa). Ora, al posto delle capacità termiche medie useremo la legge di Dulong-Petit, tenendo presente che alle alte temperature entrano in gioco anche i gradi di libertà vibrazionali. Così, ad esempio, la capacità termica molare a pressione costante di una molecola biatomica, che a temperature ordinarie è $5R/2$, alle alte temperature diventa $7R/2$. Questo valore sicuramente sovrastima il contributo di molecole quali O_2 e N_2 . Tuttavia, usandolo come valore medio per tutte le molecole (anche quelle con più di due atomi) il calcolo si riaggiusta su valori più ragionevoli guadagnando in semplicità. Pertanto, usando la legge di Mayer, $\bar{C}_p = 9R/2 = 37.4 J/mole \cdot K$. Il bilancio di massa può essere impostato partendo dalla formula della reazione:



Riguardo al calore di reazione, abbiamo $\Delta H_r(T_0 = 25^\circ C) = -2.85 \cdot 10^6 J/mole$. Tuttavia, la (2.14) evidenzia che il calore standard considera l'acqua nello stato liquido. Pertanto, al suo posto conviene considerare il valore modificato per il passaggio dell'acqua dallo stato liquido a quello di vapore, ossia:



$\Delta \bar{H}_r = -2.63 \cdot 10^6 \text{ J/mole}$. Finalmente, le equazioni di bilancio per una mole di butano con un uguale concentrazione di ossigeno sono:

1) in ingresso: $n_{O_2}^0 = 6.5$ $n_{N_2}^0 = \frac{79}{21} 6.5 = 24.45$

2) in uscita: $n_{O_2} = 0$ $n_{N_2} = n_{N_2}^0 = 24.45$ $n_{H_2O} = 5$ $n_{CO_2} = 4$

Dalla (2.13) segue che $T = 2102\text{K}$. Il valore trovato è più basso di quello calcolato dall'eq. (2.12) usando gli appropriati calori specifici ($T = 2250 \text{ K}$). Tuttavia, questo semplice calcolo consente di rilevare alcune cose interessanti: ad esempio, che l'eccessivo arricchimento d'aria nella fiamma porta ad un aumento del valore numerico del denominatore nell'eq. (2.13) e, quindi, ad una diminuzione della temperatura della fiamma.

È opportuno sottolineare che la temperatura adiabatica rappresenta un dato ideale. Evidentemente, nei processi reali la temperatura di fiamma è significativamente più bassa rispetto ad essa, se non altro perchè viene meno l'ipotesi di completa adiabaticità del processo.

Bibliografia

G. M. Barrow, Chimica Fisica, Ed. Zanichelli 1976

I. Prigogine, Termodinamica dei processi irreversibili, Leonardo Edizioni Scientifiche 1971

3. Cenni di spettroscopia molecolare

In questo paragrafo introduciamo alcuni concetti di spettroscopia molecolare utili per familiarizzarci con la notazione piuttosto complessa usata in questo campo.

La notazione degli stati molecolari presenta similitudini con quella usata per gli stati atomici. Le proiezioni dei momenti angolari orbitali L e di spin S del sistema elettronico sono indicate rispettivamente come $\Lambda h/2\pi$ e $\Sigma h/2\pi$ dove $\Lambda = 0, 1, \dots, L$ (sono considerati ridondanti i valori negativi) e $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$. Lo stesso simbolo Σ viene usato per indicare lo stato $\Lambda = 0$. Gli stati con $\Lambda = 1, \Lambda = 2$ vengono indicati rispettivamente con i simboli Π e Δ (S, P e D per gli stati atomici). A ciascun numero quantico Λ viene associata una molteplicità di stati $2|\Sigma| + 1$ con altrettanti valori $\Omega = \Lambda + \Sigma$. I diversi stati sono genericamente indicati come:

$$^{2|\Sigma|+1} X_{\Omega}$$

dove $X = \Sigma, X = \Pi, X = \Delta$, ecc. Talvolta, viene usato indicare la parità degli stati (g =pari, u =dispari) e l'ordine dei vari multipletti (A, B, C ecc.).



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

Le transizioni molecolari possono coinvolgere stati vibrazionali e rotazionali. Per le bande rotazionali vengono usati appositi simboli in relazione al cambiamento di simmetria della parte rotazionale della funzione d'onda molecolare. Questa può risultare simmetrica o antisimmetrica per riflessione delle coordinate rispetto all'origine del sistema di riferimento. Se J indica il numero quantico rotazionale, la funzione d'onda rotazionale ha la stessa parità di J . Occorre tenere presente che il moto rotazionale della molecola, in generale, include il moto angolare orbitale e di spin dei suoi costituenti. Il modo in cui i numeri quantici sono tra loro collegati e, di conseguenza, il calcolo dell'energia rotazionale della molecola è stabilito da un complesso sistema di regole (regole di Hund). Da queste regole scaturiscono anche le regole di selezione per transizioni tra stati rotazionali. In molti casi vale la regola di selezione $\Delta J = \pm 1$. Le transizioni con $\Delta J = +1$ formano la branca R della banda rotazionale mentre quelle con $\Delta J = -1$ formano la branca P. In certi casi sono ammesse le transizioni $\Delta J = 0$ che formano la branca Q.

4. Notazioni spettroscopiche

Per una migliore comprensione dell'elaborato, si richiamano le notazioni spettroscopiche di uso comune usate nel testo.

$^1\Sigma^+$ = Stato elettronico fondamentale (componente di L nella direzione internucleare $\Lambda = 0$); molteplicità 1 (componente di spin nulla); gli stati rotazionali con J pari (compreso lo 0) mostrano invarianza di segno per riflessione su piano ortogonale alla direzione internucleare.

$^1\Sigma^-$ = Come sopra ma con invarianza di segno invertita (J dispari).

$^1\Pi$ = Stato elettronico con $\Lambda = 1$; molteplicità 1 (componente di spin nulla).

$^1\Delta^+$ = Stato elettronico con $\Lambda = 2$; molteplicità 1 (componente di spin nulla).

molecole biatomiche omonucleari

$^1\Sigma_g^+$ = Stato elettronico fondamentale; molteplicità 1; invarianza di segno per riflessione in J pari (compreso lo 0); simmetria per inversione (gerade)

$^1\Sigma_u^-$ = Stato elettronico fondamentale; molteplicità 1; antisimmetria per inversione (ungerade); lo stato antibonding inverte la parità per riflessione degli stati rotazionali (in questo caso si ha la stessa parità di $^1\Sigma_g^+$).

In caso di doubling, i sottolivelli hanno segno opposto con ordine alternato fra livelli successivi. Per maggiore completezza, alcune note di approfondimento sono riportate in appendice.



5. Caratterizzazione del radicale OH

Il radicale OH è una specie chimica molto importante nell'ambito degli studi sulla caratterizzazione termica delle fiamme in genere ed, in particolare, le fiamme premiscelate di laboratorio che danno luogo ad emissioni nell'ultravioletto (UV) riconducibili a transizioni elettroniche. I radicali OH sono presenti in molti tipi di fiamma e gas caldi contenenti ossigeno e idrogeno. Essi possono essere formati nella regione di combustione primaria come radicali eccitati OH^* . Nelle combustioni di idrocarburi la reazione più comune è:



La banda OH ($A^2\Sigma, v=0 \rightarrow X^2\Pi, v'=0$) è composta da 4 branche principali: R_1 , R_2 , Q_1 e Q_2 , rispettivamente con inizio a 306.537 nm, 306.76 nm, 307.044 nm e 308.986 nm. In figura (5.1) è mostrato lo spettro di emissione ottenuto dalla combustione di una miscela idrogeno/ossigeno. Oltre allo spettro UV è mostrato lo spettro NIR a bassa risoluzione. Questa regione spettrale è molto interessante in quanto qui cadono le transizioni rotovibrazionali che avvengono nello stesso stato elettronico $X^2\Pi$. Lo schema delle transizioni mostrato in figura (5.2) è valido per spiegare tutte le bande IR interessate. Esso ci tornerà utile come modello di riferimento per l'indagine sulle fiamme effettuata nei nostri laboratori.

