



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA ENERGETICA

**MODELLAZIONE DELLA SEZIONE DI
GENERAZIONE DEL VAPORE IN UN
SISTEMA ENERGETICO PER LA
PRODUZIONE DI IDROGENO DALLA
COMBUSTIONE DI ALLUMINIO**

Tesi di laurea magistrale in Sistemi Energetici Avanzati, ad Idrogeno e per P2G

Relatore

Prof. Andrea De Pascale

Presentata da

Elena Lorenzini

Correlatrici

Prof. Lisa Branchini

Prof. Maria Alessandra Ancona

Sessione marzo 2025

Anno Accademico 2024/2025

INDICE

Indice delle figure.....	5
Indice delle tabelle.....	8
Abstract.....	10
Introduzione.....	12
1 Alluminio come vettore energetico.....	14
1.1 Elettrocombustibili metallici.....	14
1.2 Produzione e sostenibilità del processo.....	16
2 Analisi della reazione.....	19
2.1 Processi di attivazione dell'alluminio.....	19
2.1.1 Attivazione meccanica: dimensione delle particelle.....	19
2.1.2 Additivi salini inorganici e grafite.....	20
2.1.3 Additivi metallici a basso punto di fusione.....	21
2.1.4 Attivazione in soluzioni alcaline.....	22
2.2 Reazione Al-H ₂ O.....	23
3 Studio di un prototipo sperimentale Metal-H₂.....	28
3.1 Descrizione del brevetto QUADRIGEN.....	28
3.1.1 Modifiche e ottimizzazioni successive.....	30
3.2 Realizzazione di un prototipo sperimentale.....	32
3.2.1 Forno fusorio e iniettore.....	34
3.2.2 Generatore di vapore e linea vapore.....	35
3.2.3 Camera di combustione.....	39
3.2.4 Parametri sperimentali.....	40
4 Descrizione del Sistema Energetico Metal-H₂.....	45
4.2 Descrizione dei componenti.....	46
REATTORE.....	46
GRUPPO A VAPORE – CICLO HIRN:.....	48
UNITÀ DI RECUPERO DEL CALORE.....	50
FUEL CELL.....	51
5 Modellazione del sistema in ambiente Aspen Plus.....	52
5.1 Configurazione A.....	55
5.2 Configurazione B.....	65

5.3	Configurazione C.....	68
5.4	Configurazione D.....	71
5.5	Configurazione E.....	73
6	Discussione dei risultati ottenuti	75
6.1	Indici di prestazione	75
6.2	Risultati configurazione A.....	77
6.3	Risultati configurazione B.....	82
6.4	Risultati configurazione C	88
6.5	Risultati configurazione D	93
6.6	Risultati configurazione E.....	99
6.7	Confronto tra configurazioni.....	104
7	Conclusioni	107
	Bibliografia	109

Indice delle figure

Figura 1: possibile ciclo dei metalli come elettrocombustibili riciclabili [5]	14
Figura 2: Confronto tra la densità energetica in volume e in massa di diverse fonti energetiche [6] ...	15
Figura 3: percentuale di consumo energetico per ogni fase del processo produttivo dell'alluminio [9]	18
Figura 4: diagramma del meccanismo di reazione di idrolisi di Al/grafite in strutture nucleo-guscio [13]	21
Figura 5: effetto della concentrazione di NaOH (a) e della temperatura (b) sulla generazione di idrogeno [14].....	22
Figura 6: diagramma di transizione della reazione alluminio-acqua estrapolato a 10 Mpa [16]	23
Figura 7: evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolata per diverse pressioni iniziali e considerando la miscela stechiometrica e una temperatura iniziale pari a 700 K.....	25
Figura 8: evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolata per diverse temperature ambiente iniziali e considerando la miscela stechiometrica e una pressione iniziale pari a 1 atm.....	25
Figura 9: tasso di conversione dell'alluminio e portata media di flusso di idrogeno prodotto nei primi 60 s e 300 s, in funzione della temperatura.....	26
Figura 10: modello funzionale a blocchi del sistema.....	29
Figura 11: schema dettagliato di funzionamento di QUADRIGEN con le sezioni evidenziate	29
Figura 12: schema a blocchi dell'impianto dopo le modifiche impiantistiche [21]	31
Figura 13: schema del prototipo sperimentale realizzato.....	33
Figura 14: step di funzionamento del forno fusorio.....	35
Figura 15: Sezione dell'iniettore	35
Figura 16: schema dei componenti del sistema di generazione del vapore	36
Figura 17: schema della linea vapore.....	37
Figura 18: camera di combustione cilindrica.....	39
Figura 19 : Andamento T_{CC} in funzione del λ	42
Figura 20: Andamento della T_{parete} in funzione del λ	43
Figura 21: schema semplificato di un possibile layout	45
Figura 22: schema delle sezioni fondamentali del sistema energetico complessivo basato sulla combustione Al-H ₂ O.....	46
Figura 23: Schema concettuale di un possibile design del reattore Al-H ₂ O. 1: camera di combustione; 2: vaporizzatore per acqua reagente; 3: generatore di vapore per acqua del ciclo Rankine.....	47
Figura 24: schema del gruppo a vapore	48
Figura 25: diagramma T-s di un tipico ciclo a vapore surriscaldato [2].....	48
Figura 26: curva caratteristica adimensionale del rapporto di espansione in funzione della portata	50

Figura 27: curva caratteristica adimensionale dell'efficienza isentropica in funzione del rapporto.....	50
Figura 28: schema di funzionamento di una cella di tipo SOFC	51
Figura 29: diagramma temperatura di fiamma - concentrazione molare di alluminio presente in [17] e utilizzato per estrapolare i dati.....	53
Figura 30: digramma delle temperature di combustione estrapolate in dei valori di λ scelti.....	54
Figura 31: schema d'impianto della configurazione A.....	55
Figura 32: settaggio del metodo di risoluzione	56
Figura 33: layout della configurazione A in ambiente Aspen Plus	57
Figura 34: dettaglio della sezione di combustione dell'impianto	57
Figura 35: dettaglio della sezione a vapore dell'impianto	59
Figura 36: temperatura dei fumi di combustione in ingresso in caldaia, in funzione del λ simulato....	60
Figura 37: dettaglio della sezione di recupero del calore dell'impianto	62
Figura 38: schema d'impianto della configurazione B.....	65
Figura 39: layout della configurazione B in ambiente Aspen Plus	66
Figura 40: schema d'impianto della configurazione C.....	68
Figura 41: layout della configurazione C in ambiente Aspen Plus	69
Figura 42: schema d'impianto della configurazione D.....	71
Figura 43: layout della configurazione D in ambiente Aspen Plus	72
Figura 44: schema d'impianto della configurazione E	73
Figura 45: layout della configurazione E in ambiente Aspen Plus	74
Figura 46: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione A.....	78
Figura 47: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione A	79
Figura 48: confronto delle superfici di scambio termico dei tre scambiatori in A, risultanti dal $\lambda= 2.8$	80
Figura 49: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX2 nel caso $\lambda = 2.8$	80
Figura 50: diagramma T-s di un ciclo a vapore surriscaldato con rientro nella campana a fine espansione	83
Figura 51: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione B.....	84
Figura 52: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione B	85
Figura 53: confronto delle superfici di scambio termico dei tre scambiatori in B, risultanti dal $\lambda= 2.8$	86
Figura 54: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX4 di B nel caso $\lambda = 2.8$	86
Figura 55: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione C.....	89
Figura 56: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione C	90

Figura 57: confronto delle superfici di scambio termico dei quattro scambiatori in C, risultanti dal $\lambda = 2.8$	90
Figura 58: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX-LP di C nel caso $\lambda = 2.8$	91
Figura 59: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione D.....	94
Figura 60: dettaglio della sezione di recupero del calore per il caso $\lambda = 3.8$	95
Figura 61: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione D.....	96
Figura 62: confronto delle superfici di scambio termico dei quattro scambiatori in D, risultanti dal $\lambda = 2.8$	96
Figura 63: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX4 di D nel caso $\lambda = 2.8$	97
Figura 64: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione E	100
Figura 65: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione E	101
Figura 66: confronto delle superfici di scambio termico dei tre scambiatori in E, risultanti dal $\lambda = 2.8$	102
Figura 67: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX2 di E nel caso $\lambda = 2.8$	102
Figura 68: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio delle configurazioni A, B, C, D ed E	104
Figura 69: confronto per i diversi λ delle portate di acqua consumate da ciascuna configurazione... ..	105
Figura 70: grafici di confronto delle superfici di scambio termico delle configurazioni, considerando B in a) con lo scambiatore HX4 e in b) senza lo scambiatore HX4	105
Figura 71: grafici di confronto delle potenze termiche scambiate dagli scambiatori di ogni configurazione nel caso di $\lambda = 2.8$	106

Indice delle tabelle

Tabella 1: dati di input stechiometrici.....	24
Tabella 2: specifiche tecniche del generatore di vapore scelto	37
Tabella 3: condizioni volute per il vapore surriscaldato in ingresso in C.C.....	39
Tabella 4: valori ottenuti delle portate di alluminio al variare della pressione	40
Tabella 5: risultati delle portate di vapore.....	41
Tabella 6: Risultati delle temperature in ingresso in C.C. dei reagenti	41
Tabella 7: Risultati delle temperature di esercizio in C.C.....	42
Tabella 8: Risultati della produzione di idrogeno	43
Tabella 9: caratteristiche che differenziano le diverse configurazioni di impianto.....	52
Tabella 10: valori ottenuti di portata di acqua, λ e temperatura di combustione considerando sempre 1 kg/s di Al.....	54
Tabella 11: dati di input costanti della simulazione A.....	63
Tabella 12: dati di input variabili della simulazione A.....	64
Tabella 13: portate in ingresso in caldaia nella simulazione B, inserite per ottenere vapore a 480°C per i diversi λ	67
Tabella 14: temperature dei prodotti tra i generatori e portate in ingresso allo splitter e in ingresso in turbina per i diversi λ	70
Tabella 15: portate in ingresso in turbina per i diversi λ della configurazione D	72
Tabella 16: portate elaborate nella T-HP e portate di ricircolo provenienti dallo spillamento e dal SEP3	74
Tabella 17: portata consumata di Al, portata prodotta di H ₂ e poteri calorifici inferiori.....	75
Tabella 18: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione A	77
Tabella 19: portate di interesse per il consumo di acqua nell'impianto A.....	78
Tabella 20: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione A	79
Tabella 21: valori delle superfici di scambio dei tre scambiatori di A per $\lambda = 2.8$	80
Tabella 22: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione A.....	81
Tabella 23: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione B	82
Tabella 24: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in B.....	84
Tabella 25: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione B	85
Tabella 26: valori delle superfici di scambio dei quattro scambiatori di B per $\lambda = 2.8$	86
Tabella 27: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione B.....	87
Tabella 28: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione C	88
Tabella 29: dettaglio dei casi $\lambda = 3.6$ e $\lambda = 3.8$ per la configurazione C	88

Tabella 30: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in C.....	89
Tabella 31: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione C.....	90
Tabella 32: valori delle superfici di scambio e delle potenze termiche dei quattro scambiatori di C per $\lambda = 2.8$	91
Tabella 33: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione C.....	92
Tabella 34: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione D	93
Tabella 35: dettaglio di pressione e temperatura di ingresso in turbina nel caso $\lambda = 3.6$ per la configurazione D.....	94
Tabella 36: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in D	95
Tabella 37: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione D.....	96
Tabella 38: valori delle superfici di scambio e delle potenze termiche dei quattro scambiatori di D per $\lambda = 2.8$	96
Tabella 39: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione D.....	98
Tabella 40: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione E.....	99
Tabella 41: calcolo delle portate elaborate dalla turbina di bassa pressione (T-LP)	99
Tabella 42: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in E.....	101
Tabella 43: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione E	101
Tabella 44: valori delle superfici di scambio e delle potenze termiche dei tre scambiatori di E per $\lambda = 2.8$	101
Tabella 45: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione E.....	103

Abstract

La crisi energetica globale e la domanda di energia in continuo aumento hanno dato una spinta significativa alle iniziative mondiali per la ricerca di nuove fonti di energia. Negli ultimi decenni l'idrogeno ha suscitato sempre più l'interesse della comunità scientifica come vettore energetico più promettente, caratterizzato da un'elevata densità energetica e da una maggiore sostenibilità ambientale rispetto ai combustibili fossili. Tuttavia, la sua produzione e il suo trasporto e stoccaggio costituiscono ancora oggi problematiche importanti, che frenano il suo potenziale utilizzo e che spingono al continuo sviluppo di tecniche di produzione alternative ed efficaci.

Il progetto MetalH2, al quale questo lavoro di tesi fa riferimento, ha come scopo la progettazione e realizzazione di un sistema potenzialmente in grado di produrre idrogeno verde, sfruttando la reazione dell'alluminio liquido con vapore acqueo. Infatti tale reazione non produce anidride carbonica o altri inquinanti ma solo H₂, vapore ad alta temperatura, calore di alta qualità e ossido di alluminio (allumina) che può essere recuperato e riutilizzato. Lo scopo di questa attività di tesi è stato quello di analizzare e simulare mediante un software a parametri concentrati diverse varianti di questo impianto sperimentale, al fine di valutarne le prestazioni e individuare la soluzione più promettente.

Dopo l'esposizione dei molteplici vantaggi dell'alluminio in quanto vettore energetico e della sua filiera produttiva, questo lavoro di tesi analizza la reazione di combustione Al-H₂O ponendo attenzione anche ai processi di attivazione dell'alluminio. Successivamente l'elaborato ripercorre il lavoro svolto negli anni passati dal gruppo di ricercatori del DISMI di Unimore, che ha posto le basi per il progetto MetalH2. In particolare, in questa attività di ricerca era stata costruita e testata una prima versione del combustore Al-H₂O con annesso forno fusorio e sistema di iniezione dell'alluminio, aspetto che costituisce probabilmente la maggiore criticità di questo sistema sperimentale. Infine, i capitoli successivi dell'elaborato illustrano le simulazioni svolte sul software commerciale Aspen Plus e i risultati ottenuti.

Le configurazioni di impianto analizzate sono state cinque (A, B, C, D ed E) e ciascuna è stata simulata più volte, considerando diversi valori del rapporto combustibile/comburente λ che ha rappresentato il parametro di maggior interesse in questo studio: ad esso è strettamente legata la temperatura sviluppata in camera di combustione e di conseguenza anche quella dei fumi in uscita, sfruttabili in un ciclo a vapore surriscaldato. È stata infatti posta maggiore attenzione sul potenziale utilizzo del calore prodotto dalla reazione piuttosto che dell'idrogeno, così da

fornire un quadro più completo sulle possibilità di produzione energetica di questo tipo di sistema. Pertanto le performance registrate nelle simulazioni hanno riguardo la generazione elettrica del gruppo a vapore, considerando come parametri di maggior interesse la potenza elettrica (P_{el}) e il rendimento elettrico (η_{el}), totale (η_{tot}) e di primo principio ($\eta_{1^{\circ}P}$). Siccome le varianti di impianto differiscono per diversi accorgimenti impiantistici, sono state valutate anche le superfici di scambio termico richieste dai vari scambiatori e il consumo di acqua totale, in un'ottica futura di consumi e di fattibilità. L'alluminio in ingresso in camera di combustione è stato sempre preso pari ad 1 kg/s, rendendo questi impianti e i risultati ottenuti potenzialmente scalabili a diversi carichi.

Sotto tutti gli aspetti considerati, i layout A ed E risultano i migliori e i più promettenti, con potenze elettriche dell'ordine di 1.9 – 2.2 MW, rendimenti elettrici fino al 26% e rendimenti di primo principio fino al 94%. Anche per le superfici di scambio A ed E presentano valori molto simili, mentre il consumo di acqua minore è emerso per la configurazione A pari a 1.019 kg/s. Gli impianti B e C costituiscono le soluzioni peggiori mentre D si colloca in una posizione intermedia. Un risultato importante è poi costituito dall'effetto della variazione del λ e quindi dell'eccesso di acqua di reazione. Infatti, considerando le due configurazioni migliori, le prestazioni crescono con l'aumento del λ con un massimo per valori compresi tra 2.4 e 2.8. Oltre a questo, tali valori di eccesso di acqua di reazione consentirebbero di avere delle temperature in camera di combustione realistiche e potenzialmente tollerabili dai materiali costruttivi e in generale dalle tecnologie attualmente esistenti, in un'ottica di realizzazione futura.

Introduzione

Negli ultimi anni la crisi climatica e la domanda energetica sempre crescente hanno spostato l'attenzione globale sull'importanza dello sviluppo di tecnologie più sostenibili, con lo scopo di ridurre il consumo di combustibili fossili. Infatti quasi tre quarti dei consumi energetici dell'UE derivano da fonti non rinnovabili che hanno come conseguenza l'inquinamento dell'aria e l'emissione di gas serra [1]. D'altra parte, risorse rinnovabili come eolico e solare non sono in grado di soddisfare efficacemente la richiesta energetica per scopi sia umani che industriali, a causa di limitazioni dovute alla variabilità del clima e alla difficoltà di accumulo energetico. Nell'ottica quindi di una transizione energetica verso sistemi più sostenibili e rinnovabili l'idrogeno è riconosciuto come uno dei più promettenti vettori energetici, grazie all'alta densità energetica e alle basse emissioni prodotte dalla sua combustione rispetto ai combustibili tradizionali più diffusi. Tuttavia, l'idrogeno riveste ancora un ruolo molto secondario nel panorama energetico a causa delle problematiche legate al trasporto e allo stoccaggio, ancora irrisolte da decenni. Inoltre, i suoi molti vantaggi come vettore sostenibile dipendono fortemente dal suo intero ciclo di vita, e in particolare le emissioni inquinanti e l'energia utilizzata variano significativamente con il processo di produzione impiegato [2].

Attualmente i metodi più consolidati e diffusi per ottenere idrogeno sono il *reforming* e la gassificazione di idrocarburi, mentre sistemi alternativi più verdi sono in fase di sviluppo e potrebbero essere disponibili nel medio-lungo termine, come l'elettrolisi associata a fonti rinnovabili (quali eolico, fotovoltaico e solare termico), processi biologici e fotoelettrochimici nonché la produzione da biomasse [3]. Nonostante queste tecnologie a basso fabbisogno energetico e a basse emissioni rappresentino una promettente soluzione alla dipendenza mondiale da combustibili fossili, esse sono ancora molto lontane dalla possibilità di un impiego a livello industriale.

Alla luce anche delle difficoltà legate allo stoccaggio e al trasporto dell'idrogeno, negli ultimi anni la ricerca scientifica si è spinta verso vettori energetici non-organici con grande interesse verso reazioni di metalli con l'acqua. In particolare l'ossidazione dell'alluminio in acqua non produce inquinanti o anidride carbonica ma solo allumina (Al_2O_3), idrogeno e una grande quantità di calore, rendendola interessante non solo per applicazioni specifiche come la propulsione marina e missilistica, ma anche per sistemi stazionari di conversione dell'energia [4]. Il grande potenziale dell'alluminio nel panorama energetico è rappresentato anche dalla sua alta concentrazione nella crosta terrestre (considerando il 98% della produzione da bauxite),

dalla sicurezza, dalla facilità di stoccaggio e trasporto e anche dalla possibilità di realizzare un ciclo chiuso riciclando l'allumina prodotta durante la combustione. Infatti, l'alluminio viene prodotto dall'industria generalmente in forma di lingotti permettendo così un trasporto agevole per la produzione locale di idrogeno ove necessario, e successivamente il riutilizzo dell'allumina in forni fusori sfruttando l'energia disponibile.

L'alluminio come vettore energetico rappresenta quindi una fonte stabile e sostenibile che offre vantaggi rispetto ai combustibili alternativi convenzionali in termini di trasporto, stoccaggio, sicurezza e impatto ambientale. È all'interno di questo quadro che si inserisce il progetto MetalH2 (al quale questo lavoro fa riferimento) nato con lo scopo di elaborare una tecnologia in grado di valorizzare gli scarti di alluminio nei processi industriali, dimostrando i possibili utilizzi per uno stoccaggio sicuro e a lungo termine nonché il trasporto di energia rinnovabile a lunga distanza. Il progetto si prefigge anche di avere una ricaduta importante nel settore della produzione di idrogeno verde, favorendo la transizione verso un suo utilizzo nei processi industriali.

1 Alluminio come vettore energetico

1.1 Elettrocombustibili metallici

Per contrastare il cambiamento climatico globale è indispensabile una transizione, nei sistemi energetici e di trasporto, dai combustibili fossili verso fonti di energia a basse emissioni. Sebbene esistano già o siano in fase di sviluppo diverse soluzioni più sostenibili per la produzione di energia, un altro grosso ostacolo è rappresentato dall'attuale mancanza di vettori energetici puliti e rinnovabili in grado di sostituire i ruoli cruciali che i combustibili fossili rivestono, per quanto riguarda abbondanza, praticità ed efficacia nei trasporti e nel commercio energetico mondiale. Infatti, anche quando l'elettricità viene prodotta con fonti pulite, attualmente risulta difficoltoso immagazzinarla, trasportarla o scambiarla così facilmente come avviene con gli idrocarburi [5].

Come tecniche di accumulo di energia si parla sempre più spesso di elettrocombustibili, termine con cui si intende un combustibile ottenuto convertendo energia da fonti rinnovabili in energia chimica immagazzinata tra i legami dei composti, tramite conversione biologica della CO₂ o combinazione di CO₂ riciclata e idrogeno derivato dall'elettrolisi dell'acqua [6]. L'idrogeno è considerato l'elettrocarburante ideale e in grado di sostituire gli idrocarburi, ma soffre ancora di problematiche importanti come gli alti costi di produzione e la difficoltà di trasporto e stoccaggio. Un'alternativa sicura e competitiva è rappresentata da alcuni metalli, che teoricamente possono essere riciclati infinite volte senza produrre rifiuti. Infatti essi rilasciano la loro energia chimica tramite reazioni con aria o acqua producendo ossidi metallici solidi, i quali possono essere riciclati riducendoli chimicamente tramite processi alimentati da energia pulita (ad esempio l'elettrolisi). In questo modo i combustibili metallici risultano ripristinati dagli stessi ossidi prodotti dalla combustione, in un processo potenzialmente a zero emissioni di carbonio [6; 7].

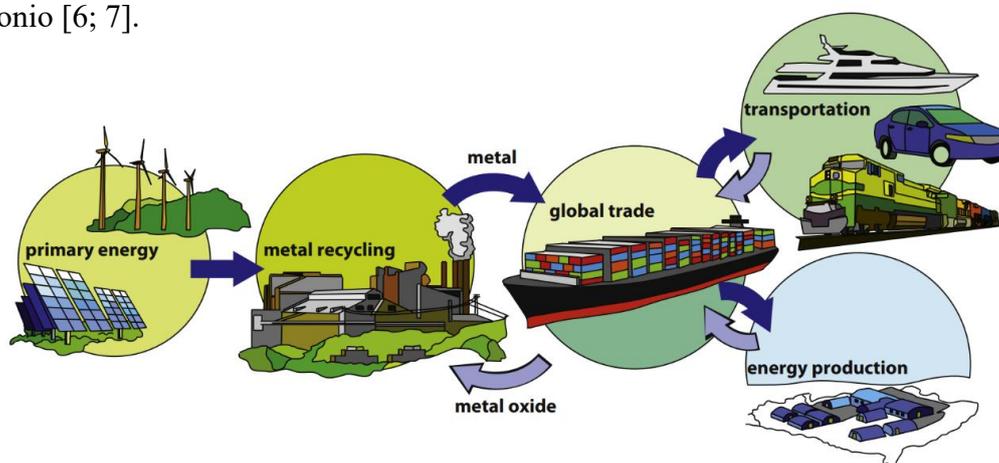


Figura 1: possibile ciclo dei metalli come elettrocombustibili riciclabili [5]

Oltre alla funzione di anodi in alcuni tipi di batterie, sono state individuate due principali applicazioni dei combustibili metallici [7]:

- Reazione con acqua ad alte temperature (*wet cycle*) con produzione di calore e idrogeno per il successivo utilizzo in motori termici, turbine o fuel cell;
- Combustione diretta con aria (*dry cycle*) per alimentare motori termici a combustione esterna.

Chiaramente non tutti i metalli risultano idonei come combustibili e, considerando anche un futuro utilizzo su larga scala, è possibile individuare un insieme di vincoli utile a valutarne l'interesse pratico. Ad esempio, è necessario che il metallo sia economico ed abbondante, non tossico e non radioattivo, che abbia un ciclo di vita il meno impattante possibile, che reagisca con un ossidante pratico ed economico (ossigeno, acqua) e che abbia un'alta densità energetica sia in massa che in volume. In particolare quest'ultima caratteristica risulta essere il vantaggio principale dei metalli, che possono presentare una densità energetica superiore (volumetrica) o di poco inferiore (massica) rispetto ai combustibili fossili tradizionali, come emerge dal grafico di confronto sottostante.

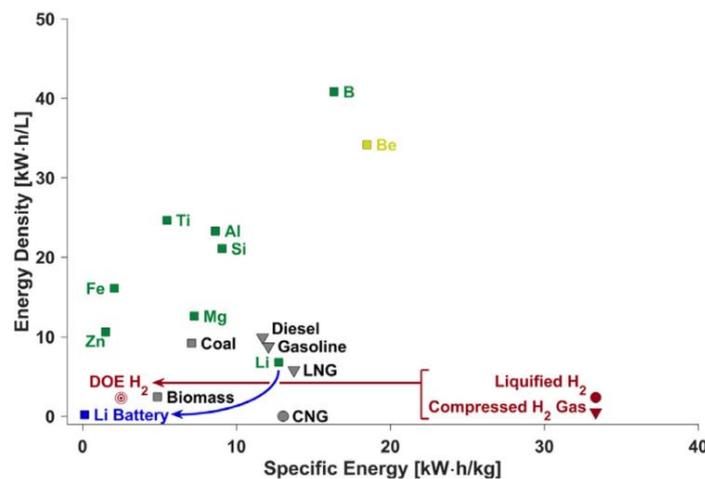


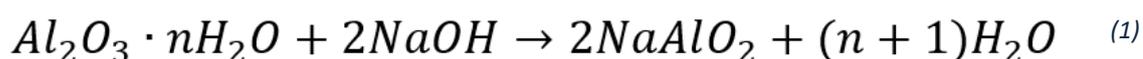
Figura 2: Confronto tra la densità energetica in volume e in massa di diverse fonti energetiche [6]

Il rispetto di questi requisiti ha permesso di restringere il range di metalli identificando sette possibili candidati: ferro, silicio, alluminio, magnesio, titanio, zinco e boro [8]. I primi tre sono considerati i combustibili metallici più appetibili poiché abbondanti, relativamente economici e con tecnologie di produzione e riciclo consolidate; i restanti quattro sono più costosi e hanno quindi una maggiore probabilità in applicazioni più specifiche. In particolare, in questa tesi l'attenzione è stata focalizzata sull'utilizzo di alluminio in una combustione con vapore acqueo per la produzione di calore e idrogeno.

1.2 Produzione e sostenibilità del processo

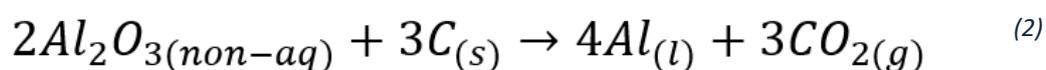
Il potenziale dell'alluminio come vettore energetico è dato da numerosi vantaggi, tra cui l'alta densità energetica, la sicurezza e la facilità in trasporto e stoccaggio, un processo produttivo relativamente economico e consolidato, l'alta riciclabilità e soprattutto la possibilità di realizzare una combustione priva di inquinanti. Infatti l'alluminio è il metallo più abbondante e il terzo elemento chimico più diffuso nei 16 km superficiali della crosta terrestre, della quale arriva a costituire circa l'8% in peso sottoforma di diversi composti. La principale materia prima per la produzione di alluminio è l'ossido di alluminio cristallino - allumina (Al_2O_3), che a sua volta è ottenuta per circa il 98% dalla bauxite, una roccia minerale che può contenere fino al 30-60% di questo ossido. È stimato che da 4 kg di bauxite è possibile ottenere circa 2 kg allumina e successivamente 1 kg di alluminio [9]. Il processo di produzione dell'alluminio primario si compone quindi di due passaggi, dei quali risulta indispensabile valutare l'impatto ambientale: l'estrazione dell'allumina dalla bauxite (processo Bayer) e l'ottenimento dell'alluminio metallico (processo Hall-Héroult).

Il processo di Bayer è il percorso di raffinazione dell'allumina più utilizzato, che consiste in un trattamento di purificazione della bauxite estratta da tutte le impurità (ossidi vari, composti insolubili, particelle grossolane). Sono previsti diversi passaggi in cui le condizioni operative possono talvolta variare a seconda dei composti presenti, ma i più rappresentativi sono la fase di digestione con idrossido di sodio (NaOH) secondo la reazione [9]:



e la precipitazione dell'alluminato di sodio ottenuto ($NaAlO_2$) risultante in allumina solida.

Il processo di Hall-Héroult invece prevede l'elettrolisi dell'allumina che fornisce alluminio metallico e ossigeno. Queste celle elettrolitiche utilizzano elettrodi in carbonio e un elettrolita di criolite fusa (Na_3AlF_6), in cui viene disciolta l'allumina in polvere. Al passaggio di una corrente elettrica quest'ultima si riduce a circa 950-1000°C secondo la reazione:



L'alluminio così prodotto si deposita sul fondo della cella dalla quale viene periodicamente prelevato, e può raggiungere un grado di purezza del 99,5-99,9% [10].

Le emissioni medie globali per la produzione di alluminio primario ammontano a 14,4 kgCO₂-eq./kg_{Al} per l'intera catena, di cui circa il 70% può essere attribuito al solo processo Hall-Héroult che rappresenta il passaggio più energivoro dell'intera produzione con un consumo di circa 12,95 kWh /kg_{Al} di elettricità. Le emissioni di CO₂ in questa fase produttiva in parte possono derivare indirettamente dalla produzione dell'energia richiesta per i processi chimici ed elettrochimici, ed in parte vengono generate direttamente durante quest'ultimi. Per abbattere significativamente le emissioni indirette risulta chiaro che l'utilizzo di fonti rinnovabili per la produzione dell'elettricità necessaria sia fondamentale, mentre per le emissioni dirette la ricerca si sta concentrando sullo sviluppo di materiali alternativi per gli elettrodi. Infatti, come emerge dalla reazione (2), si ha la formazione di CO₂ derivante dal consumo degli elettrodi di carbonio, circa 0,4 kg di carbonio dagli per kg di Al con l'emissione di circa 1,7 kgCO₂-eq./kg_{Al}. Una prima soluzione che potrebbe portare a un bilancio di CO₂ quasi neutro è data dalla sostituzione di elettrodi di carbonio a base di petrolio con elettrodi di carbonio a base di rifiuti organici, che possono essere prodotti da fonti rinnovabili. Tuttavia è riportato che questi elettrodi reagiscono con l'elettrolita fuso a base di criolite producendo perfluorocarburi (PFC), che sono gas serra piuttosto forti. Dunque, per quanto l'industria dell'alluminio sia stata in grado di ridurre queste emissioni di PFC da una media di 5 kgCO₂-eq./kg_{Al} nel 1990 a un valore di 0,2 kgCO₂-eq./kg_{Al} nel 2019, una soluzione più definitiva per rendere il processo Hall-Héroult sostenibile potrebbe derivare solo dallo sviluppo di anodi inerti [11].

Anche l'estrazione della bauxite e il processo di Bayer comportano emissioni di CO₂, rispettivamente per 0,03 kgCO₂-eq./kg_{Al} e 1,5 kgCO₂-eq./kg_{Al} circa. In particolare a quest'ultimo processo è legata la problematica ancora irrisolta del "fango rosso", ovvero il residuo di bauxite costituito da ossidi e idrossidi di ferro, titanio, radionuclidi e metalli pesanti che è considerato tossico per l'uomo e l'ambiente. Tuttavia, è importante sottolineare il 92% dell'energia relativa al processo Bayer può essere risparmiata con l'utilizzo di alluminio secondario, riducendo quindi le emissioni di CO₂ sopra menzionate e la problematica del fango rosso. Questo è possibile con la ri-elettificazione dell'allumina e la ri-fusione dell'alluminio riciclato ad esempio da scarti di fabbrica, lingotti di qualità scadente, trucioli e scorie metalliche [10].

Di seguito un'immagine illustrativa dell'energia impiegata nel processo di produzione dell'alluminio primario.

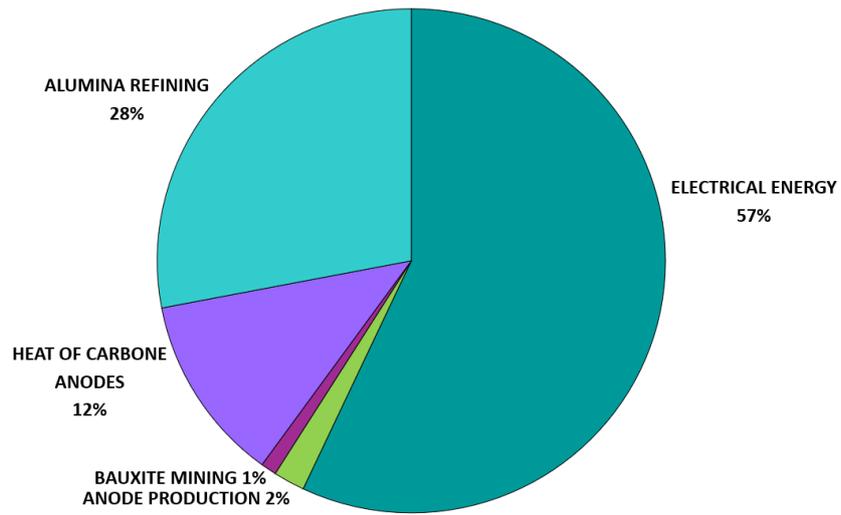


Figura 3: percentuale di consumo energetico per ogni fase del processo produttivo dell'alluminio [9]

2 Analisi della reazione

2.1 Processi di attivazione dell'alluminio

L'ossidazione dell'alluminio con acqua suscita interesse nella comunità scientifica sin dai primi anni '50, per l'ampia possibilità di applicazioni in sistemi esplosivi e di propulsione subacquea e spaziale. Grazie alla quantità considerevole di idrogeno prodotto e al basso impatto ambientale, questa reazione risulta interessante anche nel campo dei sistemi di conversione dell'energia e come tecnica innovativa di produzione di idrogeno verde. Tuttavia, un aspetto critico per l'impiego industriale della combustione Al-H₂O è la rimozione dello strato di ossido formato inizialmente e l'inibizione della sua formazione durante il processo di ossidazione. Infatti, a contatto con l'aria, l'alluminio si ossida rivestendosi di una sottile pellicola protettiva costituita da ossido di alluminio, che inibisce la reazione con l'acqua. Questa passivazione superficiale può ridurre l'attività di idrolisi dell'alluminio del 30%, abbassando la sua generazione di idrogeno del 33% [12]. La rimozione di questo strato superficiale è quindi un passaggio fondamentale nell'interazione Al-H₂O per una sintesi di idrogeno efficiente e continua. Pertanto si illustrano di seguito le principali e più consolidate tecnologie di attivazione dell'alluminio.