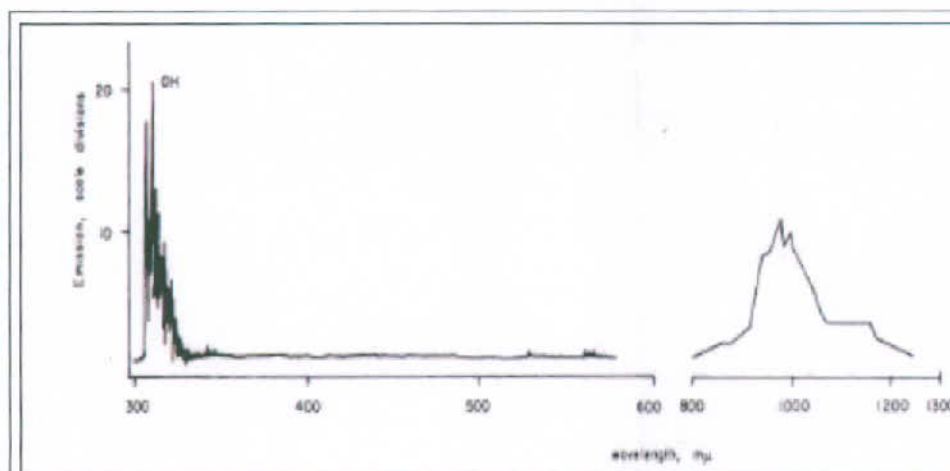


Figura (5.1): Spettro di fiamma da combustione di miscela idrogeno/ossigeno.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

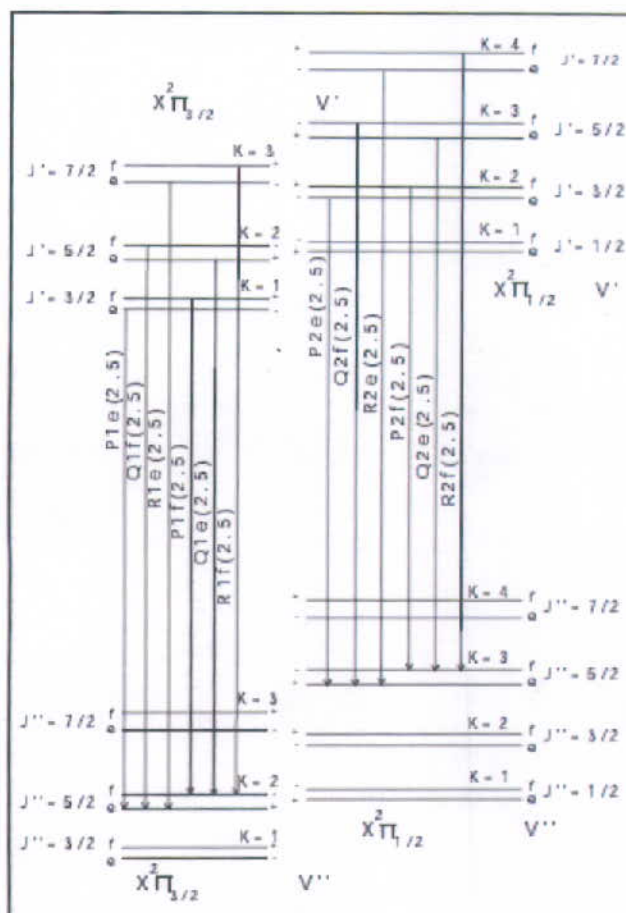


Figura (5.2): Schema di transizioni del radicale OH nella regione dell'IR

Si noti che lo stato $X^2\Pi$ indica l'esistenza di un doppietto $X^2\Pi_{1/2}$ e $X^2\Pi_{3/2}$. Le transizioni rotovibrazionali avvengono fra stati con differenti numeri quantici vibrazionali e rotazionali. Tipicamente, nella regione spettrale considerata, il salto di numero quantico vibrazionale è $\Delta v = v' - v'' = 3 \div 4$. Il momento angolare K può essere usato per la numerazione degli stati rotazionali. Tenendo conto anche dello spin elettronico, con questa nomenclatura il momento angolare J è uguale a $K+1/2$ nello stato $X^2\Pi_{3/2}$ e $K-1/2$ nello stato $X^2\Pi_{1/2}$. Ciascun doppietto Λ ha un'indicazione + e - dipendente dalla parità per riflessione (si veda paragrafo precedente). Il livello più basso del doppietto è indicato con la lettera e , mentre quello più alto è indicato con la lettera f . Le transizioni P, Q e R sono state definite in precedenza. Si noti in parentesi il valore di J dello stato finale della transizione. In figura (5.3) è mostrata la parte dello spettro che ricade nella regione spettrale di interesse. Ogni riga è opportunamente individuata; oltre alla lunghezza d'onda (corretta per l'indice di rifrazione dell'aria) viene specificato il salto vibrazionale $v' - v''$. L'altezza relativa dei picchi non ha rilievo in quanto tiene conto di parametri che non sono comparabili con quelli della fiamma.

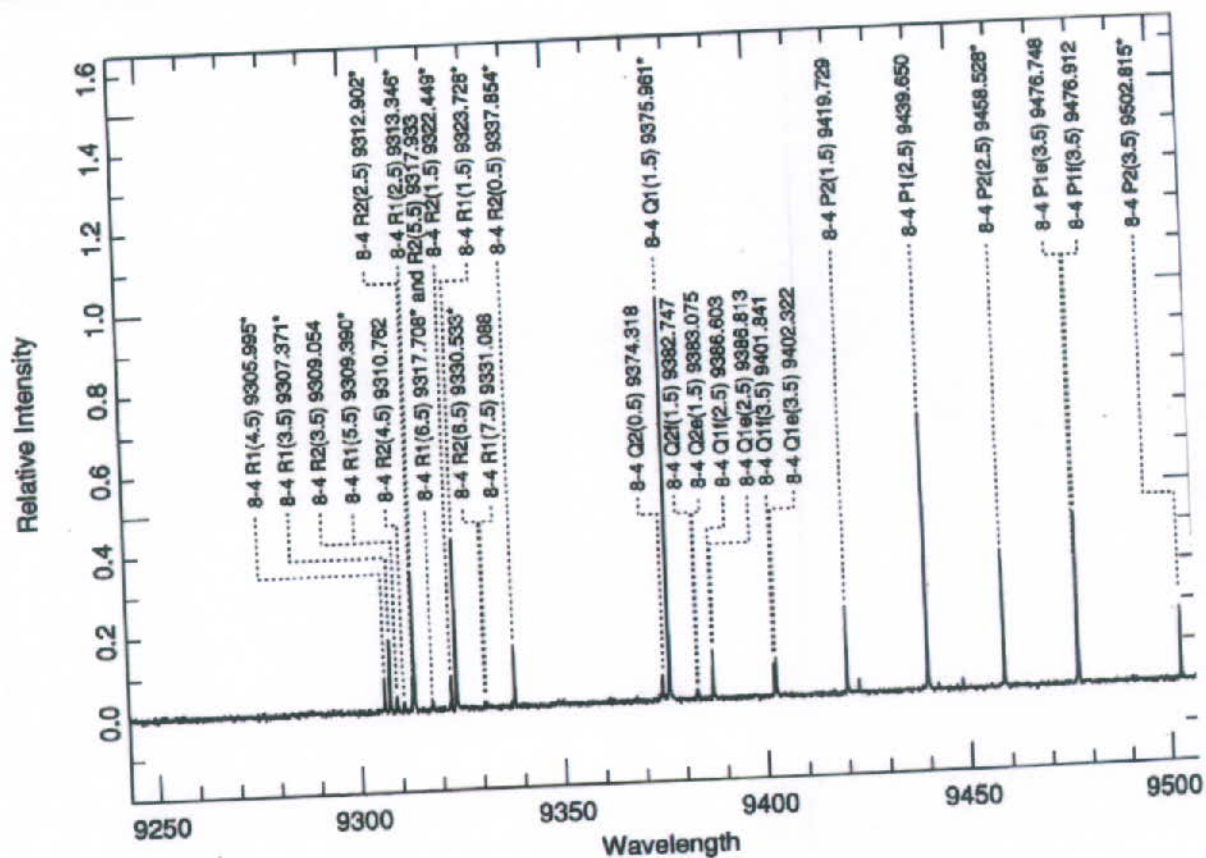


Figura (5.3): righe spettrali della molecola OH nella regione NIR.

Bibliografia

- C. de Izarra, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 1967-1704
Pungor, E., Cornides, I.; (1969), Emission problems of unsalted flames, in *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry - Vol. 1*, J.A. Dean and Th. C. Rains Ed.s, Dekker, London, UK
Osterbrock D.E., Fulbright J. P. Bida T., PASP **109** (1997) 614-627.



6. La caratterizzazione delle righe

6.1 Il processo di ricostruzione

In questo paragrafo viene mostrato il procedimento di ricostruzione di una sequenza spettrale, utilizzando le serie R1 e P1 delle transizioni rotovibrazionali 8-4 del radicale OH riportate in fig. 5.3 sino a 950 nm. A questo scopo, si fa uso delle eqq. A.12, A.13 e A.20 riportate in appendice in cui si trascurano le piccole correzioni per la distorsione centrifuga. Da esse segue che il numero d'onda della riga associata al numero quantico K'' nella data sequenza spettrale risulta:

$$\nu = 1/\lambda = \{E_0/hc + [K'(K'+1) - 1]B' - [K''(K''+1) - 1]B''\} \quad (6.1)$$

dove $K' = K'' + 1$ per le righe R e $K' = K'' - 1$ per le righe P.

Inserendo nella relazione (6.1) le posizioni spettrali dei picchi dai dati di letteratura ed introducendo opportuni parametri di fit, sono state ottenute le ricostruzioni mostrate nelle figg. (6.1) e (6.2).

I parametri, ricavati da ricostruzioni indipendenti, sono in accordo entro l'errore dell'analisi.

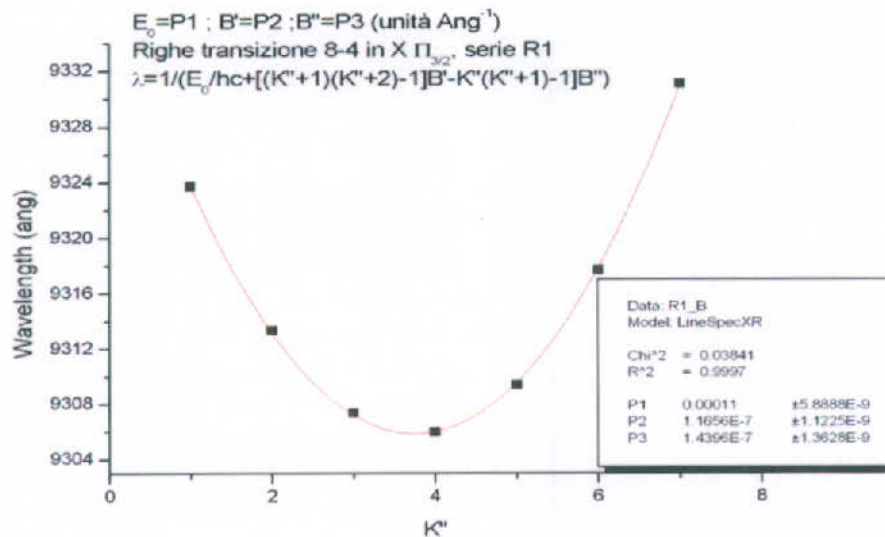


Figura 6.1. Ricostruzione della serie R1 (8-4) del radicale OH.

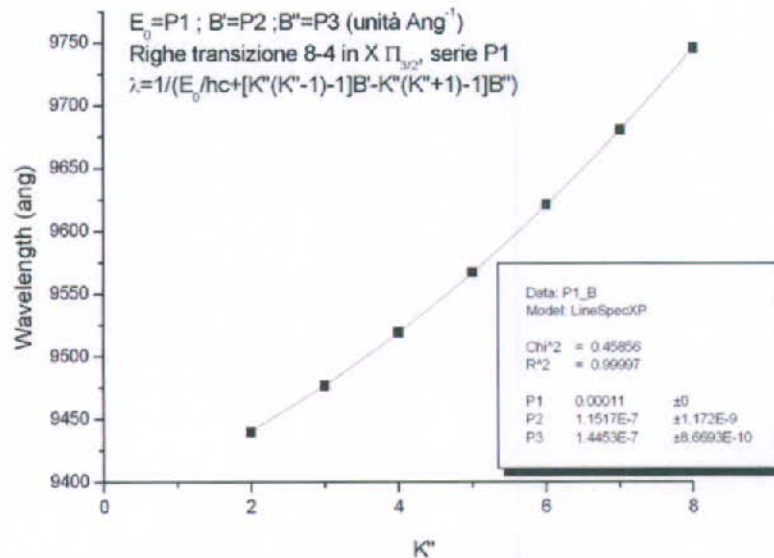


Figura 6.2. Ricostruzione della serie P1 (8-4) del radicale OH.

Successivamente lo stesso procedimento viene utilizzato per la caratterizzazione delle righe degli spettri registrati in laboratorio.

6.2 Temperatura rotazionale delle fiamme: analisi alla Boltzmann.

Prima di procedere con l'analisi alla Boltzmann degli spettri molecolari, è opportuno rielaborare l'espressione per l'intensità di emissione giustificata in appendice (A.16) e che qui richiamiamo per semplicità:

$$I_{em} = S_{em}(v, T)(J' + J'' + 1) \exp[-B' J'(J'+1)hc / kT] \quad \text{con } S_{em}(v, T) = C_{em} v^4 / f_r. \quad (6.2)$$

Infatti, per la ricostruzione della sequenza spettrale attuale si è assunto lo schema della molecola OH nelle transizioni rotovibrazionali di tipo P. Su questa base, costruiamo i numeri quantici del momento angolare totale secondo la relazione $J = K - 1/2$ (vedi Appendice e fig. 5.2).

Pertanto, in base all'equazione (A.20), ossia:

$$E_r = \left[K(K+1) - \Lambda^2 \right] \frac{\hbar^2}{2I} = \left[K(K+1) - \Lambda^2 \right] B hc$$



l'eq. (6.2) deve essere riscritta come

$$I(K) = \frac{C_{em}}{\lambda^4} (2K+1) \exp\{-B[K(K+1)-1]hc/k_B T\} \quad (6.3)$$

dove si è trasformato in lunghezza d'onda il fattore dipendente dalla frequenza, mettendo tutte le costanti dentro C_{em} ; quest'ultima viene assunta indipendente da K . Eventualmente, in seguito apporteremo delle correzioni empiriche per tenere conto delle effettive forze di oscillatore associate alle transizioni molecolari.

Normalizzando lo spettro rispetto ad una delle sue righe, abbiamo:

$$\ln\left\{\frac{I(K)}{I(K_0)}\left[\frac{\lambda^4}{\lambda_0^4}\right]/(2K+1)\right\} = A - B[K(K+1)-1]hc/k_B T \quad (6.4)$$

oppure

$$\ln\left\{\frac{I(K)}{I(K_0)}\left[\frac{\lambda^4}{\lambda_0^4}\right]/(2K+1)\right\} = A - E_r(K)/k_B T \quad (6.5)$$

dove A è una costante additiva utilizzata come parametro libero nel procedimento di fit.

Considerate le altezze normalizzate dei picchi dedotte dagli spettri, e procedendo con i fit secondo la (6.4) o la (6.5) si può risalire alla temperatura rotazionale della fiamma che rappresenta l'obiettivo del lavoro.

7. Spettri di fiamma: rilevazioni sperimentali

7.1 Intervallo spettrale VIS

Sebbene lo studio degli spettri di fiamma nel visibile (VIS) non sembri immediatamente utilizzabile per le applicazioni di nostro interesse, è utile soffermarsi un poco su questo argomento. A nostra conoscenza, le specie chimiche più rilevanti nella spettroscopia delle fiamme di idrocarburi sono, oltre al gruppo OH, i complessi CH. Riguardo al radicale CH eccitato (CH^*), molto probabilmente esso non si forma direttamente dalla rottura della molecola di idrocarburo (i radicali CH possono avere questa origine primaria) ma da processi secondari del tipo:



dove vengono coinvolti radicali OH e C_2 .

Solitamente il contributo più rilevante allo spettro VIS viene dato intorno a $\lambda = 431.5$ nm ($A^2\Delta, v=0, \rightarrow X^2\Pi, v'=0$ - Fig. 1). Questo degrada verso il violetto con un sistema di R-righe (Fig. 7.1) e due importanti sistemi di Q-righe a 431.25 nm e 431.50 nm. Le righe P della banda rotazionale



sono sovrapposte con la banda $\Delta\nu = 2$ (Banda Swan) di emissione da parte dei gruppi C_2 . A circa 432.4 nm si osserva anche un accumulo di Q-righe della banda 2-2.

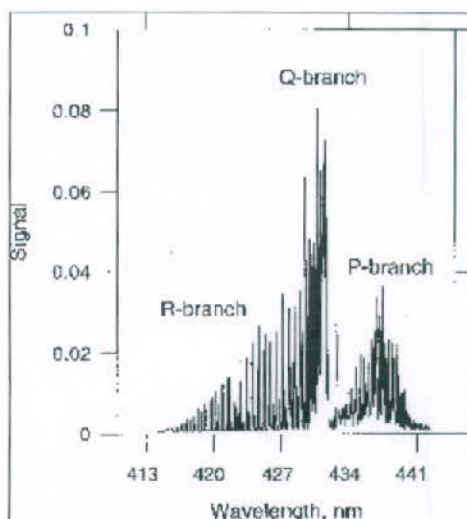


Figura 7.1. Spettro roto-vibrazionale dei radicali CH in fiamma ossiacetilenica (Kim).

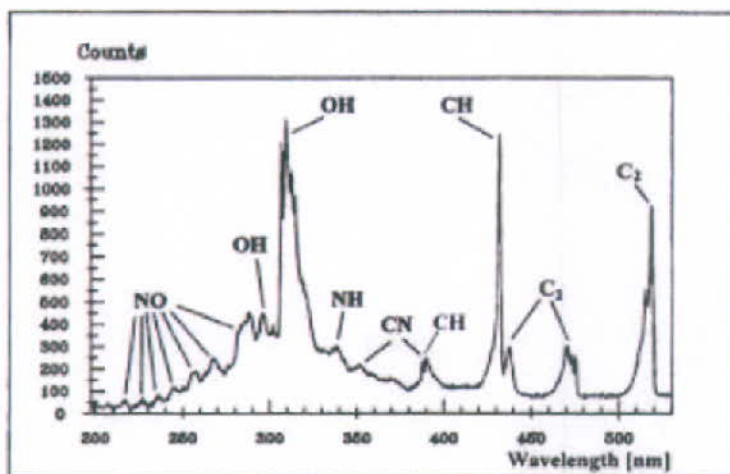


Figura 7.2. Spettro da una fiamma ottenuta per combustione di butano premiscelato con aria ((Kim).

Nelle figure (7.1) e (7.2) sono mostrati alcuni dettagli degli spettri che ci si aspetta dalle fiamme di idrocarburi. In particolare, la figura (7.2) è molto utile per identificare le emissioni nel visibile originate dai radicali biatomici.