2.1.1 Attivazione meccanica: dimensione delle particelle

Una prima tecnica di attivazione dell'alluminio definita "meccanica" è la macinazione, in cui si utilizza la sfera di macinazione per impattare e comprimere ad alta velocità il materiale, con lo scopo di aumentare difetti, dislocazioni e crepe nelle particelle. La macinazione a sfere dell'alluminio ha i vantaggi di un basso costo, una preparazione semplice e un grande volume di preparazione. È inoltre un modo molto efficiente per rimuovere il sottile rivestimento di Al₂O₃ dalla sua superficie, tant'è che le particelle di Al già di piccole dimensioni potrebbero generare idrogeno senza alcuna attivazione o modifica. Infatti diversi studi dimostrano che la polvere di Al di dimensioni nanometriche (98,38 nm) potrebbe reagire quasi completamente con l'acqua a 20 °C e 1 bar di pressione, mentre già a dimensioni micrometriche (2,25–24,94 μm) sono necessarie temperature superiori a 40 °C e pressioni superiori a 1 bar [12]. Questa maggiore reattività dell'Al macinato è dovuta al fatto che, riducendo la dimensione delle particelle, aumenta l'area superficiale di reazione e con un numero maggiore di difetti superficiali e confini dei grani formati. Queste imperfezioni vanno a costituire una struttura

spaziale stratificata all'interno delle particelle di alluminio, in grado di promuovere efficacemente la reattività all'acqua delle particelle di alluminio.

Tuttavia, la forma finale e la reattività della polvere di alluminio può essere influenzata dalle diverse condizioni di macinazione. Infatti un tempo di macinazione troppo breve non è sufficiente a causare una deformazione necessaria nelle particelle, mentre un tempo di macinazione più lungo può portare alla saldatura tra le particelle a causa della buona duttilità dell'alluminio. Ciò comporta sia un aumento delle dimensioni delle particelle sia la scomparsa della struttura stratificata interna.

2.1.2 Additivi salini inorganici e grafite

Un modo per effettuare l'attivazione dell'alluminio con l'acqua è innescare il meccanismo di catalisi fisica, principalmente aggiungendo diversi additivi sulla superficie o all'interno del materiale. Infatti, durante la reazione con l'acqua, questi additivi modificano la superficie e la morfologia interna del composto di alluminio, esponendo nuovi siti attivi che aumentano la velocità di reazione. Tra gli additivi in grado di catalizzare la reazione Al-H₂O vi sono alcuni sali inorganici e composti a base di carbonio.

Ad esempio, l'aggiunta di sali come KCl e NaCl durante il processo di macinazione a sfere dell'alluminio contribuisce alla riduzione della dimensione delle particelle, aumentando quindi meccanicamente la superficie attiva. Oltre a ciò, i sali si disciolgono in acqua durante il processo di reazione, esponendo ulteriore superficie di alluminio e consentendo all'acqua di penetrare nelle particelle con un'intensificazione della reazione. Infine è stato osservato che i sali possono coprire la superficie delle particelle di alluminio e prevenire la riossidazione secondaria.

Per quanto riguarda i composti a base di carbonio sono state studiate particelle di alluminio rivestite di grafite laminata, in una struttura nucleo-guscio ottenuta sempre mediante macinazione a sfere. Anche in questo caso il ruolo della grafite è quello di catalizzare la reazione aumentando il numero di siti attivi sulla superficie del composto. Come illustrato in Figura 4, durante la reazione di idrolisi l'acqua scorre attraverso lo strato di grafite ed entra nello strato di interfaccia Al/grafite, dando inizio alla produzione di idrogeno. Il calore rilasciato durante la reazione favorisce la rottura dello strato di grafite esponendo più alluminio e accelerando la reazione stessa con l'ingresso dell'acqua nelle particelle.

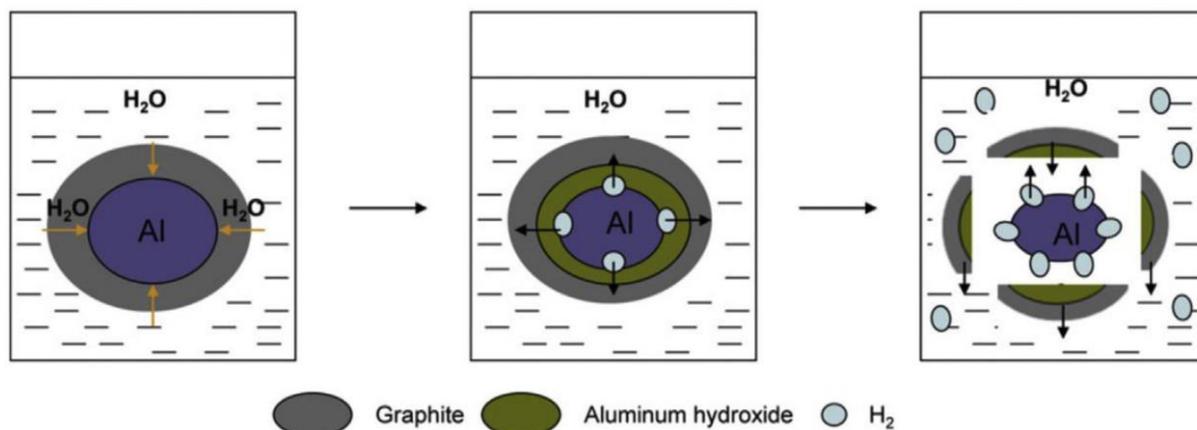


Figura 4: diagramma del meccanismo di reazione di idrolisi di Al/grafite in strutture nucleo-guscio [13]

2.1.3 Additivi metallici a basso punto di fusione

Una delle strategie più promettenti per l'attivazione dell'alluminio è combinarlo con metalli a basso punto di fusione come gallio (Ga), indio (In), stagno (Sn) e bismuto (Bi), capaci sia di attuare un infragilimento fisico sia di instaurare una catalisi chimica che accelera ulteriormente la reazione di idrolisi dell'alluminio. Questo secondo meccanismo si basa principalmente sulla formazione di microcelle galvaniche tra l'alluminio (anodo) e l'elemento additivo esterno (catodo), la cui attività microelettrica attiva e promuove la reazione con l'acqua [13].

Dalla letteratura emerge che aggiungendo due o più di questi metalli al composto di alluminio, gli effetti dei diversi componenti si combinano realizzando una catalisi sinergica che può migliorare significativamente le prestazioni della reazione Al-H₂O. Ad esempio, In alla presenza di Ga produce crepe più profonde nella matrice e aumentando così i siti di attivazione della reazione, mentre risulta che l'effetto catalitico di Bi sia migliore di quello associato alla presenza di Sn. In particolare, la lega quaternaria Al-Ga-In-Sn mostra il grado più elevato di reattività per la produzione di idrogeno. Infatti, oltre a reagire con l'acqua direttamente a temperatura ambiente, la formazione di composti intermetallici con Ga, In e Sn nei grani impedisce la passivazione superficiale e crea percorsi di trasporto dell'Al verso i siti di reazione. Di conseguenza, la reazione continua finché la maggior parte (o tutti) degli atomi di Al non vengono consumati.

2.1.4 Attivazione in soluzioni alcaline

Composti come l'idrossido di sodio (NaOH), l'idrossido di potassio (KOH) e altre soluzioni fortemente alcaline costituiscono catalizzatori economici ed efficaci per attivare la reazione Al-H₂O, con una notevole produzione di idrogeno. Ad esempio, il meccanismo di corrosione accelerata dell'Al in una soluzione di NaOH può avvenire come segue [14]:



Gli ioni OH⁻ generati nella reazione chimica dissolvono il film di ossido passivo formatosi sulla superficie di Al, esponendo la superficie di alluminio. Questa superficie “fresca” reagisce ulteriormente con la soluzione alcalina producendo Al(OH)⁻₄ e idrogeno. La quantità di idrogeno prodotta dipende dalla concentrazione di NaOH: all'aumentare della concentrazione di NaOH aumenta lo strato di ossido superficiale che si dissolve, e dunque più superficie di Al è accessibile per la reazione con la soluzione alcalina. La Figura 5-a mostra il confronto tra l'idrogeno prodotto da alluminio in soluzioni alcaline con diverse concentrazioni (M) di NaOH.

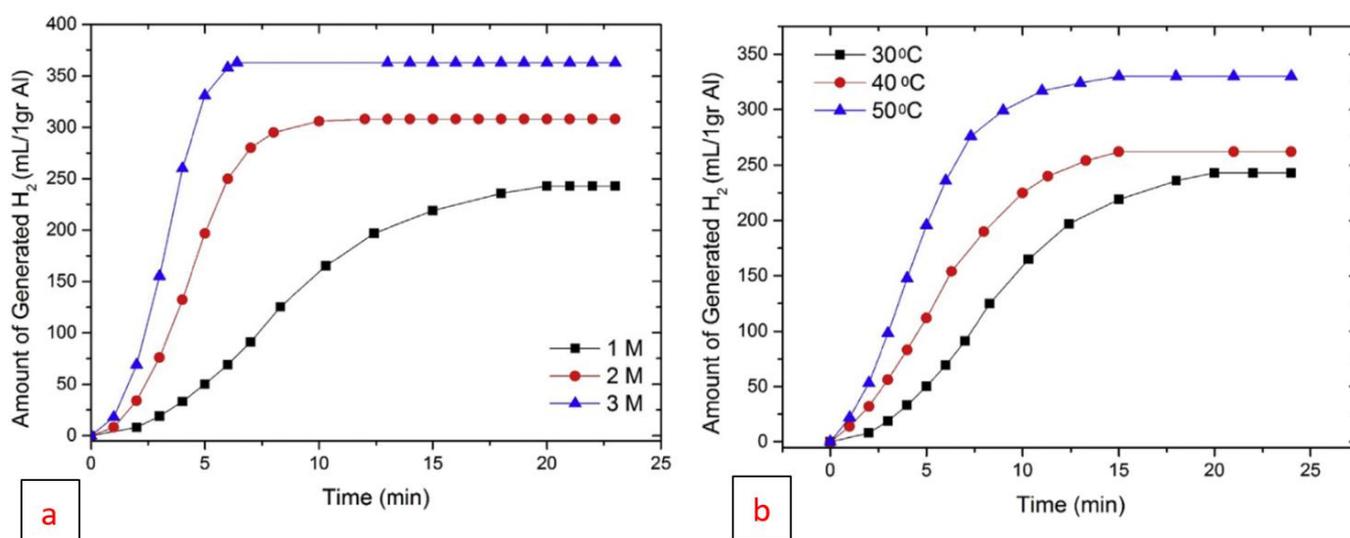
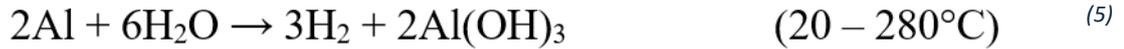


Figura 5: effetto della concentrazione di NaOH (a) e della temperatura (b) sulla generazione di idrogeno [14]

Anche la temperatura a cui avviene la reazione risulta influenzare la produzione di idrogeno, come si vede in Figura 5-b: una temperatura più alta favorisce la cinetica di reazione e di conseguenza la generazione di idrogeno è favorita.

2.2 Reazione Al-H₂O

Una volta rimosso lo strato di ossido, l'alluminio puro può quindi reagire con l'acqua producendo ossido/idrossido di alluminio, idrogeno e rilasciando al contempo una notevole quantità di calore. La reazione può avvenire attraverso tre possibili percorsi, a seconda della temperatura di esercizio [15]:



Risulta significativo sapere quali sottoprodotti si formano e in quali condizioni, in quanto ciò permette di sapere l'acqua richiesta stechiometricamente e la quantità di calore rilasciata, entrambi parametri fondamentali per la progettazione dei sistemi che possono utilizzare l'alluminio come combustibile. In Figura 6 sono riportate le curve che rappresentano le transizioni tra i tre regimi e possono essere utilizzate per prevedere la reazione a determinate condizioni operative. Le regioni tra le linee indicano le condizioni di temperatura e pressione per cui la reazione etichettata è più favorevole. Generalmente, oltre all'idrogeno, a pressione atmosferica l'idrossido di alluminio (o bayerite) $\text{Al}(\text{OH})_3$ si forma nell'intervallo di temperatura da 20°C a 280°C, mentre la boemite $\text{AlO}(\text{OH})$ rappresenta il prodotto più stabile per temperature tra 280°C e 480°C. Infine, a più di 480°C si ha produzione di ossido di alluminio (o allumina) Al_2O_3 .

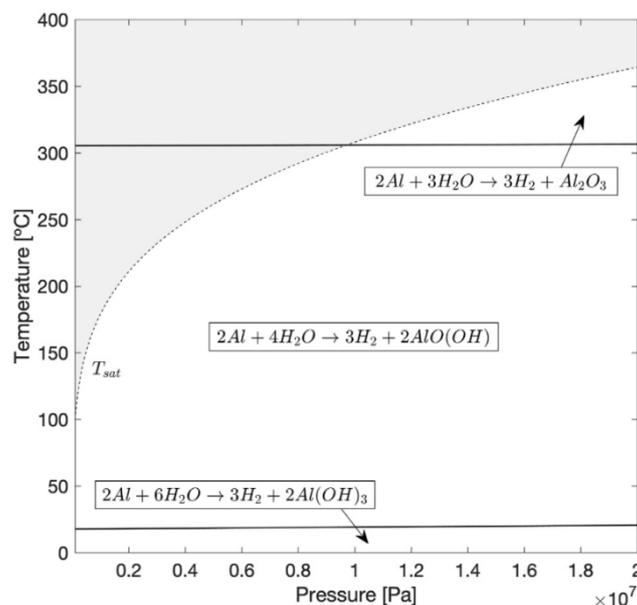
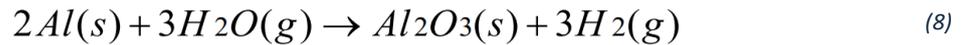


Figura 6: diagramma di transizione della reazione alluminio-acqua estrapolato a 10 Mpa [16]

Come si può notare dalle reazioni, la resa di idrogeno è la stessa in tutti e tre i casi in quanto la stessa quantità di Al (2 moli) produrrà la stessa quantità di H_2 (3 moli). Invece, l'acqua o il vapore necessari sono diversi, con il minimo per la reazione (3) che necessita di 3 moli di acqua ogni 2 moli di Al . In particolare si richiama proprio questa terza equazione in quanto è quella principalmente utilizzata negli studi sui sistemi cogenerativi di produzione dell'idrogeno da combustione $Al-H_2O$ condotti ad esempio da Franzoni et al [2][17][18], presi come riferimento per il lavoro svolto in questa tesi:



$$-965.21 \frac{kJ}{g \cdot mol}; (298K, 1atm)$$

Considerando 1 kg di alluminio, tale reazione è fortemente esotermica con un rilascio di calore pari a 17,6 MJ e una produzione di circa 112 g di idrogeno e 1890 g di allumina, a fronte di un consumo di 1002 g di acqua, come riportato sinteticamente in Tabella 1. I calcoli effettuati utilizzando un meccanismo cinetico chimico dettagliato hanno dimostrato che nella reazione ideale nessuna specie inquinante rimane in quantità significativa dopo il completamento dell'ossidazione.

INPUT		Mm	m [kg]
	Al	26,981	1
	H ₂ O	18,015	1,002
	H ₂	1,008	0,112
	Al ₂ O ₃	101,959	1,890

Tabella 1: dati di input stechiometrici

Per definire e variare le condizioni operative legate a questa reazione, negli studi sopracitati e in questo lavoro di tesi ha assunto primaria importanza il rapporto comburente/combustibile così definito [2]:

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}} \right)_{stoic}$$

Questo parametro mette in relazione la quantità totale di acqua e alluminio che scorre attraverso la camera di combustione con il valore stechiometrico della reazione $Al-H_2O$: se tale rapporto è maggiore di uno si ha un eccesso di acqua, la quale può evaporare; se invece è minore di uno si ha un eccesso di combustibile che può comportare talvolta temperature troppo elevate in camera di combustione e alluminio incombusto. Per diversi valori di λ è possibile capire quale

temperatura ottenere in camera di combustione ed effettuare uno studio parametrico per valutare le prestazioni di un possibile impianto.

Alla luce anche di quanto detto prima relativamente alla Figura 6, è importante conoscere come la temperatura e la pressione influenzano l'evoluzione della composizione della miscela, e dunque della velocità con cui avviene la reazione. Le Figure 7 e 8 mostrano come varia la composizione molare dei reagenti ($\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$) e dell' H_2 per diversi valori di pressione e temperatura iniziale.