Essa infatti ci consente di leggere con immediatezza gli spettri mostrati in figura (7.3) (dettaglio in figura 7.4) ottenuti dalla combustione di un miscuglio propano/butano con aria in due diverse



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

condizioni di premiscelazione: minimo e massimo consentito di aria. Gli spettri sono stati raccolti nei nostri laboratori mediante un analizzatore multicanale Hamamatsu-PMA-11 (300-800 nm).

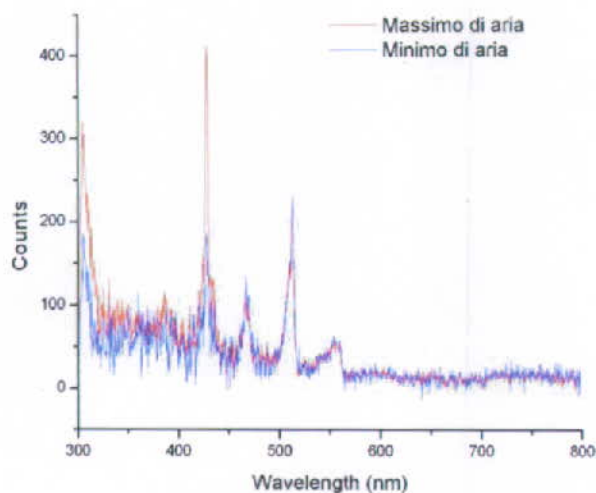


Figura 7.3. Spettro da una fiamma ottenuta per combustione di un miscuglio propano/butano premiscelato con aria.

Gli spettri sono stati scalati rispetto al picco Swan $\Delta v = 0$ del radicale C_2 . Si può notare che, sostanzialmente, la differenza fra le due fiamme diversamente premiscelate è un aumento di concentrazione delle specie CH e OH rispetto a C_2 quando si aumenta il flusso d'aria. Probabilmente, ciò si deve al fatto che OH e CH sono prodotti secondari della combustione che consumano C_2 .

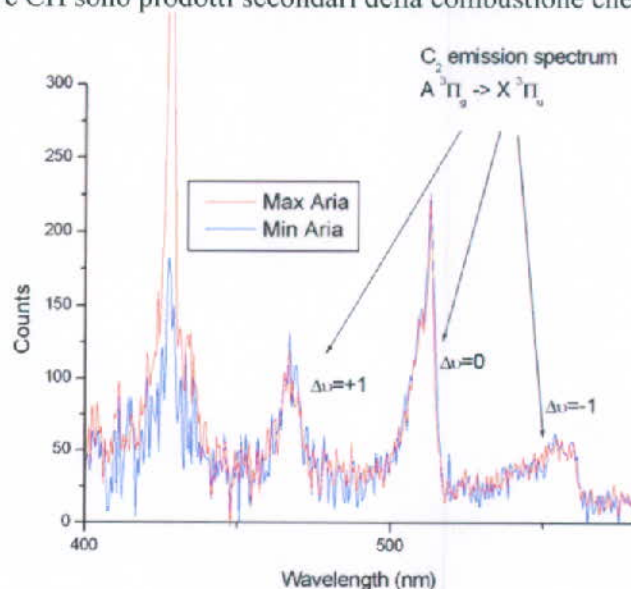


Figura 7.4. Dettaglio sulle transizioni del radicale C_2 .



Bibliografia

J. S. Kim and A. Cappelli, *Journal of Applied Physics* **84** (1998) 4595-602
C. de Izarra, , *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000) 1967-1704

7.2 Intervallo spettrale NIR

Lo studio, oggetto della presente relazione, è stato condotto su differenti tipi di fiamma ottenuti mediante bruciatori che permettevano il premiscelamento del comburente (aria/ossigeno) con diversi combustibili utilizzati (acetilene, propano/butano e butano).

Gli spettri sono stati raccolti nella regione del vicino infrarosso mediante uno spettrometro BWTek (800-1100 nm - risoluzione 0.5 ang).

La figura (7.5) mostra alcuni di essi registrati con vari tempi di accumulazione. Una prima ricognizione dei dati raccolti evidenzia la notevole somiglianza delle caratteristiche spettrali delle fiamme, soprattutto nella regione 927-1000 nm, presumibilmente occupata da uno stesso gruppo di sequenze rotovibrazionali. Questo fatto segnala la possibilità che il gruppo molecolare responsabile dell'emissione sia lo stesso in tutte i casi considerati. Ciò esclude la possibilità di marcare lo spettro delle fiamme con l'inserimento di idrocarburi ad hoc, almeno nella regione spettrale considerata. D'altra parte, questi dati suggeriscono che il gruppo molecolare o radicale sia una specie biatomica. Del resto, questa presenza è in accordo con le precedenti osservazioni riguardo agli spettri raccolti nella regione UV-visibile.

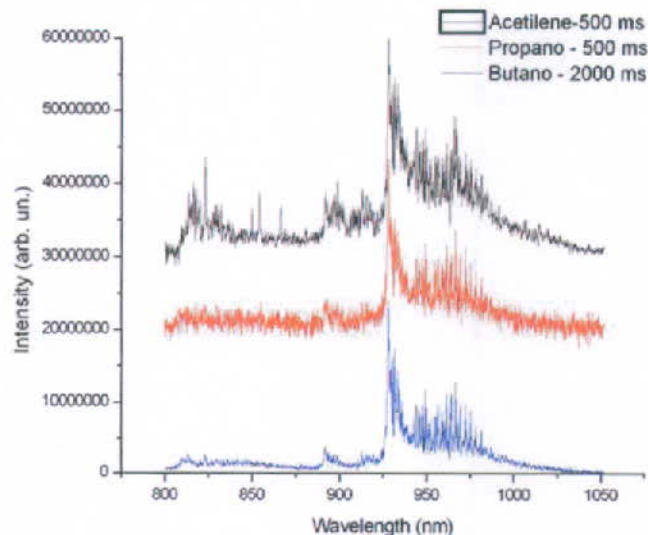


Figura 7.5. Spettri di differenti tipi di fiamma. Le fiamme propano/butano-aria e butano-aria sono state ottenute nelle condizioni di massima concentrazione dei combustibili consentita dai regolatori.



Poiché in seguito ci concentreremo su questa struttura di righe molecolari, è opportuno esaminarla in dettaglio considerando, ad esempio, lo spettro della fiamma prodotta dalla combustione della miscela propano/butano ricca di aria (figura 7.6). La somiglianza con analoghe strutture prodotte da radicali OH, suggerisce che il gruppo di righe nella regione 927-940 nm sia da attribuire ad una sovrapposizione delle sequenze R (fig. 7.7), mentre il più pulito gruppo di righe nella regione 950-990 nm sia da attribuire alle sequenze P (fig. 7.8. Tuttavia, un controllo delle posizioni spettrali delle righe sopra menzionate porta ad escludere che esse siano originate da transizioni del radicale OH.

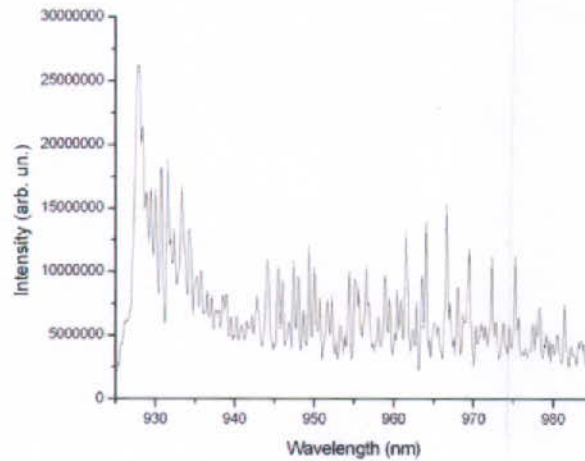


Figura 7.6: Spettro fiamma da bruciatore propano/butano. Tempo di accumulazione 2 secondi.

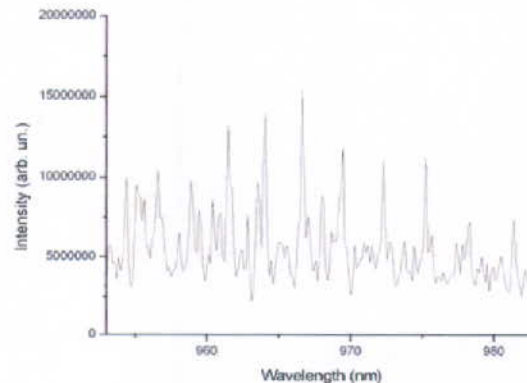
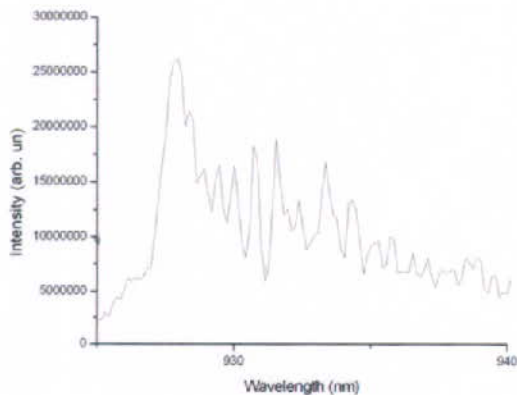


Figure 7.7-8: Spettro fiamma da bruciatore propano/butano: dettagli.



8. Analisi intervallo spettrale 950-985

La caratterizzazione termica della fiamma mediante analisi degli spettri molecolari, deve essere effettuata su una sequenza coerente di righe spettrali. Pertanto, è necessario che una determinata riga della sequenza considerata sia correttamente indicizzata dal suo effettivo numero quantico. A nostra conoscenza, finora non è mai stato condotto uno studio di questo genere nella regione spettrale compresa tra 950-985 nm. Oltre a ciò, escludendo il radicale OH, sono difficilmente reperibili informazioni sulle transizioni molecolari di radicali di nostro interesse in questa stessa regione spettrale. Di conseguenza, per poter proseguire in questo studio dovremo avvalerci di un adeguato modello per le transizioni molecolari da utilizzare come ipotesi di lavoro, la cui validità sarà poi valutata in base ai risultati ottenuti.

Seguendo il procedimento indicato, determiniamo i parametri della sequenza spettrale dominante prendendo come riferimento i dati delle posizioni dei picchi dedotti dalle registrazioni effettuate in laboratorio. A questo scopo, data la significativa somiglianza con gli spettri dei radicali OH, prendiamo come modello le transizioni P negli stati elettronici $X^2\Pi$. La figura (9.1) mostra il risultato di questa analisi effettuato considerando quelle che sono state valutate come le prime 12 righe della sequenza spettrale. In realtà, l'analisi è stata fatta mediante una formula che trascura gli effetti dinamici rotazionali sulle proprietà vibrazionali.

Nei calcoli successivi, questo dettaglio è risultato irrilevante preferendo all'accuratezza nella ricostruzione delle posizioni spettrali dei picchi la praticabilità dell'indagine spettrale. I dati delle posizioni effettive dei picchi e di quelle dedotte mediante i parametri di fit sono mostrati nella tabella 1. La funzione usata per il fit è stata costruita partendo dalle energie calcolate mediante la (A.20) per le transizioni P, ossia:

$$\lambda = \{P_1 + [K'(K'+1) - 1]P_2 - [K''(K''+1) - 1]P_3\}^{-1} \quad (8.1)$$

dove $K'' = K' + 1$ e

$$P_1 = E_0 / hc = 1.05467 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}, \quad P_2 = B' = 1.0637 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}, \quad P_3 = B'' = 1.1085 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$$



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

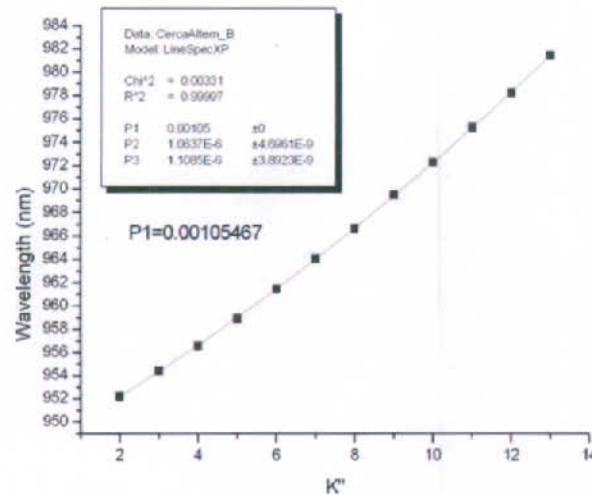


Figura 8.1. Analisi della sequenza P (vedi testo)

I parametri ricavati dall'analisi, reinseriti nel calcolo della sequenza P, possono eventualmente essere utilizzati nell'analisi di Boltzmann dello spettro.

Al solo scopo di esempio, sono mostrate le sequenze P alle temperature di 1800 e 2000 K ottenute inserendo nell'equazione (A.16) i parametri dell'analisi. Per confronto, i grafici così ottenuti sono sovrapposti allo spettro registrato. Quest'ultimo è stato preliminarmente corretto per la risposta spettrale del rivelatore. Come vedremo più avanti, si intende che l'analisi di Boltzmann deve essere effettuata partendo dalle altezze effettive delle righe spettrali. Queste devono essere misurate da una sequenza libera da sovrapposizioni con righe estranee. La figura 8.2 mostra da sé le difficoltà che si possono incontrare nel raggiungimento di questo scopo. In modo più evidente, queste difficoltà sono mostrate nella figura 8.3 dove, con minore accuratezza rispetto ai calcoli precedenti sono presentate le altre sequenze P e R ricostruite (per semplicità le sequenze Q sono state omesse. Lo spettro non è stato corretto per la risposta spettrale del rivelatore). Cionondimeno, sarà provata una determinazione delle temperature ricorrendo anche al confronto fra fiamme diverse.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

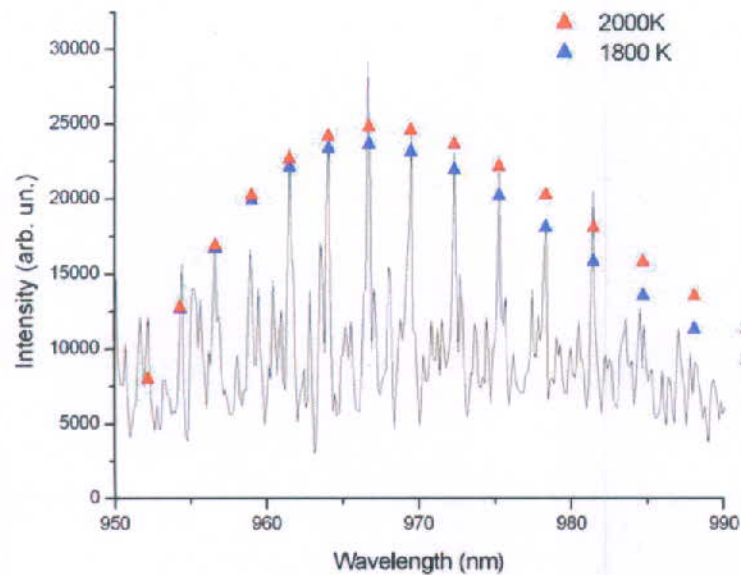


Figura 8.2. Confronto con sequenze ricostruite (fiamma propano/butano/aria-min). Si nota un effetto di doubling a partire dalla riga a 984.6 nm (che spiega il rapido abbassamento delle altezze dei picchi).

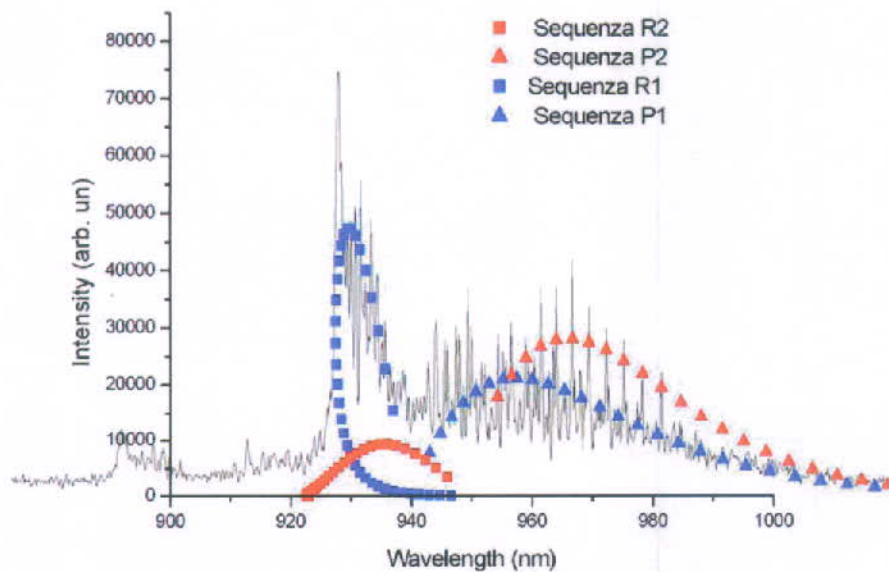


Figura 8.3. Presentazione qualitativa della struttura del gruppo spettrale 927-990 nm (fiamma propano/butano-aria/min)



Bibliografia

- C. de Izarra, , J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 1967-1704
P. Rousselot, C. Lidman, J. G. Cuby, G. Moreels, G. Monnet, Night-sky spectral atlas of OH emission lines in the near infrared, Astronomy and Astrophysics **354** (2000) 1134.
(Osterbrock D.E., Fulbright J. P. Bida T., PASP **109** (1997) 614-627.
S. A. Davidson, K. M. Evenson, J. M. Brown, The Astrophysical Journal, **546** (2001) 330-7

9. Determinazione della temperatura di torcia

Per la caratterizzazione termica delle fiamme sono state realizzate tre diverse miscele di combustibile-comburente; propano/butano-aria, acetilene/ossigeno e butano/aria

9.1 Torcia propano/butano

Come prima applicazione del procedimento alla Boltzmann, consideriamo il caso della fiamma prodotta da un bruciatore commerciale adatto per la combustione di miscele propano/butano. Questo bruciatore consente un certo grado di regolazione del premiscelamento con aria senza però raggiungere livelli di minimo (aria) tali da produrre fiamme con particolato incandescente (soot). Comunicazioni commerciali riferiscono che le fiamme così prodotte possono raggiungere la temperatura di 1700 K. Tuttavia, esse offrono valutazioni di tipo pratico, facendo riferimento agli effetti che producono sui materiali investiti dalle fiamme: non tengono conto della rapida perdita di calore dei materiali riscaldati (un problema tipico delle termocoppie).