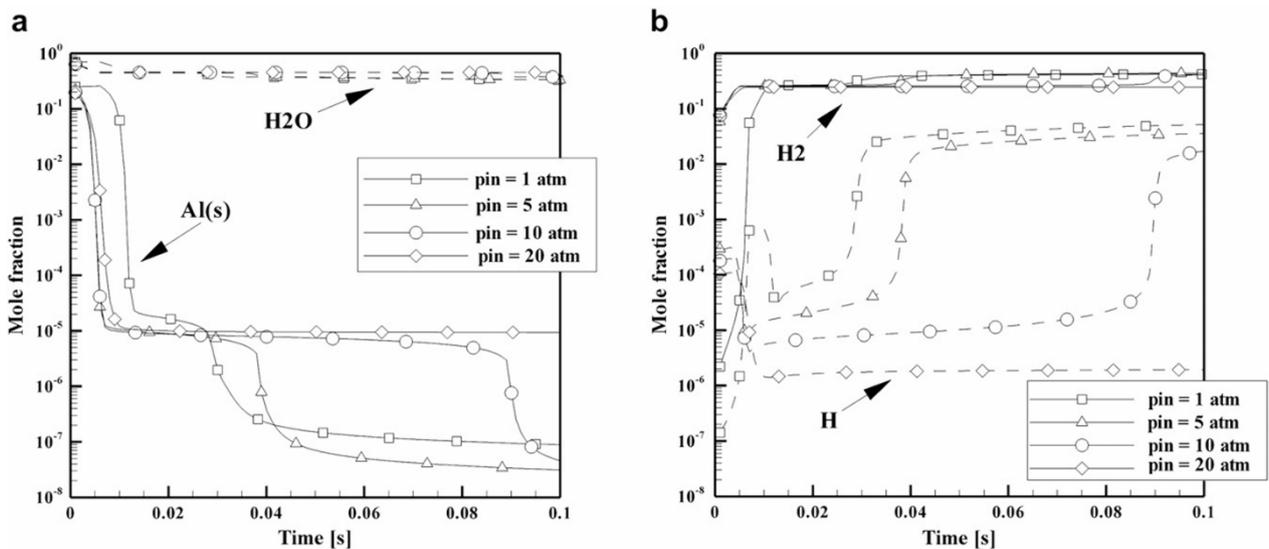


Figura 7: evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolata per diverse pressioni iniziali e considerando la miscela stechiometrica e una temperatura iniziale pari a 700 K

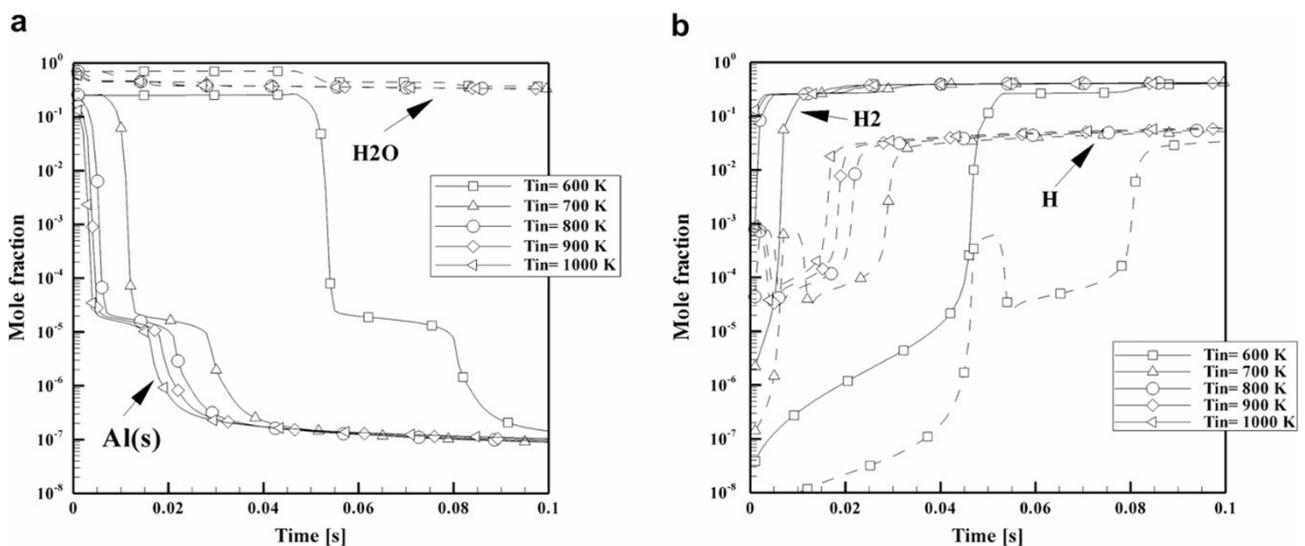


Figura 8: evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolata per diverse temperature ambiente iniziali e considerando la miscela stechiometrica e una pressione iniziale pari a 1 atm

Dalla cronologia temporale della frazione molare di alluminio emerge che, per la maggior parte delle condizioni operative simulate, la reazione giunge a compimento entro un tempo di 5-20 ms. Dalla Figura 7 si vede poi che l'influenza della pressione non è molto significativa: un aumento della pressione ambientale iniziale da 1 atm a 20 atm riduce il tempo di combustione approssimativamente solo da 10 ms a 5 ms. Al contrario, la temperatura ha un'influenza considerevole sulla velocità di ossidazione, riducendo i tempi di combustione da 60 ms a 5 ms in seguito ad un aumento di temperatura da 600 K a 1000 K.

Riguardo all'effetto della temperatura sulla reazione alluminio-vapore risulta interessante la ricerca condotta da Barelli et al. [19] in cui è stata posta particolare attenzione su temperature elevate (600 – 900°C) e sul punto di fusione dell'alluminio (circa 660°C), evidenziando il ruolo critico delle alte temperature nell'ottimizzazione della reazione. I parametri di interesse considerati nello studio sono stati la produzione di idrogeno e il tasso di conversione dell'alluminio, dato dal rapporto tra la portata di Al reagito e di Al iniettato al combustore:

$$\%CR = \frac{\dot{m}_{Al,R}}{\dot{m}_{Al,I}} \quad (10)$$

La Figura 9 riporta i risultati dei test eseguiti a diverse temperature di reazione. Si vede che, una volta che la reazione viene eseguita al di sopra del punto di fusione dell'alluminio (660 °C), si ottiene una correlazione esponenziale tra il tasso di conversione dell'alluminio e la temperatura. In particolare, rese sostanziali di idrogeno vengono raggiunte solo a 900 °C, una temperatura che supera notevolmente il punto di fusione dell'alluminio.

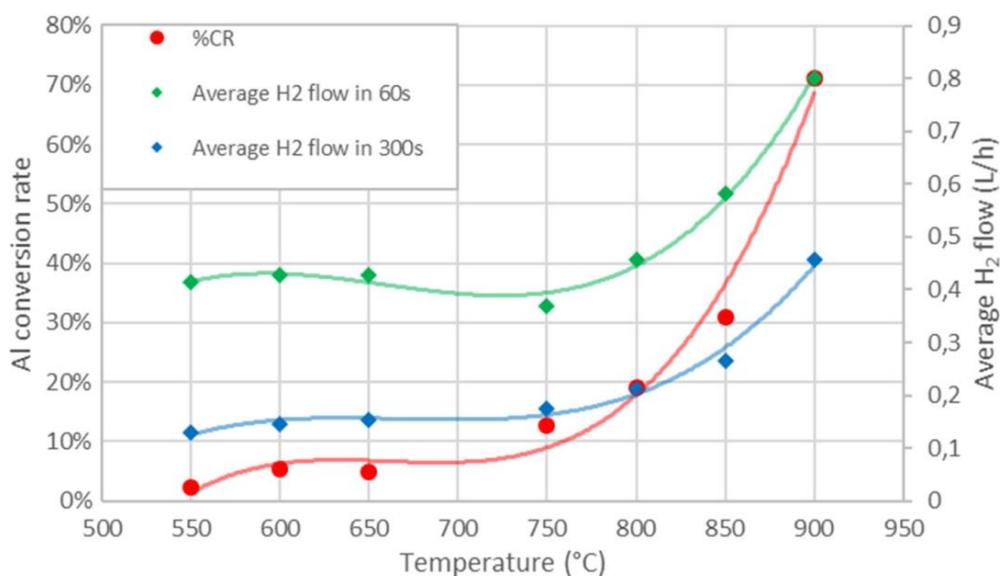


Figura 9: tasso di conversione dell'alluminio e portata media di flusso di idrogeno prodotto nei primi 60 s e 300 s, in funzione della temperatura

Per questi test una misura diretta della conversione dell'alluminio e del idrogeno prodotto risultava impossibile, pertanto è stata fatta una stima utilizzando una linea di tendenza calcolata su un intervallo di tempo significativo del test e rielaborando matematicamente i dati. I risultati mostrano che al di sotto del punto di fusione dell'alluminio (550-650°C) il %CR rimane basso, mentre al di sopra (750–850°C) aumenta considerevolmente raggiungendo un picco del 31% a 850°C. A 900°C si ottiene il più alto tasso di conversione del 73%, evidenziando come la fusione dell'alluminio può costituire un fattore importante sulla cinetica di reazione.

Per questi motivi la liquefazione dell'alluminio è stata presa come una delle ipotesi di partenza per lo studio e le simulazioni numeriche svolte in questo lavoro di tesi, anche sulla base dell'effettivo utilizzo di alluminio fuso nel prototipo sperimentale illustrato nel prossimo capitolo.

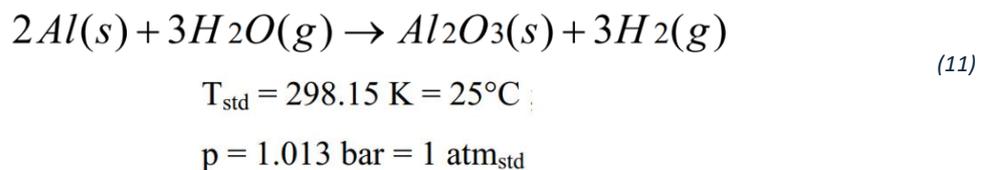
3 Studio di un prototipo sperimentale Metal-H₂

Come detto in precedenza, la combustione di alluminio in acqua risulta interessante nel campo dei sistemi di conversione energetica con potenziale produzione combinata di idrogeno ed energia, poiché la reazione è completamente priva di gas serra. Il vapore surriscaldato prodotto può essere utilizzato in un sistema di potenza a turbina con generazione elettrica, mentre l'idrogeno può essere immagazzinato o sfruttato in altri sistemi di conversione energetica come le *fuel cell*. Invece, l'allumina di alta qualità ottenuta dalla reazione risulta innocua e può essere impiegata in altri processi tecnologici o riciclata in alluminio, realizzando un ciclo chiuso con riduzione significativa di nuova materia prima di bauxite.

Un impianto sperimentale in grado di fare ciò sfruttando la combustione Al-H₂O è stato proposto da alcuni ricercatori del DISMI dell'Università di Modena e Reggio Emilia. Tale impianto, chiamato sistema QUADRIGEN, è stato presentato nel brevetto [20].

3.1 Descrizione del brevetto QUADRIGEN

Per la costruzione del modello QUADRIGEN si è considerata la reazione nelle ipotesi semplificative di pressione costante (imposta dalla corrente fluida dell'acqua in ingresso) e di condizioni standard, ovvero a temperatura e pressione ambiente:



Il funzionamento concettuale del sistema è rappresentato dal modello a blocchi in Figura 10 mentre una descrizione più dettagliata è illustrata in Figura 11, da cui possiamo distinguere i diversi componenti:

1. Camera di combustione;
2. Barra di alluminio;
3. Utensile;
4. Volume di calma;
5. Scambiatore di alta pressione;

6. Turbina gas/vapore;
7. Condensatore di vapore (scambiatore di bassa pressione).

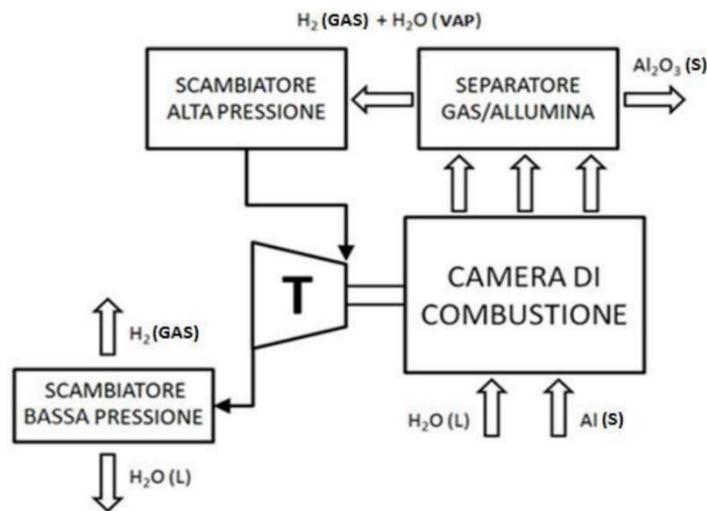


Figura 10: modello funzionale a blocchi del sistema

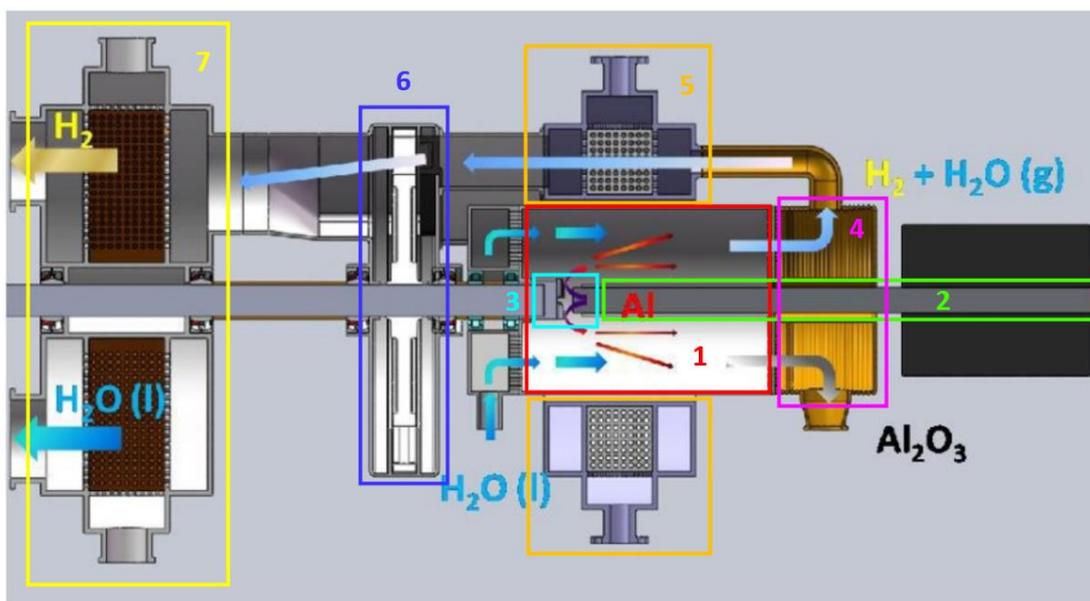


Figura 11: schema dettagliato di funzionamento di QUADRIGEN con le sezioni evidenziate

In ingresso in camera di combustione (1) si hanno una corrente di acqua allo stato liquido simultaneamente a particolato di alluminio, il quale viene prodotto continuamente da un utensile rotante (3) per lavorazione meccanica di una barra (2). L'acqua viene invece immessa attraverso una serie di piccoli fori disposti intorno allo stesso utensile rotante, con lo scopo sia di regolarizzare e uniformare il flusso sia di proteggere l'utensile dal calore di reazione, allontanando le particelle di alluminio dalla zona di lavorazione meccanica prima della completa combustione. Dopo una prima fase di avviamento del sistema è lo stesso calore

prodotto dalla combustione a vaporizzare l'acqua necessaria alla reazione, nonché quella eventualmente in eccesso al rapporto stechiometrico.

I prodotti di reazione, spinti anche dal flusso dei reagenti in ingresso, si incanalano nel volume di calma (4) dove avviene la separazione tra la miscela gassosa (H_2-H_2O) e le particelle solide di allumina, che decadono per gravità sul fondo. Il sedimento separato viene quindi espulso dall'impianto mentre la fase gassosa è convogliata nello scambiatore a miscela ad alta pressione (5), il quale può essere utilizzato per regolare la potenza in uscita dal sistema e la temperatura di ingresso in turbina, in modo da rispettare i limiti massimi. Infatti, uscita dallo scambiatore, la miscela di vapore surriscaldato e idrogeno si espande in turbina (6) convertendo il suo contenuto entalpico in potenza meccanica di rotazione all'albero.

Infine, a valle della turbina, è presente uno scambiatore di calore a bassa pressione che funge da condensatore (7) del vapore acqueo presente nella miscela, che viene così separato dall'idrogeno. L'acqua derivante dalla condensazione può essere reintrodotta in camera di combustione secondo la quantità necessaria al sostentamento della reazione, mentre l'idrogeno ancora in fase gassosa può essere indirizzato a un sistema di stoccaggio.

3.1.1 Modifiche e ottimizzazioni successive

Il sistema QUADRIGEN appena descritto è stato successivamente soggetto a progressive modifiche e ottimizzazioni con lo scopo di raggiungere un'architettura efficiente dal punto di vista energetico e funzionale. In particolare, per un'effettiva realizzazione a livello industriale, sono stati introdotti due requisiti di dimensionamento fondamentali:

- 1) L'ottenimento di una portata di idrogeno sufficiente a garantire il funzionamento di utenze particolari (ad esempio una stazione di rifornimento per automobili);
- 2) Avere una potenza utilizzabile sull'albero in uscita della turbina a vapore pari a circa 100 kW.

Per raggiungere le nuove specifiche di funzionamento sono state apportate delle modifiche all'impianto. La variazione principale è stata quella di separare i prodotti di combustione e il fluido di lavoro della produzione elettrica, inserendo una caldaia a recupero che sfrutta la potenza termica dei fumi per riscaldare una certa quantità d'acqua da usare in un ciclo a vapore surriscaldato in maniera simile ai gruppi a vapore tradizionali. In questo modo il funzionamento del sistema può essere assimilato al seguente schema a blocchi:

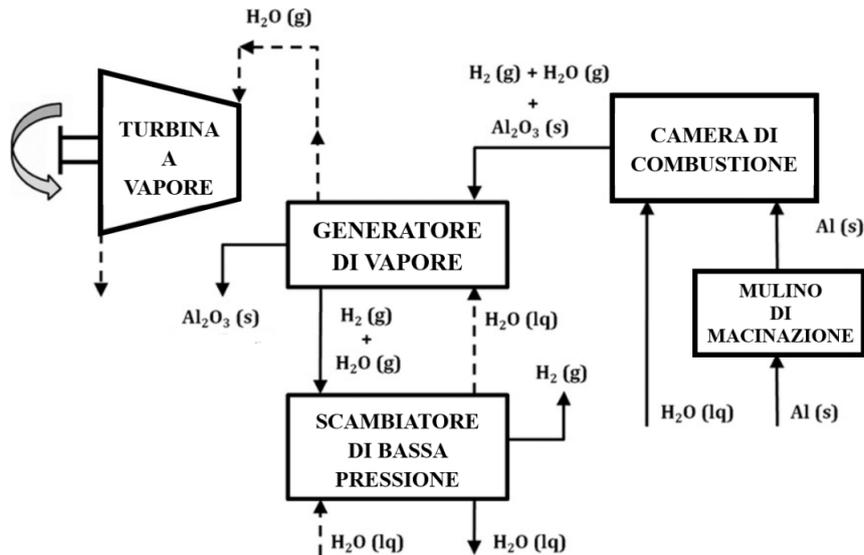


Figura 12: schema a blocchi dell'impianto dopo le modifiche impiantistiche [21]

Questo cambiamento è dovuto principalmente a due problematiche legate al layout riportato nel brevetto. La prima è la formazione delle particelle solide di allumina che si ha con la reazione Al-H₂O, le quali possono danneggiare e usurare meccanicamente le pale della turbina, dal momento che il sistema descritto nel brevetto faceva espandere direttamente la miscela di gas e idrogeno per produrre potenza meccanica. Per risolvere questa complicazione risultava di estrema importanza il design del separatore solido-gas a valle della camera di combustione, che doveva assicurare la totale estrazione delle particelle solide dalla miscela H₂-H₂O. Ciò poteva essere realizzabile solo con la combinazione di diverse tecniche di filtrazione che sarebbero risultate molto costose a causa dell'alta temperatura e dell'alta pressione delle correnti. La seconda problematica risiede nella necessità di dover pressurizzare la camera di combustione per raggiungere la corretta pressione di esercizio della turbina. Ciò costituisce una questione critica per i vincoli di sicurezza dell'intero sistema data l'elevata resistenza con cui la camera di combustione deve essere progettata per resistere ai valori di pressione e temperatura in gioco.

La separazione tra i prodotti di combustione e il fluido operativo in turbina consente di disaccoppiare la pressione al combustore da quella del ciclo a vapore ed evita la necessità di particolari requisiti per il separatore gas-particelle. Tuttavia queste modifiche vanno a penalizzare l'impianto dal punto di vista dell'efficienza totale, poiché si deve tenere conto dell'efficienza della caldaia a recupero e poiché l'entalpia di espansione del vapore acqueo

risulta minore rispetto a quella dell'idrogeno che veniva sfruttata nella configurazione originaria.

Un'altra modifica apportata al sistema QUADRIGEN brevettato è la produzione esterna del particolato di alluminio tramite un mulino di macinazione, in modo da avere flussi con caratteristiche note e maggiormente controllabili.

3.2 Realizzazione di un prototipo sperimentale

Una volta brevettato il sistema e aver apportato le modifiche necessarie, i ricercatori del DISMI dell'Università di Modena e Reggio Emilia hanno focalizzato la loro attenzione sullo studio della camera di combustione dell'impianto, realizzando un prototipo sperimentale in laboratorio [22]. Infatti il combustore Al-H₂O, oltre ad essere un componente estremamente importante, rappresenta anche una grande criticità di questa ricerca, siccome attualmente non esiste in commercio un bruciatore con caratteristiche simili.

L'obiettivo è stato quindi quello di realizzare un prototipo del combustore Al-H₂O e di un apparato sperimentale in grado di testarlo in condizioni di funzionamento reale, così da riuscire ad analizzare i reali comportamenti della reazione e studiarne la cinematica. Tutti i componenti dell'apparato sperimentale sono prodotti commerciali ad eccezione, come detto, del combustore che deve essere realizzato specificatamente per questa particolare applicazione.

In primo luogo, siccome in commercio non esiste un sistema in grado di garantire la polverizzazione dell'alluminio in ambiente inerte come previsto nel QUADRIGEN, si è deciso di prendere a riferimento l'impianto funzionante ad alluminio liquido, fondendolo in ambiente privo di ossigeno e pressurizzandolo con gas inerte (argon, elio). Questa scelta in realtà presenta diversi vantaggi, anche ambientali ed economici. Infatti con questo sistema è possibile utilizzare qualsiasi tipologia e formato di alluminio, spaziando da elevati gradi di purezza (ad esempio 99.7%) ad alluminio ottenuto da materiale di riciclo, trucioli di lavorazione e scarti industriali. Ciò riduce sensibilmente l'impatto ambientale, diminuendo drasticamente i consumi e le emissioni legate al ciclo di vita e di produzione dell'alluminio, con un abbattimento anche dei costi della materia prima.

Un altro vantaggio relativo all'alluminio liquido e alla possibilità di utilizzare scarti di riciclo è la maggiore flessibilità che si ha nella variazione della portata, a seconda dei test che si vogliono svolgere. Infatti, il sistema QUADRIGEN imponeva un utilizzo stringente di barre di

alluminio sempre della stessa composizione chimica e con dimensione e forma predefinita, tant'è che una variazione di portata avrebbe richiesto modifiche all'intero impianto.

In secondo luogo, non è stato possibile realizzare il prototipo e l'apparato sperimentale in scala 1:1. Questo è dovuto al fatto che, come detto nel capitolo precedente, si erano imposti due requisiti di dimensionamento per il sistema QUADRIGEN: portata di idrogeno sufficiente a garantire il funzionamento di utenze particolari e una potenza utile all'albero pari a circa 100 kW. In particolare, far fronte al target di potenza richiederebbe dei componenti particolarmente costosi e di dimensioni elevate rispetto alla disponibilità di spazio all'interno dei laboratori. Dunque ridurre le dimensioni dell'impianto sia in termini di volume che di energia ha permesso di contenere i costi e di realizzare all'interno del laboratorio un sistema impiantistico.

L'impianto realizzato si compone quindi dei seguenti componenti, come illustrato in figura:

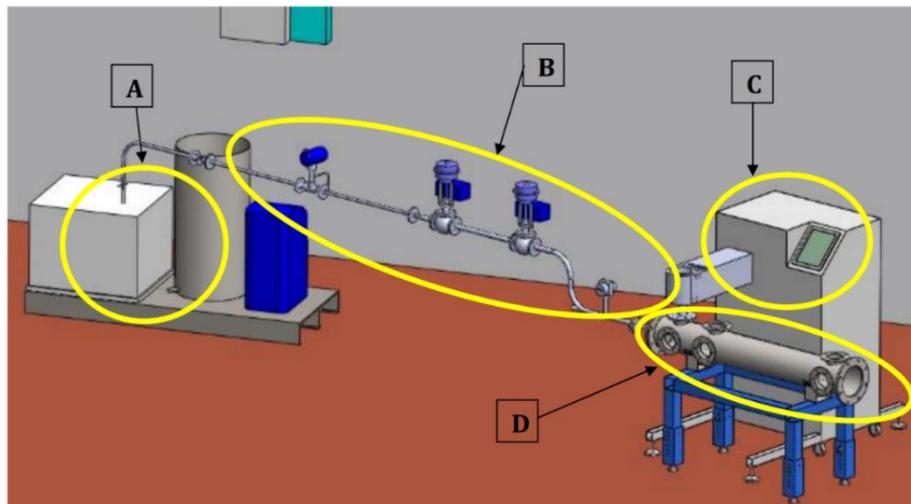


Figura 13: schema del prototipo sperimentale realizzato

dove:

- A. Generatore di vapore;
- B. Linea vapore con valvole di regolazione;
- C. Forno fusorio e iniettore di alluminio liquido;
- D. Camera di combustione.

L'impianto si presenta con un forno fusorio per l'iniezione di alluminio fuso con una capacità di circa 1 kg, un generatore di vapore con una portata massima tollerabile di almeno 80 kg/h, una linea di vapore dotata di valvole elettro-pneumatiche per la regolazione del flusso e infine una camera di combustione non pressurizzata. Di seguito vengono illustrati con maggior dettaglio i componenti appena elencati.

3.2.1 Forno fusorio e iniettore

Nell'apparato sperimentale, sviluppato precedentemente a questa tesi presso l'Università di Modena e Reggio Emilia, si è optato per un sistema che inietta alluminio in fase liquida all'interno della camera di combustione, consentendo l'ottenimento di informazioni più precise sulla cinetica di combustione. In questo modo si ottengono particelle di alluminio con dimensione tra i 20 e i 50 μm , che permette una combustione completa e immediata a contatto con il flusso di vapore.

Per difficoltà progettuali, per fare ciò si è scelto un sistema *batch* (discontinuo) in cui l'alluminio viene caricato in un crogiolo cilindrico forato in grafite, posto in atmosfera inerte e dotato di un otturatore che gestisce la chiusura e l'apertura del foro. Qui l'alluminio si fonde allo stato liquido grazie ad un sistema di riscaldamento ad induzione a media frequenza, che permette un buon rimescolamento della lega da colare. È inoltre possibile regolare la pressione all'interno del forno fusorio (e quindi la velocità di iniezione) grazie a una camera stagna che riveste il crogiolo, che può essere pressurizzata fino a 5 bar.

Il forno fusorio (modello TVC12d500) è quindi costituito da tre elementi:

- Generatore ad induzione (TGEN12);
- Sistema di colata ed iniezione (TVC-COL);
- Iniettore su misura.

e prevede principalmente tre fasi di funzionamento:

- 1) **Lavaggio con gas:** nel momento in cui viene caricato l'alluminio, entra ossigeno che viene però rimosso velocemente dalla procedura GWP (Gas Wash Purge). Si riempiono poi le camere con argon ed elio per la pressurizzazione.
- 2) **Fusione:** il materiale viene fuso e le leghe create si sono termoregolate tramite un controllo delle temperature misurate con due termocoppie, basato su due *set-points* di temperatura: quella di omogeneizzazione e quella di colata. Il riscaldamento per induzione elettromagnetica a media frequenza mescola la lega fusa e la porta alla perfetta omogeneità.
- 3) **Iniezione e compressione:** la camera viene portata alla pressione desiderata. Quando l'otturatore si alza, il metallo fluisce velocemente verso la camera di combustione attraverso un apposito iniettore, mantenuto alla stessa temperatura del crogiolo. È importante controllare la velocità di iniezione per evitare turbolenze.

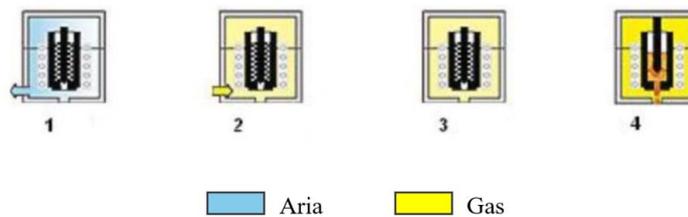


Figura 14: step di funzionamento del forno fusorio

Per quanto riguarda l'iniettore, esso è composto all'altezza dell'ugello da un maggior numero di spire in modo da avere una leggera sovratemperatura e assicurare che l'alluminio non occluda il foro (ϕ 0.5 mm).

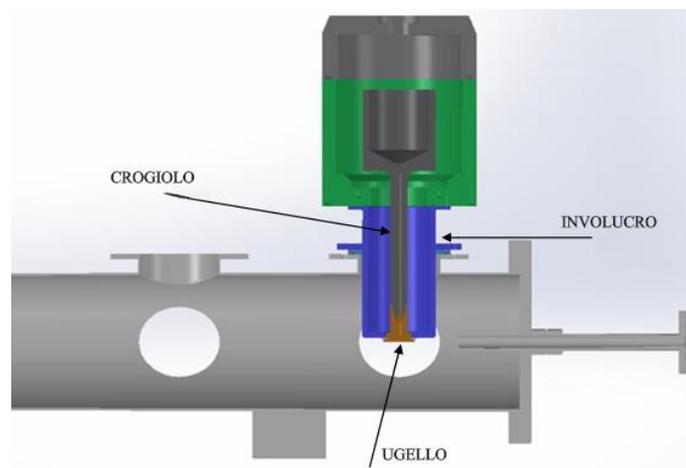


Figura 15: Sezione dell'iniettore

Prima di arrivare all'ugello però, l'alluminio percorre un prolungamento del crogiolo principale superiore che ha lo scopo di mantenere la temperatura costante durante tutto il processo di iniezione tramite il sistema di riscaldamento ad induzione. Esso viene regolato a sua volta dalle termocoppie nominate nel paragrafo precedente. In questo modo è possibile avere il pieno controllo sulla temperatura di iniezione. L'iniettore così composto è stato dimensionato per fare in modo che l'uscita dell'alluminio sia perfettamente perpendicolare all'asse principale del flusso di vapore, realizzando un perfetto incrocio tra le due correnti per la completezza della reazione.

3.2.2 Generatore di vapore e linea vapore

Il sistema QUADRIGEN prevedeva l'ingresso in camera di combustione dell'acqua in forma liquida, ipotizzando quindi che il calore rilasciato dalla reazione fosse in grado di vaporizzarne

la quantità richiesta. Nel caso del prototipo si è invece deciso di iniettare al combustore direttamente vapore acqueo saturo secco, utilizzando un sistema di generazione del vapore esterno unitamente a una linea vapore.

Il sistema generatore di vapore presenta i seguenti componenti:

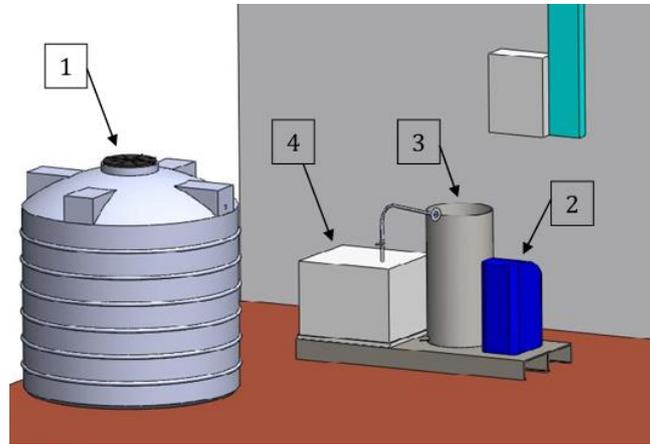


Figura 16: schema dei componenti del sistema di generazione del vapore

- 1) Serbatoio per l'acqua di processo;
- 2) Addolcitore per l'acqua di processo;
- 3) Serbatoio di accumulo per l'acqua addolcita;
- 4) Generatore di vapore.

Il sistema funziona riempiendo il serbatoio (1) con acqua di processo e l'addolcitore (2) con appositi sali in grado di ridurre la durezza dell'acqua, necessaria per garantire il corretto funzionamento del generatore. Una pompa va ad alimentare l'addolcitore facendo passare l'acqua attraverso dei filtri che, insieme ai sali, ne riducono appunto la durezza. L'acqua uscente dall'addolcitore si accumula nel serbatoio di alimentazione (3) del generatore di vapore (4), il quale preleva l'acqua dal serbatoio riempiendo la sua camera interna. Qui sono presenti due resistenze elettriche da circa 30 kW, le quali possono funzionare in contemporanea arrivando a pressioni di vapore fino a 7 bar, oppure singolarmente con una pressione comunque fino a 4 bar. Il sistema risulta autonomo e in grado di mantenere le condizioni di temperatura e pressione nell'intorno desiderato tramite un termostato, prelevando acqua dalla riserva in caso di svuotamento e accendendo le resistenze.