Le figure (9.1) e (9.2) mostrano i risultati delle analisi alla Boltzmann basate sull'uso della eq. (6.5). Gli spettri sono stati registrati con tempi di accumulazione di 3 secondi e ottenuti da fiamme in condizioni di minimo d'aria (fig. 9.1) e massimo d'aria (fig. 9.2). La regione di osservazione considerata è quella del bulbo della fiamma. Le temperature stimate dalla pendenza della retta di fit ($T = -1/P2$) sono, rispettivamente, $T = 1960 \pm 155 K$ e $T = 2040 \pm 125 K$. Le incertezze sulla temperatura sono calcolate, in media, sulle incertezze del parametro del fit. Si tenga presente che per il propano, come per il butano, la massima temperatura adiabatica è 2250 K.

Gli errori osservati nella misura della temperatura sono generalmente causati dagli effettivi valori delle forze di oscillatore che danno luogo a significative deviazioni delle ampiezze di riga dall'andamento ideale alla Boltzmann. Tuttavia, come vedremo più avanti, le fluttuazioni spettrali, più evidenti con piccoli tempi di accumulazione, causano oscillazioni importanti del valore medio stimato dal fit.

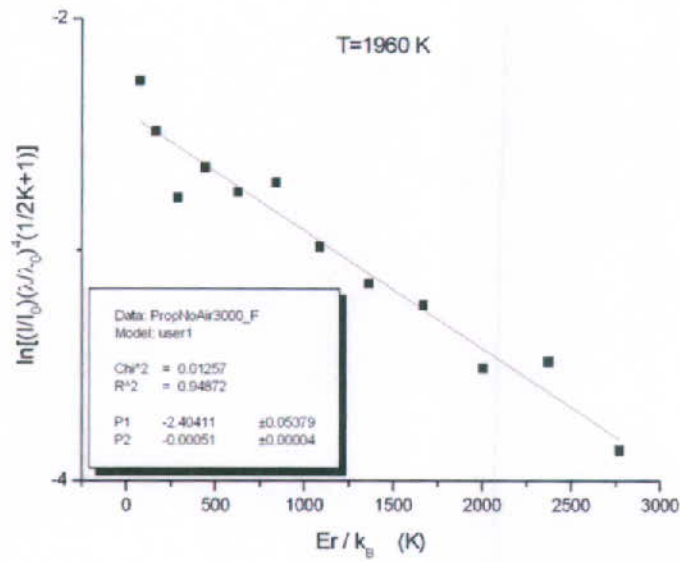


Figura 9.1.1. Analisi alla Boltzmann della fiamma propano/butano/aria (min).

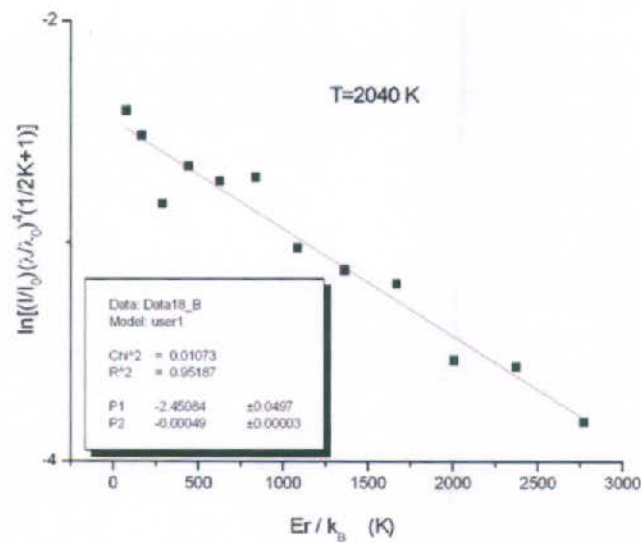


Figura 9.1.2. Analisi alla Boltzmann della fiamma propano/butano/aria (max).



9.2 Torcia Acetilene

Brevemente, proviamo il procedimento di analisi su una fiamma che può raggiungere alte temperature. Consideriamo la fiamma alimentata da una miscela acetilene/ossigeno. Poiché l'emissione nella regione del bulbo è dominata dall'incandescenza del soot presente, è stata presa in esame la regione di plume. La massima temperatura adiabatica per questo tipo di fiamma è 2900 K. La fig. 9.2. riporta l'analisi della registrazione ottenuta con tempo di accumulazione di 500 ms (fig. 8.1). La temperatura stimata è $T = 2631 \pm 296 K$. A nostro avviso, la bontà dell'analisi non è da ritenersi sufficiente. Probabilmente, in questo caso non è stato considerato nel valutare le intensità delle righe spettrali, un contributo dovuto da un inquinamento ottico del segnale generato dall'incandescenza del soot (contributo di corpo nero).

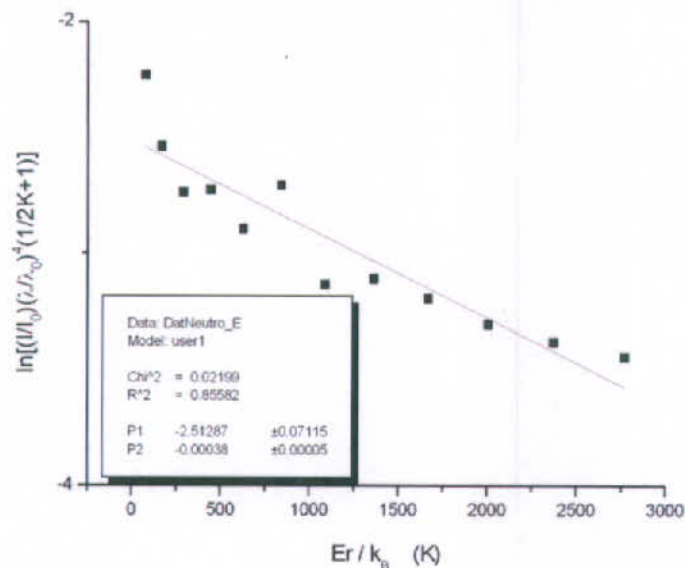


Figura 9.2. Analisi della fiamma acetilene/ossigeno (regione pluma).

9.3. Torcia butano

Come ulteriore applicazione, è stata analizzata la fiamma di un bruciatore alimentato con butano di tipo diverso da quello considerato nel paragrafo 9.1. Esso consente una maggior regolazione dell'aria, fino alla comparsa del soot. Tuttavia, le condizioni di fiamma considerate escludono la presenza di incandescenza. Argomento che sarà trattato in una fase successiva dello studio. Pertanto, quando si riporta la condizione di minimo d'aria si esclude la presenza di soot e, quindi di un contributo luminoso dovuto all'incandescenza del particolato.

Le figure 9.3.1 e 9.3.2 mostrano le analisi di fiamme (bulbo) registrate in momenti diversi, con tempi di accumulazione di 3 secondi, in condizione di minima percentuale d'aria. Da esse, rispettivamente, si stimano temperature di fiamma $T = 1852 \pm 104 K$ e $T = 1887 \pm 107 K$.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

Le figure 9.3.3 e 93.4 mostrano le analisi di fiamme alimentate con massimo flusso d'aria consentito. I tempi di accumulazione sono di 3 secondi. Le temperature stimate sono, rispettivamente, $T = 1923 \pm 110 \text{ K}$ e $T = 1961 \pm 140 \text{ K}$.

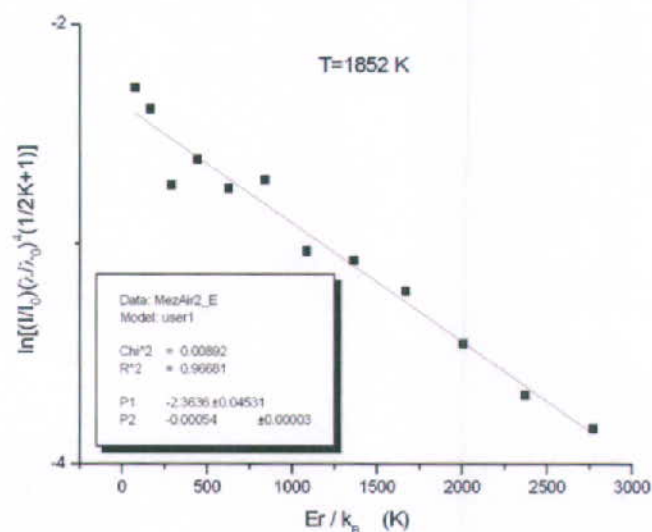


Figura 9.3.1. Analisi alla Boltzmann della fiamma butano/aria (min):registrazione 1.