Tuttavia il sistema non consente di avere sempre un flusso di vapore costante lungo la linea, a causa della mancanza di un volume di accumulo che compensi un richiesta di vapore maggiore alle capacità di produzione immediate. Infatti, nel caso di un improvviso aumento di carico, all'interno del corpo cilindrico si crea un repentino abbassamento di pressione che porta il liquido saturo in esso contenuto ad una condizione di forte sovrasaturazione. A sua volta questo

causa una tumultuosa ebollizione che porta ad un aumento del livello di liquido per il maggior volume delle bolle. Questa instabilità di pressione e portata viene quindi amplificata dalla ridotta inerzia termica che il serbatoio del nostro generatore manifesta, portando a flussi di vapore irregolari nei periodi di variazione del carico o riempimento del corpo cilindrico del generatore di vapore.

Il modello del generatore di vapore scelto è un serie GVE INOX a funzionamento elettrico della ditta MAGNABOSCO s.r.l, con le seguenti caratteristiche tecniche:

Modello	kW	kg/h	kcal/h	bar
GVE 60	60	80	51.600	6

Tabella 2: specifiche tecniche del generatore di vapore scelto

Il vapore in uscita dal generatore viene trasportato in camera di combustione tramite la linea vapore:

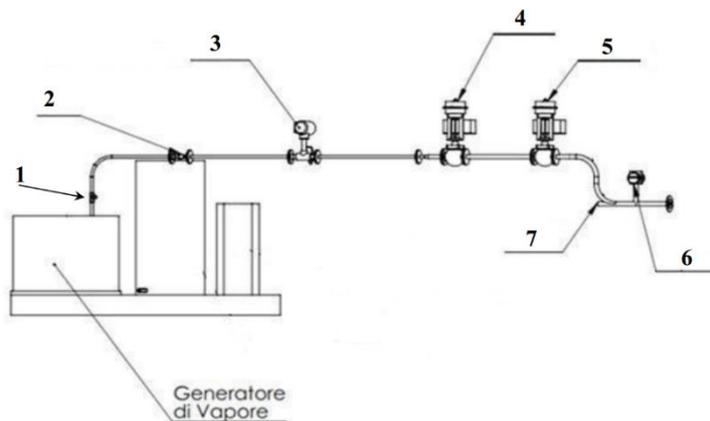


Figura 17: schema della linea vapore

dove:

- 1) Rubinetto di controllo flusso;
- 2) Filtro;
- 3) Misuratore di portata;
- 4) Valvola di regolazione della portata;
- 5) Valvola di regolazione della pressione;
- 6) Misuratore di pressione;
- 7) Sensore di temperatura.

La linea vapore ha il compito di portare il vapore in camera di combustione alle condizioni volute. In particolare, siccome la combustione deve avvenire a pressione atmosferica, la linea vapore deve riuscire a ridurre la pressione (e quindi la temperatura) ma mantenendo sempre lo stato di vapore surriscaldato. Inoltre, è necessario regolare la portata di vapore in entrata al combustore a seconda dei diversi valori calcolati per le diverse prove (in funzione del rapporto

λ). Per riuscire a realizzare ciò, la linea è dotata di due valvole elettropneumatiche che, effettuando una laminazione, abbassano la pressione a quella atmosferica e riducono la temperatura, pur mantenendo un titolo di vapore uguale ad uno. Rispetto al vapore saturo col vapore surriscaldato, a parità di pressione, si ha un aumento della temperatura e dell'entalpia, cioè del contenuto termico a disposizione. In questa condizione il vapore è surriscaldato e, rispetto allo stato di vapore saturo a parità di pressione, si ha un aumento di temperatura ed entalpia, ossia del contenuto termico a disposizione.

Dimensionamento

Il dimensionamento del generatore di vapore si basa sul rapporto λ , già definito nel Cap. 2:

$$\lambda = \frac{\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}}{\left(\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}\right)_{stoic}} \quad (12)$$

Le portate di vapore che il generatore deve produrre sono calcolate considerando un range di simulazioni con λ variabile da 1 a 3 e tenendo conto della portata di vapore massima che il generatore riesce a produrre. Infatti, inizialmente, per la reazione stechiometrica ($\lambda = 1$) era stata presa come riferimento la portata massima di alluminio che il forno fusorio è in grado di produrre, con la rispettiva pressione:

$$\dot{m}_{Al} = 10.35 \text{ g/s}$$

$$p_{Al} = 5 \text{ bar}$$

Tuttavia, la scelta di un determinato generatore di vapore commerciale ha imposto come limite la portata massima di vapore che esso riesce a produrre. Avendo un range di λ da 1 a 3, per i λ più elevati la richiesta di vapore eccedeva quella massima producibile dal generatore. Dunque, per rispettare questo vincolo, è stato necessario abbassare la pressione di alimentazione dell'alluminio e di conseguenza anche la portata per $\lambda = 1$:

$$\dot{m}_{H_2O, \max} = 22.22 \text{ g/s} \quad \rightarrow \quad \dot{m}_{Al} = 6.84 \text{ g/s}$$

$$p_{Al} = 3 \text{ bar}$$

Calcolando dunque le portate di vapore richieste partendo da questi valori di \dot{m}_{Al} e p_{Al} si riescono a soddisfare tutti i λ da 1 a 3.

Seguono le specifiche del vapore surriscaldato in ingresso in camera di combustione:

Grandezze	Valori
Pressione [bar]	1,013
Temperatura [°C]	139,7
Entalpia specifica [kJ/kg]	2756,72
Entropia specifica [kJ/kgK]	7,5595
Titolo	1

Tabella 3: condizioni volute per il vapore surriscaldato in ingresso in C.C.

3.2.3 Camera di combustione

La camera di combustione è l'unico elemento del sistema sperimentale non commerciale, realizzato appositamente per questa applicazione. Prima della sua effettiva realizzazione, è stato fatto uno studio molto attento del componente in relazione alla resistenza alle forti sollecitazioni termiche che si hanno per l'energia sprigionata dalla reazione Al-H₂O. Dopo una prima ipotesi di struttura a parallelepipedo, si è optato per una configurazione cilindrica della camera di combustione, utilizzando un tubo in acciaio inox AISI 304 appoggiato su un supporto regolabile:



Figura 18: camera di combustione cilindrica

Come si vede dalla Figura 18, in testa e in coda alla camera sono state saldate due flange che rendono possibile l'installazione e disinstallazione da un lato del sistema di iniezione del vapore, e dall'altro del sistema di scarico dei fumi. Queste manovre sono fondamentali per permettere l'ispezione della camera e la sua pulizia da eventuali residui di alluminio e allumina. Inoltre la camera di combustione è stata realizzata con 6 finestre di ispezione per il controllo

dei processi che avvengono all'interno della camera, equipaggiandole con misuratori di pressione e temperatura.

Ricordando che lo scopo principale della realizzazione di questo impianto è lo studio della reazione Al-H₂O e dei fenomeni correlati, risultava fondamentale la raccolta dei dati e delle informazioni necessarie. Per farlo sono stati utilizzati diversi strumenti di misura, in grado di catturare i processi interni alla camera. Ad esempio, per valutare la termocinetica sono state utilizzate termocoppie, sensori di pressione e termocamere, mentre si pensa di inserire strumenti come spettrometri di massa, fotocamera ad alta velocità e laser.

3.2.4 Parametri sperimentali

Si riportano in questo paragrafo i dati di funzionamento della camera stimati in precedenti studi. I valori ottenuti sono stati estrapolati da un modello numerico della combustione sviluppato in un precedente studio con il software AMESim (*Advanced Modelling Environment Simulations*), un'interfaccia grafica che consente di costruire il modello del sistema in esame, imporre le condizioni al contorno ed elaborare i risultati.

Partendo dall'**analisi del forno fusorio** e dell'**iniettore**, la portata di alluminio entrante in camera di combustione può essere stimata in funzione della variazione di pressione. In particolare il software ha potuto definire i valori partendo da alcune informazioni: capacità della macchina, diametro dell'ugello, proprietà dell'alluminio liquido e pressione d'uscita. Si sono considerate nell'analisi anche la velocità di iniezione e la durata media della prova:

Pressione		Alluminio		Durata prova
Al [bar]	ΔP	\dot{m} [g/s]	v [m/s]	[min]
1,25	0,25	2,57	4,85	8,8
1,5	0,5	3,11	5,87	7,2
2	1	4,52	8,53	5,0
2,5	1,5	5,73	10,81	3,9
3	2	6,84	12,91	3,3
3,5	2,5	7,84	14,80	2,9
4	3	8,74	16,49	2,6
4,5	3,5	9,57	18,06	2,4
5	4	10,35	19,53	2,2

Tabella 4: valori ottenuti delle portate di alluminio al variare della pressione

I valori di portata d'acqua che il **generatore di vapore** deve elaborare si possono desumere in funzione del parametro λ e delle stesse portate di Al. Considerando una variazione del λ da 1 a 3 si ottiene:

Alluminio [g/s]	Vapore [g/s]								
	$\lambda = 1$	$\lambda = 1,25$	$\lambda = 1,50$	$\lambda = 1,75$	$\lambda = 2,00$	$\lambda = 2,25$	$\lambda = 2,50$	$\lambda = 2,75$	$\lambda = 3,00$
2,57	2,57	3,21	3,86	4,50	5,14	5,78	6,43	7,07	7,71
3,11	3,11	3,89	4,67	5,44	6,22	7,00	7,78	8,55	9,33
4,52	4,52	5,65	6,78	7,91	9,04	10,17	11,30	12,43	13,56
5,73	5,73	7,16	8,60	10,03	11,46	12,89	14,33	15,76	17,19
6,84	6,84	8,55	10,26	11,97	13,68	15,39	17,10	18,81	20,52
7,84	7,84	9,80	11,76	13,72	15,68	17,64	19,60	21,56	/
8,74	8,74	10,93	13,11	15,30	17,48	19,67	21,85	/	/
9,57	9,57	11,96	14,36	16,75	19,14	21,53	/	/	/
10,35	10,35	12,94	15,53	18,11	20,70	/	/	/	/

Tabella 5: risultati delle portate di vapore

Nella Tabella 5 si possono notare alcune caselle senza risultato. Questo è dovuto al fatto che la portata di vapore, in corrispondenza di quelle portate di alluminio, supererebbe quella massima che il generatore di vapore è in grado di produrre (22,22 g/s). Di conseguenza quei valori non possono essere presi in considerazione e quindi, ricordando che le portate di Al corrispondono a determinati valori di pressione (Tabella 4), si conclude che le portate che si trovano a una pressione maggiore a 3 bar (in verde) non possono essere utilizzate per il suddetto limite al generatore di vapore. Pertanto, la soluzione migliore risulta essere una riduzione della pressione e quindi dell'alluminio in gioco.

Per quanto riguarda invece la **camera di combustione**, il modello numerico ha permesso di ottenere un set di valori delle temperature in ingresso dei reagenti in C.C., al variare del λ . Si tenga sempre presente che come riferimento sono state prese le condizioni standard: $T = 298,15$ K; $p = 1,013$ bar.

T_{in, H_2O} [°C]	$T_{in, Al}$ [°C]	\dot{m}_{H_2O} [g/s]	\dot{m}_{Al} [g/s]	λ
110	726,85	10,35	10,35	0,998
110	726,85	12,94	10,35	1,248
110	726,85	15,53	10,35	1,498
110	726,85	18,11	10,35	1,746
110	726,85	20,7	10,35	1,996
110	726,85	21,53	9,57	2,245
110	726,85	21,85	8,74	2,496
110	726,85	21,56	7,84	2,747
110	726,85	20,52	6,84	2,994

Tabella 6: Risultati delle temperature in ingresso in C.C. dei reagenti

Le temperature dei flussi in ingresso sono state considerate come temperature medie di funzionamento con una pressione del vapore impostata a 1,013 bar. Le caselle in arancione sono il risultato dell'analisi precedente (visibili anche nella tabella 5): dal momento in cui il generatore di vapore non riesce ad erogare la giusta quantità di vapore, si abbassa progressivamente la portata di alluminio.

All'interno della camera di combustione a seguito delle simulazioni, si ricavano le seguenti temperature di esercizio:

λ	\dot{m}_{H_2O}	\dot{m}_{Al}	T equilibrio in C.C.	T stechiometrica	T parete esterna
	[g/s]	[g/s]	[°C]	[°C]	[°C]
0,998	10,35	10,35	3536,85	3577,85	562
1,248	12,94	10,35	3204,85	3577,85	621
1,498	15,53	10,35	2933,85	3577,85	657
1,746	18,11	10,35	2706,85	3577,85	679
1,996	20,7	10,35	2514,85	3577,85	692
2,245	21,53	9,57	2351,85	3577,85	672
2,496	21,85	8,74	2208,85	3577,85	643
2,747	21,56	7,84	2084,85	3577,85	605
2,994	20,52	6,84	2053,85	3577,85	581

Tabella 7: Risultati delle temperature di esercizio in C.C.

Dalla Tabella 7 emerge che la temperatura di parete della camera di combustione non supera mai i 700°C, permettendo quindi l'utilizzo di materiali economici come quello usato per il prototipo, resistente a deformazioni e rotture fino a 800°C.

Come si nota dalla Figura 19, all'aumentare del λ da 1 a 3 (quindi all'aumentare dell'eccesso d'acqua in reazione) la temperatura di equilibrio cala.

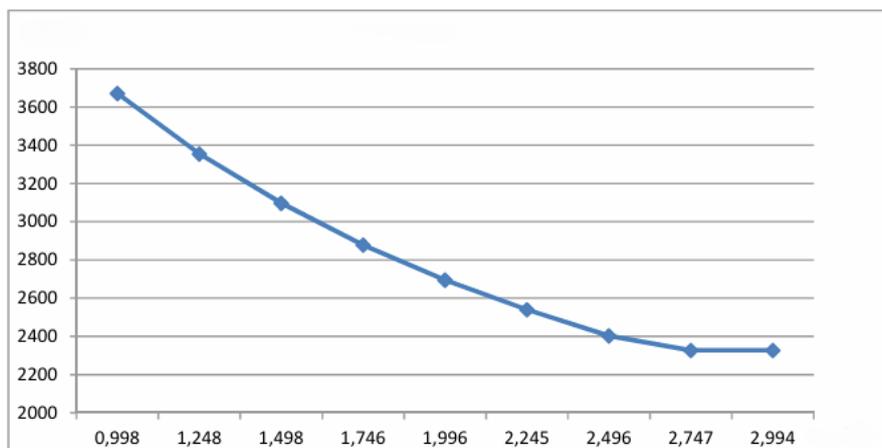


Figura 19 : Andamento T_{cc} in funzione del λ

In Figura 14 si ha invece l'andamento crescente della temperatura di parete fino a $\lambda = 2$, a cui corrisponde una portata massima di alluminio. La diminuzione successiva della temperatura è dovuta al fatto che, raggiunto il limite massimo del generatore di vapore, per poter arrivare a $\lambda = 3$ è stato necessario ridurre la portata di alluminio, causando un eccesso di vapore che tende a raffreddare il sistema.

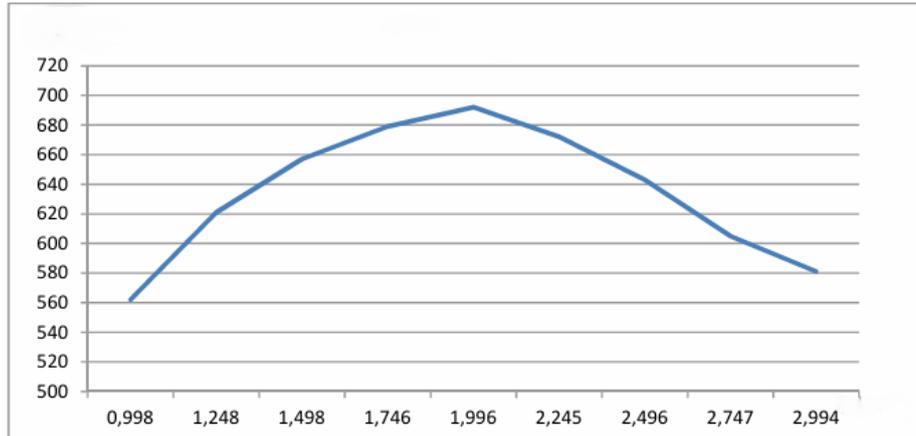


Figura 20: Andamento della T_{parete} in funzione del λ

Infine, un altro obiettivo del sistema sperimentale è quello di valutare la quantità di idrogeno prodotta in funzione dei reagenti in ingresso. Variando il λ da 1 a 3, considerando la massa di alluminio entrante nella camera di combustione e supponendo che l'alluminio reagisca completamente con l'acqua, è stata stimata una produzione di idrogeno come in tabella:

λ	\dot{m}_{Al}	\dot{m}_{H_2O}	\dot{m}_{H_2}
	[g/s]	m [g/s]	[g/s]
0,998	2,57	2,57	0,29375
1,248	3,11	3,11	0,35547
1,498	4,52	4,52	0,51664
1,746	5,73	5,73	0,65494
1,996	6,84	6,84	0,78181
2,245	7,84	7,84	0,89611
2,496	8,74	8,74	0,99898
2,747	9,57	9,57	109,385
2,994	10,35	10,35	1,183

Tabella 8: Risultati della produzione di idrogeno

In conclusione, lo studio del sistema QUADRIGEN e la successiva realizzazione del prototipo sperimentale (focalizzato sull'iniezione di alluminio liquido e sulla camera di combustione) ha

fatto sì che venissero definite le condizioni operative di un impianto che produce idrogeno dalla combustione di alluminio con acqua. Simulazioni numeriche svolte tramite il software AMESim hanno permesso la verifica delle scelte progettuali fatte a priori, fornendo dei risultati che dimostrano come il flusso di alluminio si misceli perfettamente al flusso di vapore per tutta la durata di iniezione e per le diverse condizioni di esercizio, rappresentate da diversi rapporti comburente/combustibile (λ). Tale considerazione è importante poiché mostra un completo svolgimento della combustione.

Lo studio, grazie all'utilizzo di strumentazioni di misura efficienti, ha permesso un'approfondita analisi dei fenomeni che avvengono in camera di combustione, riguardanti le temperature in gioco e la quantità di prodotti che si generano, in particolar modo l'idrogeno. Tuttavia, i risultati forniti dai vari test rispecchiano solamente le condizioni ideali del funzionamento di questo impianto. Pertanto in un contesto reale sarà fondamentale una corretta calibrazione e taratura della componentistica, la valutazione precisa delle varie perdite e dispersioni, e soprattutto dovranno essere fatte delle valutazioni sul rendimento complessivo del sistema per capire se possa essere veramente competitivo a livello industriale.

4 Descrizione del Sistema Energetico Metal-H₂

Per questa tesi è stata svolta un'attività di analisi e simulazione (tramite un software termodinamico) di diverse potenziali varianti dell'impianto cogenerativo descritto nel capitolo 3, prendendo come riferimento lo studio condotto in [23]. Si tratta di sistemi energetici avanzati accumulati dalla presenza di un ipotetico combustore di Alluminio. Questi layout sfruttano la potenza termica dei prodotti di combustione gassosi ($\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$) per riscaldare un'ulteriore quantità di acqua, impiegata in un ciclo di turbina a vapore surriscaldato in modo simile a un generatore di vapore tradizionale. Nello schema in Figura 21, ad esempio, le particelle di alluminio possono entrare in camera di combustione (C.C.) insieme a una portata di acqua generalmente superiore alla quantità stechiometrica, e i prodotti in uscita ad alto potenziale termico vaporizzano altra acqua all'interno di un generatore di vapore (S.G.). Il vapore prodotto si espande poi in una turbina generando lavoro meccanico all'albero per poi condensarsi e ricominciare il ciclo a vapore, eventualmente pre-riscaldandosi in un economizzatore che sfrutta ulteriormente i prodotti di combustione (Pre-H). Inoltre, può essere presente un sistema di post trattamento dell'idrogeno costituito da uno o più separatori, in modo da poter utilizzare l' H_2 prodotto in altre applicazioni energetiche come le *fuel cell*.

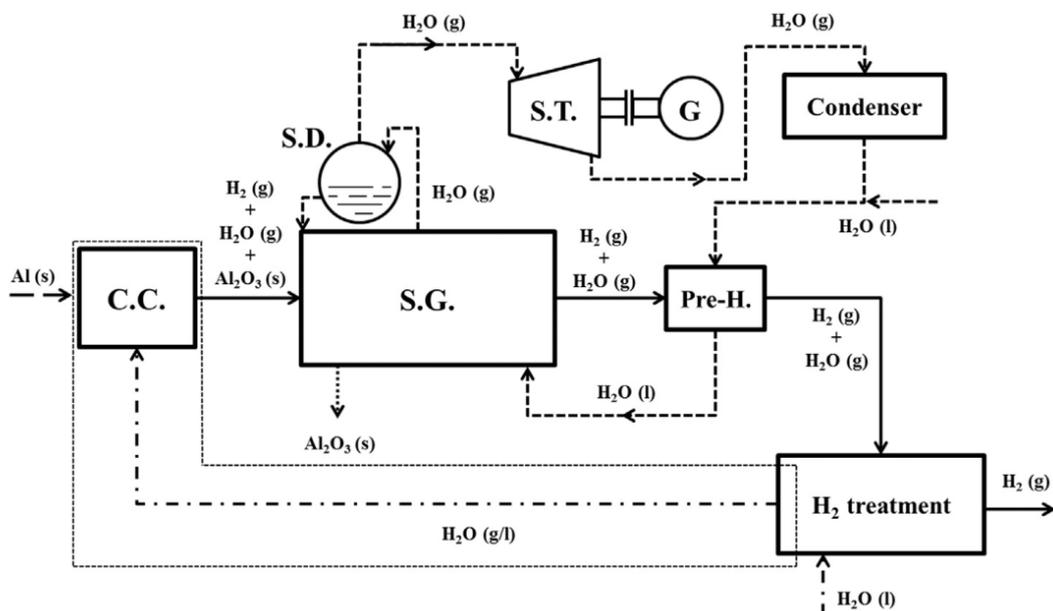


Figura 21: schema semplificato di un possibile layout

Le diverse configurazioni si differenziano per alcuni accorgimenti impiantistici e condizioni operative, ma presentano nel complesso le stesse sezioni principali che possono essere schematizzate col seguente modello a blocchi. Anche se non verrà indagata approfonditamente

in questa tesi, si riporta anche la cella a combustibile come sistema aggiuntivo di produzione elettrica legato a questo tipo di impianto.

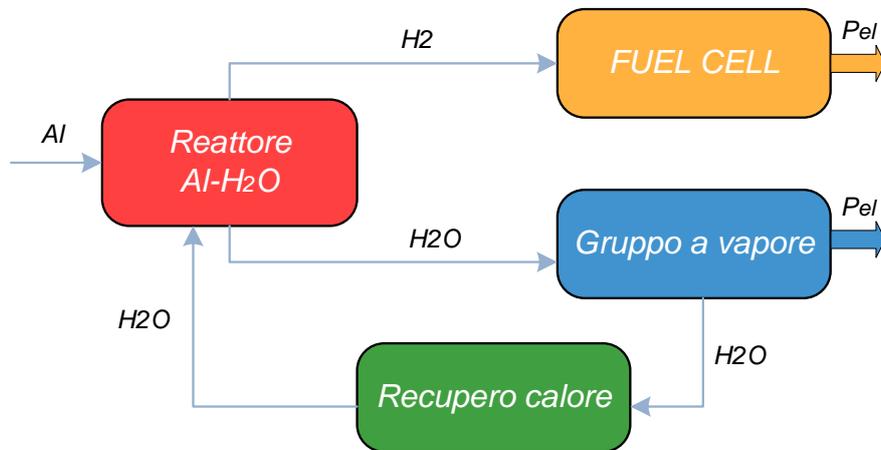


Figura 22: schema delle sezioni fondamentali del sistema energetico complessivo basato sulla combustione Al-H₂O

Di seguito vengono illustrati i principali componenti dei layout analizzati.

4.2 Descrizione dei componenti

REATTORE

È la camera di combustione in cui avviene la reazione Al-H₂O, che è fortemente esotermica e rilascia un calore tale da vaporizzare l'acqua in eccesso alla quantità stechiometrica. Un componente impiantistico del genere attualmente non esiste, ma potrebbe prevedere il recupero del calore prodotto dalla combustione per vaporizzare sia l'acqua di reazione che l'acqua di un ciclo a vapore, e potenzialmente portare anche l'alluminio allo stato di fusione. In Figura 23 è rappresentato uno schema concettuale di un possibile combustore di questo tipo, ipotizzato nello studio condotto in [24], in cui il reattore (1) è integrato con una sezione di generazione di vapore pressurizzato (3), come fluido operatore per un ciclo Rankine o Hirn. La sezione (2) è invece predisposta alla generazione del vapore di reazione.

Per quanto riguarda i prodotti di reazione, la formazione di particolato micrometrico di allumina comporta la necessità di una separazione dalla miscela gassosa (idrogeno-vapore), tramite l'impiego di tecniche di filtrazione che devono tenere conto dell'elevata temperatura a cui si trovano i prodotti in uscita dalla camera di combustione. Infatti, realizzando la separazione solido-gas, entrambe le correnti possono essere ampiamente sfruttate: l'idrogeno caldo e il vapore surriscaldato vengono mandati a un gruppo a vapore per la produzione

elettrica, mentre l'allumina presenta ancora un grande potenziale energetico utilizzabile per un recupero di calore, prima della sua raccolta ed eventuale riciclo.

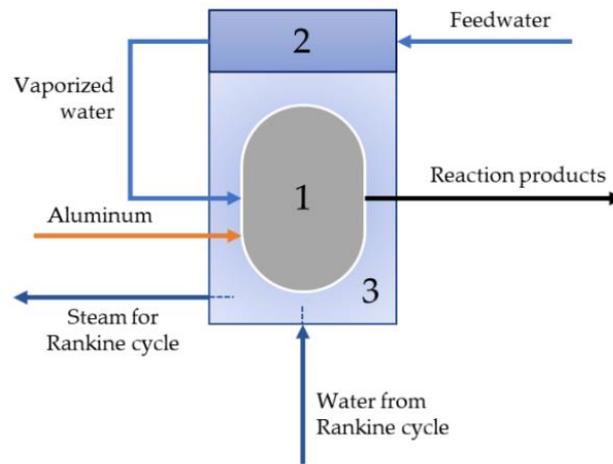


Figura 23: Schema concettuale di un possibile design del reattore Al-H₂O. 1: camera di combustione; 2: vaporizzatore per acqua reagente; 3: generatore di vapore per acqua del ciclo Rankine

Il potenziale termico dei prodotti dipende dalla quantità di calore rilasciato, dalla temperatura e dalla composizione delle varie specie coinvolte. A questo proposito, uno dei comportamenti termodinamici più importanti di una reazione chimica è la sua variazione di energia termica a una determinata temperatura, nota come energia o calore di reazione. Nell'analisi energetica di questo tipo di sistema, il calore sviluppato dalla reazione in camera di combustione è definito come la differenza di entalpia tra i prodotti e i reagenti, valutate alla pressione dei reagenti e alla temperatura di equilibrio in ingresso. Questo calore prodotto dalla reazione per unità di tempo può essere quindi calcolato mediante la seguente espressione [2]:

$$\sum_i^{N_p} \dot{n}_i \cdot [(h_{p_{IN}, T_{IN}} - h_{std}) + (\Delta H_f)_{std}]_i - \sum_j^{N_r} \dot{n}_j \cdot [(h_{p_{IN}, T_{IN}} - h_{std}) + (\Delta H_f)_{std}]_j = -\dot{Q}_{th} \quad (13)$$

in cui si assume la reazione istantanea e in condizioni di stato stazionario, ovvero la pressione all'interno della camera di combustione è mantenuta costante ed è determinata dalle condizioni termofluidodinamiche del sistema. Inoltre i valori specifici in moli delle proprietà termodinamiche di reagenti e prodotti sono tabulati e la temperatura di equilibrio della reazione è calcolata in base alla temperatura e alla pressione correnti dei reagenti.

GRUPPO A VAPORE – CICLO HIRN:

Il gruppo a vapore è composto da un generatore e una turbina a vapore, un condensatore e una pompa di circolazione, come riportato in figura:

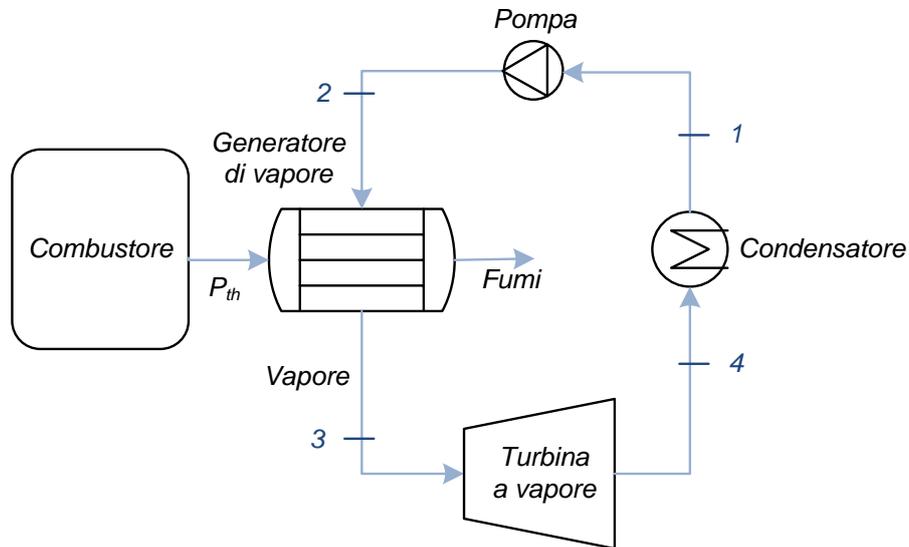


Figura 24: schema del gruppo a vapore

Il gruppo a vapore lavora secondo un ciclo Hirn (derivante dal Rankine, con surriscaldamento) rappresentato in Figura 25, sfruttando il vapore acqueo come fluido di lavoro e convertendo l'energia termica fornita dall'impianto in energia meccanica utile.

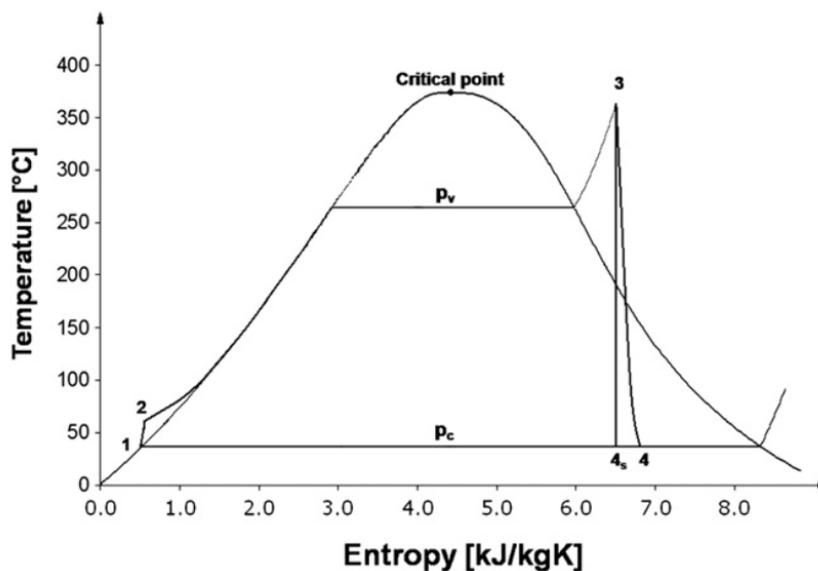


Figura 25: diagramma T-s di un tipico ciclo a vapore surriscaldato [2]

Una portata di acqua allo stato di liquido saturo (1) e alla pressione di condensazione (p_c) viene compressa da una pompa idraulica (1–2) fino alla pressione di vaporizzazione (p_v). L'acqua ad alta pressione scorre quindi all'interno del generatore di vapore e, acquisendo calore in controcorrente dai prodotti di combustione, subisce una trasformazione isobara (2–3) in cui: raggiunge la temperatura di saturazione, vaporizza completamente e si surriscalda passando dallo stato di vapore saturo a quello di vapore surriscaldato. Il generatore è generalmente costituito da economizzatore, evaporatore e surriscaldatore, ovvero tre scambiatori in serie che producono il vapore ottimizzando il trasferimento di calore. Il vapore surriscaldato (3) ad alta pressione si espande poi nella turbina (3–4), che converte il suo contenuto entalpico in lavoro meccanico che a sua volta potrà alimentare un generatore elettrico. Infine, il vapore uscente dalla turbina a bassa pressione (p_c) viene riportato allo stato liquido dal condensatore (4–1).