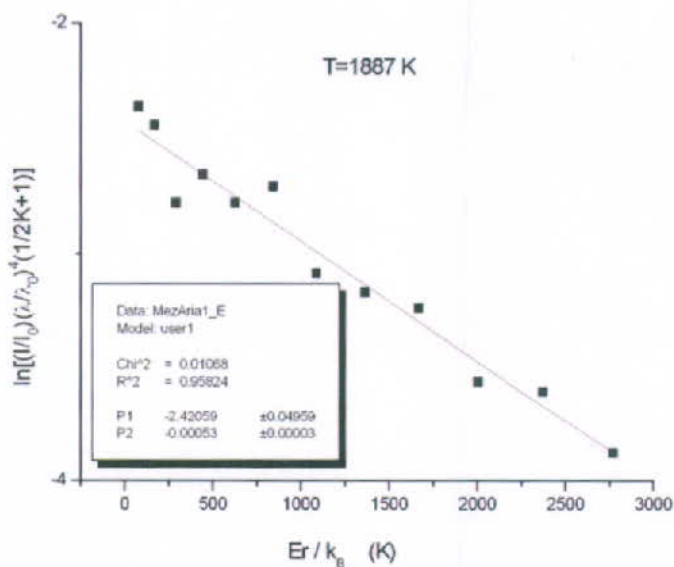


Figura 9.3.2. Analisi alla Boltzmann della fiamma butano/aria (min):registrazione 2.

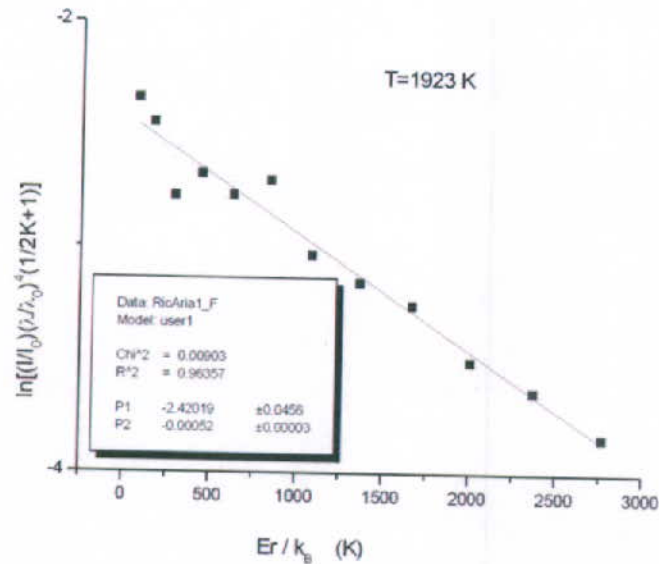


Figura 9.3.3. Analisi alla Boltzmann della fiamma butano/aria (max):registrazione 3.

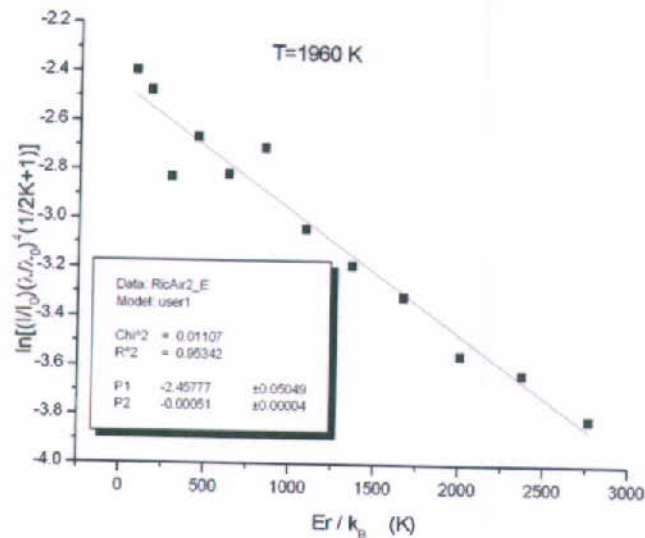


Figura 9.3.4. Analisi alla Boltzmann della fiamma butano/aria (max):registrazione 3.

Come già accennato in precedenza, sulla incertezza nella stima della temperatura pesano soprattutto i valori effettivi delle forze di oscillatore. In questa situazione, l'incertezza originata dalle fluttuazioni è meno evidente sulla singola registrazione. Invece, essa appare molto chiaramente quando



si effettuano registrazioni successive, con maggiore evidenza al diminuire del tempo di accumulazione. Le figure 9.3.5 e 9.3.6 mostrano le analisi di due registrazioni successive (a distanze di pochi secondi l'una dall'altra) raccolte con tempi di accumulazione di 1 secondo. Le temperature stimate sono $T = 1923 \pm 154 K$ e $T = 2083 \pm 184 K$.

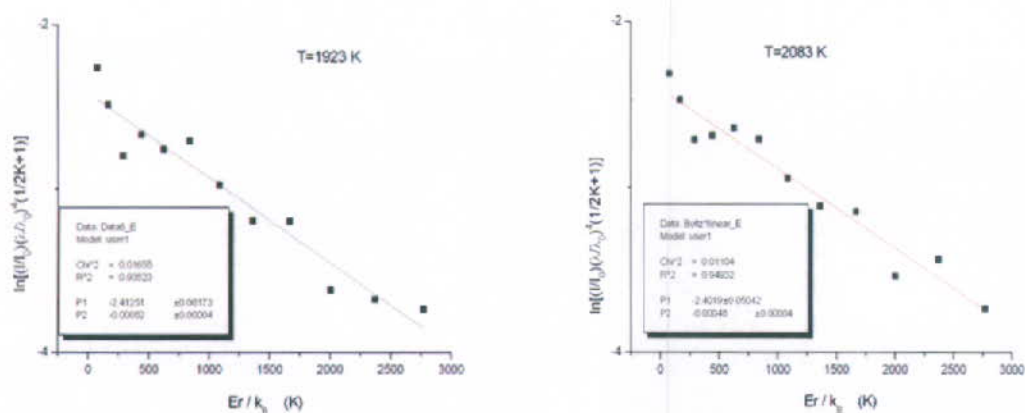


Figura 9.3.5-6. Analisi alla Boltzmann della fiamma butano/aria (max). Registrazioni prese in tempi ravvicinati con tempi di accumulazione di 1 secondo.

10. Osservazioni conclusive

Lo studio effettuato sulle fiamme di laboratorio originate da idrocarburi leggeri, ha evidenziato che nella regione spettrale 300-1100 nm non vi sono tracce spettrali caratteristiche delle specie chimiche del combustibile utilizzato. Parallelamente, si è notata una notevole somiglianza tra gli spettri molecolari delle fiamme originate dai diversi combustibili (acetilene, propano, butano). Questa occorrenza, a prima vista sfavorevole, potrebbe, invece, dare la possibilità di determinare la temperatura di fiamma prescindendo, entro certi limiti, dal combustibile.

E' stata dedicata una particolare attenzione ad un gruppo di righe spettrali non riportato nella letteratura disponibile, al fine di valutarne l'utilizzabilità per caratterizzazioni termiche di fiamma. Mediante opportuni modelli, da questo spettro è stata individuata una sequenza coerente di righe rotovibrazionali. Le temperature rotazionali delle fiamme dedotte mediante il procedimento standard alla Boltzmann, danno risultati compatibili con quelle attese dalle stime teoriche di temperature adiabatiche. Le incertezze sui valori dedotti si mantengono, allo stato attuale, intorno ai 100°C anche nelle migliori condizioni sperimentali (lunghi tempi di accumulazione e stabilità delle fiamme). Questo fatto è dovuto agli effettivi valori delle forze di oscillatore delle transizioni molecolari che tengono le intensità delle righe caratteristiche lontane dalla curva di Boltzmann ideale usata nel presente studio. Al fine di migliorare la precisione nella determinazione della temperatura la conoscenza di questi parametri richiede un lavoro di verifica onde evitare di introdurre artefatti causati da inopportune correzioni.



Appendice

Nota di approfondimento 1: Energia cinetica rotazionale.

Riguardo ai moti rotazionali, ragionando in termini classici, la molecola è un oggetto che, in generale, può essere caratterizzata da tre momenti di inerzia per rotazioni allineate lungo tre direzioni ortogonali. Il caso per noi più interessante è quello delle molecole lineari, in particolare le molecole biatomiche, che hanno due momenti di inerzia uguali, ossia quelli per rotazioni attorno ad assi ortogonali all'asse di simmetria. Più in generale, le molecole non lineari che presentano caratteristiche analoghe prendono il nome di "symmetric tops".

Dalla meccanica classica vediamo che l'energia cinetica rotazionale di un corpo rigido può essere scritta come:

$$E_r = \frac{1}{2} \frac{P^2}{I} \quad (\text{A.1})$$

dove P è il momento angolare della molecola e I il suo momento di inerzia attorno all'asse di rotazione. Invece, in meccanica quantistica, data la quantizzazione del momento angolare:

$$P^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad (\text{A.2})$$

scriviamo

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{A.3})$$

L'eq. (A.3) spiega che solo i moti rotazionali attorno agli assi ortogonali a quello di simmetria (delle molecole lineari) sono rilevanti ad energie ordinarie, in quanto il momento di inerzia attorno all'asse di simmetria è molto piccolo.

L'equazione (A.3), sebbene rappresenti una buona approssimazione dell'energia rotazionale del sistema lineare, non si accorda esattamente ai dati sperimentali, soprattutto per grandi valori di J . Causa la distorsione centrifuga, in condizioni di moto vibrazionale armonico, il calcolo dell'energia rotazionale deve essere così modificato:

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} - hc D J^2 (J+1)^2 \quad (\text{A.4})$$

dove

$$D = 4 \frac{B^3}{\omega_0^2} \quad (\text{A.5})$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (\text{A.6})$$



Essendo ω_v , la frequenza del moto vibrazionale. Talvolta, nei testi di spettroscopia si trova rappresentata la quantità:

$$F(J) = E_J / hc = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad (\text{A.7})$$

Evidentemente, l'eq. (A.7) ci porta direttamente al calcolo dei numeri d'onda associati alle separazioni di riga degli spettri molecolari.

Nota di approfondimento 2. Le transizioni rotovibrazionali.

In prima approssimazione, trascurando l'energia traslazionale, l'energia totale di una molecola può essere scritta come somma dell'energia elettronica (E_e), dell'energia vibrazionale (E_v) e della energia rotazionale (E_r), ossia:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (\text{A.8})$$

Nel formalismo dei numeri d'onda, analogamente alla (A.7) scriviamo:

$$T = T_e + G(v) + F(J) \quad (\text{A.9})$$

dove $T_e = E_e / hc$ e $G(v) = E_v / hc$, avendo usato v come numero quantico vibrazionale.

Le transizioni che possono produrre assorbimento o emissione di energia elettromagnetica sono:

- 1) Cambiamenti della energia rotazionale (campo delle micro-onde).
- 2) Cambiamenti di energia vibrazionale, usualmente accompagnati da cambiamenti rotazionali (Infrarosso).
- 3) Cambiamenti di energia elettronica, usualmente accompagnati da processi vibrazionali e rotazionali (UV, visibile).

Il processo 3 porta in generale ad una linea spettrale il cui numero d'onda è:

$$\nu = (T'_e - T''_e) + [G(v') - G(v'')] + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')] \quad (\text{A.10})$$

Per una data transizione elettronica e vibrazionale, l'eq. (A.10) stabilisce la struttura delle bande rotazionali. Come indicato nel paragrafo 3 queste obbediscono alle regole di selezione $\Delta J = \pm 1, 0$ e $\Delta J = \pm 1$ che definiscono le branche delle bande rotazionali:

Branca R ($J' - J'' = 1$)

$$\nu = \nu_0 + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')] \quad (\text{A.11})$$

oppure

$$\nu = \nu_0 + [F_{v'}(J''+1) - F_{v''}(J'')] = R(J'') \quad (\text{A.12})$$



Branca P ($J'-J''=-1$)

$$\nu = \nu_0 + [F_{v'}(J''-1) - F_{v''}(J'')] = P(J'') \quad (\text{A.13})$$

Branca Q ($J'-J''=0$)

$$\nu = \nu_0 + [F_{v'}(J'') - F_{v''}(J'')] = Q(J'') \quad (\text{A.14})$$

E' consuetudine usare le eqq. (A.12)-(A.14) mettendo genericamente J al posto di J''.

Nota di approfondimento 3. Popolazione di livelli rotazionali, vibrazionali e intensità di bande.

Le intensità di assorbimento o di emissione delle righe roto-vibrazionali dipendono in primo luogo dalla temperatura di equilibrio del sistema di molecole. Al riguardo, occorre tenere presente che la temperatura di equilibrio, dati i differenti tempi caratteristici dei processi di scambio energetico interno nel sistema di molecole, è un concetto che va riferito al tipo di grado di libertà che viene considerato. Così, ad esempio, usiamo riferirci ad una temperatura elettronica e ad una temperatura rotazionale. Quest'ultima risulta la temperatura più vicina a quella traslazionale delle molecole.

Comunque, mantenendo per ora il riferimento ad un'unica temperatura T, potremmo dire che il numero di molecole N_J nel livello rotazionale J può essere proporzionale a $(2J+1)\exp(-E_J/kT)$ dove il fattore $2J+1$ definisce la molteplicità dei livelli degeneri (peso statistico). Eventualmente, si può tenere conto di un ulteriore fattore che tenga conto della probabilità associata ad un dato stato vibrazionale, ossia $\exp(-E_v/kT)$. Però, poiché siamo interessati alla sola indagine dentro una banda rotazionale, possiamo tralasciare quello che dipende dal cambiamento di stato vibrazionale. Così, si dimostra che l'intensità della riga rotovibrazionale in assorbimento è:

$$I_{abs} = S_{abs}(\nu, T)(J'+J''+1)\exp[-B''J''(J''+1)hc/kT] \quad (\text{A.15})$$

dove si tiene conto che lo stato di partenza è qui indicato con il simbolo che di solito si usa per quello a minore energia. Il fattore $S_{abs}(\nu, T) = C_{abs}\nu/f_r$ include un opportuno coefficiente, C_{abs} , collegato alla sezione d'urto del processo (in realtà, tutto ciò che dipende da J' e J'' nel fattore dell'esponenziale è racchiuso nella forza dell'oscillatore indicato, ad es., come $C_{J',J''}$) e la funzione di partizione rotazionale f_r .

Per l'intensità di emissione abbiamo:

$$I_{em} = S_{em}(\nu, T)(J'+J''+1)\exp[-B'J'(J'+1)hc/kT] \quad (\text{A.16})$$

dove $S_{em}(\nu, T) = C_{em}\nu^4/f_r$.



Nota di approfondimento 4. Numeri quantici molecolari in sistemi biatomici.

in precedenza, la molecola biatomica è stata trattata come un oggetto classico con valori quantizzati del momento angolare. Tuttavia, a determinare il momento angolare complessivo della molecola intervengono anche gli stati quantistici di momento angolare della distribuzione elettronica. Tenendo presente che nella molecola biatomica c'è un forte campo elettrico orientato nella direzione internucleare, ne risulta che il momento angolare orbitale complessivo e il momento di spin complessivo degli elettroni risultano disaccoppiati (ipotesi di piccola distanza interatomica e campo elettrico molto forte) e in precessione attorno a questa direzione. La precessione del momento angolare orbitale è determinata da una interazione di dipoli elettrici nucleare-elettronico. Invece, la precessione dello spin è determinata dal campo magnetico originato dal moto orbitale elettronico. Pertanto, il contributo elettronico rilevante $\Omega\hbar$ nel momento angolare complessivo della molecola si sviluppa lungo la direzione internucleare. La composizione con il momento angolare $N\hbar$ associato alla rotazione del sistema biatomico diventa alquanto semplice. Infatti, quest'ultimo risulta ortogonale a quello medio elettronico (e perciò debolmente accoppiato ad esso) cosicché il momento angolare risultante può essere calcolato come:

$$J(J+1)\hbar^2 = (N^2 + \Omega^2)\hbar^2 \quad (\text{A.17})$$

L'equazione (A1) sostituita da:

$$E_r = \frac{1}{2} \frac{N^2}{I} \quad (\text{A.18})$$

diventa:

$$E_J = [J(J+1) - \Omega^2] \frac{\hbar^2}{2I} = [J(J+1) - \Omega^2] B h c \quad (\text{A.19})$$

Può accadere che il campo magnetico originato dal moto orbitale sia troppo debole per orientare la precessione dello spin così che prevalga, in importanza, l'accoppiamento tra momento orbitale $\Lambda\hbar$ e momento internucleare $N\hbar$. Questi danno luogo ad un momento angolare risultante $K\hbar$ che si accoppia al momento di spin $S\hbar$. Il numero quantico rotazionale K può assumere valori $\Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2$ etc. Il numero quantico J può assumere valori:

$$J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S|$$

A parte la situazione $K < S$, ciascun livello rotazionale con dato K ha $2S+1$ molteplicità in J .
Si osservi che nel caso considerato:

$$K(K+1)\hbar^2 = (N^2 + \Lambda^2)\hbar^2$$

così che dalla (A.18) segue:

$$E_r = [K(K+1) - \Lambda^2] \frac{\hbar^2}{2I} = [K(K+1) - \Lambda^2] B h c \quad (\text{A.20})$$



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
CENTRO GRANDI STRUMENTI

Per concludere questo paragrafo si dovrebbe considerare il caso molto più complicato in cui il campo elettrico internucleare non è abbastanza forte da consentire il disaccoppiamento tra momenti angolari elettronici. Tuttavia, la problematica che ci accingiamo ad affrontare non prevede di dover considerare questa situazione che, pertanto, viene tralasciata.

Nota di approfondimento 5. Il Λ doubling.

Nella nota precedente si è assunto che il momento angolare $N\hbar$ sia disaccoppiato da quello orbitale $\sqrt{L(L+1)}\hbar$ (e accoppiato alla componente $\Lambda\hbar$). Questo è rigorosamente vero per $\Lambda=0$. Invece, nel caso $\Lambda \neq 0$ occorre tenere conto di questo accoppiamento che porta ad uno splitting dei livelli rotazionali che cresce al crescere di J .

Bibliografia

S. Walker and H. Straw, Spectroscopy vol.2, Chapman&Hall (London,1962)