Fondamentale è l'analisi delle curve caratteristiche della turbina fornite dal produttore, che mostrano come cambiano i principali parametri come potenza, pressione, velocità e portata di vapore al variare delle condizioni operative. Di maggior interesse risultano essere le mappe adimensionali che mostrano il rapporto di espansione in funzione della portata in massa del vapore in turbina e della velocità di rotazione (Figura 26), e l'efficienza isentropica in funzione del rapporto di espansione e della velocità di rotazione (Figura 27). I parametri graficati nelle curve sono definiti come segue, in ordine: portata in massa ridotta (o corretta) in ingresso in turbina, velocità di rotazione ridotta (o corretta), rapporto di espansione ed efficienza isentropica.

$$\dot{m}_c = \dot{m} \cdot \frac{p_{ref}}{p_t} \sqrt{\frac{T_t}{T_{ref}}} \quad (14)$$

$$n_c = n \cdot \sqrt{\frac{T_{ref}}{T_t}} \quad (15)$$

$$p_r = \frac{p_t}{p_{down}} \quad (16)$$

$$\eta_{is} = \frac{1}{1 - (1/p_r)^{\frac{k-1}{k}}} \cdot \frac{T_t - T_{down}}{T_t} \quad (17)$$

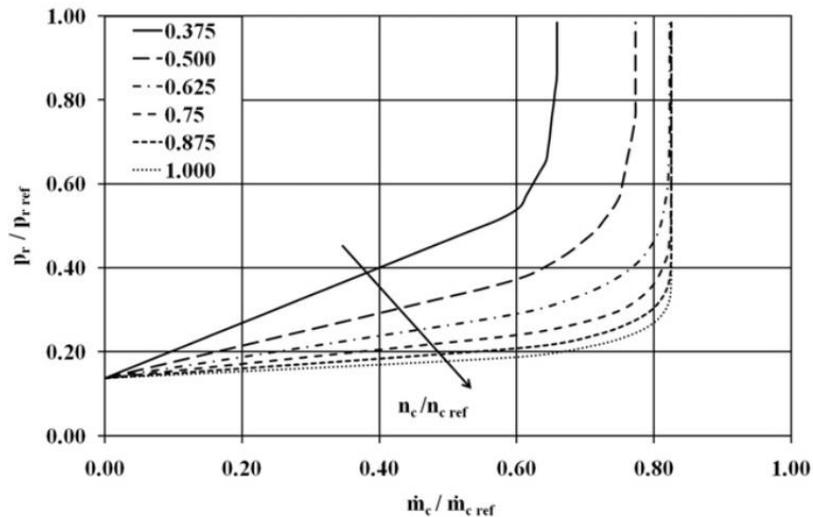


Figura 26: curva caratteristica adimensionale del rapporto di espansione in funzione della portata in massa e della velocità di rotazione [2]

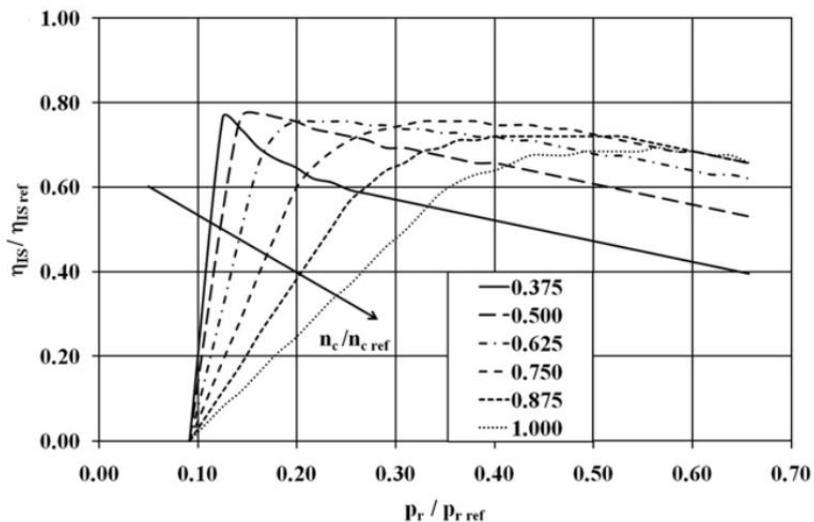


Figura 27: curva caratteristica adimensionale dell'efficienza isentropica in funzione del rapporto di espansione e della velocità di rotazione [2]

UNITÀ DI RECUPERO DEL CALORE

Il recupero di calore in questo impianto potrebbe teoricamente essere effettuato sfruttando l'elevata energia termica contenuta nell'allumina prodotta dalla reazione, una volta separata dal flusso dei prodotti gassosi (H_2 e H_2O). Infatti, le elevate temperature a cui si trova questa corrente in uscita dalla camera di combustione potrebbero essere sfruttate per pre-riscaldare l'acqua di reazione in ingresso al reattore, così da portarla alla temperatura di esercizio ($110^\circ C$).

Tuttavia, uno scambiatore che permetta un passaggio di calore da una corrente solida a una liquida è attualmente di difficile realizzazione e necessiterebbe di studi più approfonditi.

FUEL CELL

Per aumentare ulteriormente la produzione elettrica si può utilizzare una cella a combustibile in cui far confluire l'idrogeno in uscita dall'impianto. Attualmente le uniche *fuel cell* che possono essere impiegate in questo tipo di layout sono quelle ad ossidi solidi (*Solid Oxide Fuel Cell*), adatte alla produzione energetica stazionaria e in grado di operare a temperature elevate, anche fino a 1000°C. Infatti, in questo tipo di cella, l'elettricità in corrente continua viene prodotta grazie all'ossidazione elettrochimica tra idrogeno e ossigeno, che costituiscono rispettivamente anodo e catodo. Essi sono messi in comunicazione da un elettrolita al cui interno viaggiano ioni di O_2 , e come prodotti in uscita si hanno vapore e gas residui. Di seguito uno schema illustrativo del principio di funzionamento di tale celle.

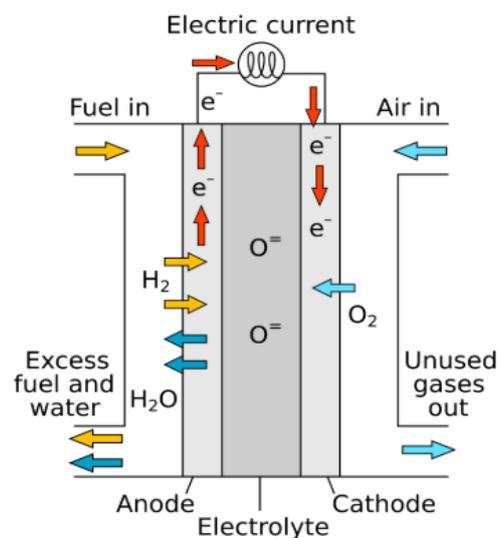


Figura 28: schema di funzionamento di una cella di tipo SOFC

Questo elaborato, tuttavia, si concentrerà solo sulla produzione elettrica tramite gruppo a vapore, non indagando approfonditamente quella legata alla cella combustibile.

5 Modellazione del sistema in ambiente Aspen Plus

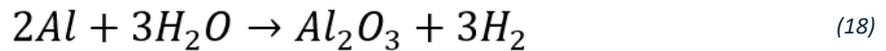
Come già accennato, l'attività svolta per questa tesi è consistita nella simulazione termodinamica di diverse varianti del sistema energetico sperimentale descritto nei capitoli precedenti in ambiente Aspen Plus, un software commerciale a parametri concentrati finalizzato alla stima delle prestazioni, tenendo conto delle reazioni chimiche e dei bilanci di massa e di energia. In precedenza, è stata valutata anche l'opportunità dell'utilizzo del software Thermoflex, che consente di svolgere simulazioni di sistemi energetici complessi con un approccio sempre a parametri concentrati, ma le prove effettuate con questo tool non hanno mostrato la capacità di ricostruire in questo ambiente di calcolo il componente chiave del sistema (il combustore Al-H₂O). In particolare, sono state studiate cinque configurazioni diverse del sistema energetico: le prime quattro fanno riferimento a quelle proposte nello studio in [23] mentre la quinta è stata aggiunta come ulteriore variante. Nel seguito verranno indicate rispettivamente con le lettere A, B, C, D ed E. L'aspetto che differenzia una configurazione dall'altra è sostanzialmente il percorso di ricircolo dell'acqua in camera di combustione e dunque il punto di prelievo nell'impianto. In alcuni casi questo ha comportato degli accorgimenti impiantistici come l'aggiunta di scambiatori o di valvole, per riportare l'acqua alle medesime condizioni, riassunti nella tabella seguente.

A	L'acqua di ricircolo in C.C. viene prelevata in uscita dal separatore H ₂ -H ₂ O prodotti a valle del generatore di vapore
B	Il punto di prelievo dell'acqua è posto tra il generatore di vapore e la turbina. È presente una valvola di laminazione e uno scambiatore aggiuntivo prima della C.C.
C	L'acqua di ricircolo viene prelevata a monte del generatore di vapore e viene portata a 110°C da un secondo generatore di bassa pressione
D	Il punto di prelievo è posto a valle della turbina. Anche qui è presente uno scambiatore di calore aggiuntivo prima della C.C.
E	Sono presenti due turbine, una di alta e una di bassa pressione. Si effettua uno spillamento di vapore intermedio che viene mandato in C.C.

Tabella 9: caratteristiche che differenziano le diverse configurazioni di impianto

Per ogni configurazione sono state fatte svariate simulazioni, prendendo come parametro di maggior interesse la temperatura in camera di combustione e legandola al rapporto λ , in analogia a quanto svolto in [23]. Per farlo è stato utilizzato il diagramma in Figura 29 [17],

scegliendo diverse concentrazioni di alluminio e associandogli la corrispondente temperatura. Per ognuna di queste concentrazioni molari, considerando sempre una portata di Al in ingresso pari a 1 kg/s, si è calcolata la portata totale dei reagenti e di conseguenza quella di acqua necessaria in ogni simulazione. Conoscendo quindi le portate per ciascun caso, è stato possibile risalire al λ tramite la sua definizione. Si riportano sinteticamente gli ultimi passaggi di questo procedimento. Dalla reazione di combustione:



Si calcola il rapporto molare stechiometrico e quello in massa, che permette di ottenere il valore di λ per ogni caso:

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{Al}} = \frac{3}{2} \quad (19)$$

$$\left(\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}\right)_{st} = \frac{3 \cdot M_{H_2O}}{2 \cdot M_{Al}} = \frac{3 \cdot 18}{2 \cdot 27} = 1 \quad (20)$$

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}} = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{1} \quad (21)$$

Si riportano di seguito il grafico temperatura-concentrazione molare Al utilizzato [17] nel procedimento spiegato sopra, un diagramma delle temperature estrapolate in funzione del λ e una tabella con i diversi valori ottenuti:

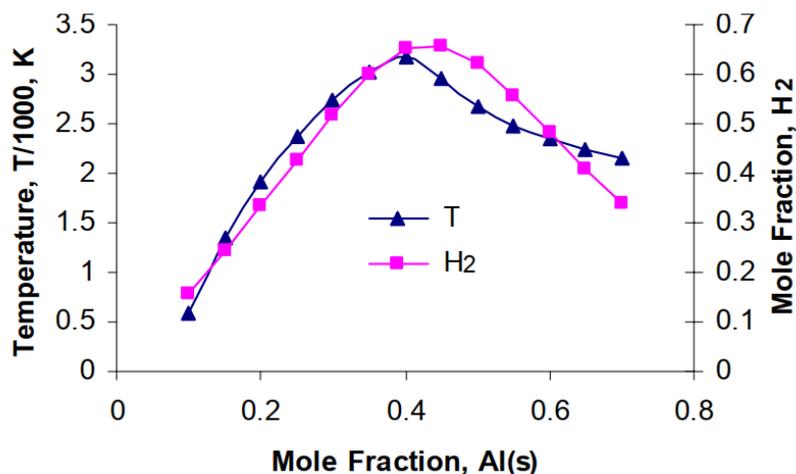


Figura 29: diagramma temperatura di fiamma - concentrazione molare di alluminio presente in [17] e utilizzato per estrapolare i dati

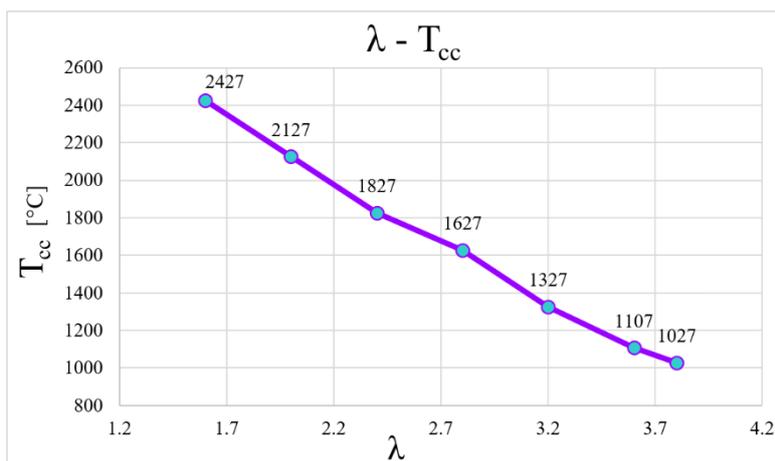


Figura 30: digramma delle temperature di combustione estrapolate in dei valori di λ scelti

\dot{m}_{Al} [kg/s]	\dot{m}_{H_2O} [kg/s]	λ	T_{CC} [°C]
1	3.78	3.8	1027
1	3.63	3.6	1107
1	3.16	3.2	1327
1	2.77	2.8	1627
1	2.43	2.4	1827
1	2	2.0	2127
1	1.56	1.6	2427

Tabella 10: valori ottenuti di portata di acqua, λ e temperatura di combustione considerando sempre 1 kg/s di Al

Per tutti i casi si è scelto di lavorare sempre con eccesso di acqua ($\lambda > 1$), per assicurarsi una miscelazione efficiente che massimizzi la conversione dell'alluminio e soprattutto per raffreddare il sistema e ottenere dei valori di temperatura in camera di combustione non eccessivamente elevati.

Per semplicità si può considerare il layout A come un modello base a cui apportare modifiche impiantistiche per ottenere gli altri. Verrà dunque analizzato approfonditamente indicando nel dettaglio le impostazioni, i passaggi e i blocchi utilizzati all'interno del programma per costruire il modello e renderlo operativo. Per le configurazioni successive si descriveranno invece le specifiche aggiuntive.

5.1 Configurazione A

Il layout dell'impianto A può essere schematizzato come segue:

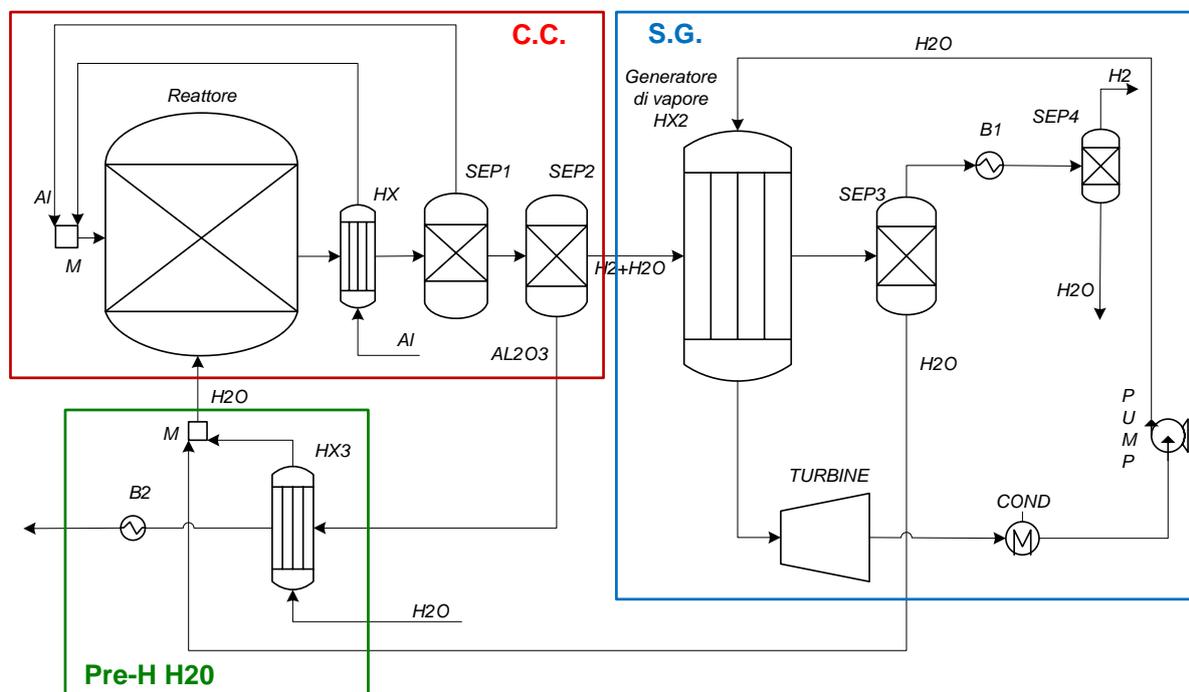


Figura 31: schema d'impianto della configurazione A

Come risulta dalla figura, l'impianto può essere suddiviso concettualmente in tre blocchi: camera di combustione, gruppo a vapore e recupero di calore (*Pre-Heating*). Oltre alle specifiche caratteristiche dei singoli componenti è necessario andare a settare delle informazioni preliminari nel software relative al metodo di risoluzione e alle specie chimiche coinvolte. Segue una descrizione dettagliata di tutti i settaggi effettuati.

METODO E SPECIE CHIMICHE

Entrambi questi dati possono essere scelti e selezionati all'interno della sezione *Properties*. Il metodo è il modello di equazione di stato che viene utilizzato in Aspen Plus per calcolare le proprietà termodinamiche e per eseguire il calcolo dei bilanci di massa ed energia per i vari componenti del processo. Il software può così simulare l'equilibrio tra le fasi, la densità, l'entalpia, l'entropia e altre proprietà importanti per l'analisi dei processi. In questo caso si è selezionato il metodo di risoluzione dell'equazione di stato Peng-Robinson nell'opzione *COMMON*:

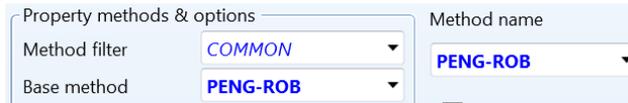


Figura 32: settaggio del metodo di risoluzione

Invece le specie chimiche coinvolte nella simulazione:

HYDRO-01

Sostanza: idrogeno

Comp. name: HYDROGEN

Formula chimica: H₂

WATER

Sostanza: acqua

Comp. name: WATER

Formula chimica: H₂O

ALUMI-01

Sostanza: alluminio

Comp. name: ALUMINIUM

Formula chimica: Al

ALUMI-02

Sostanza: allumina (ossido di alluminio)

Comp. name: ALUMINIUM-OXIDE-ALPHA-CORUNDUM

Formula chimica: Al₂O₃

Una volta settate queste informazioni preliminari si procede nell'interfaccia principale del software, ovvero la sezione *Simulation*. Qui è possibile costruire il diagramma di flusso dell'impianto (*Flowsheet*) inserendo i flussi e selezionando dalla libreria i blocchi necessari per ogni componente.

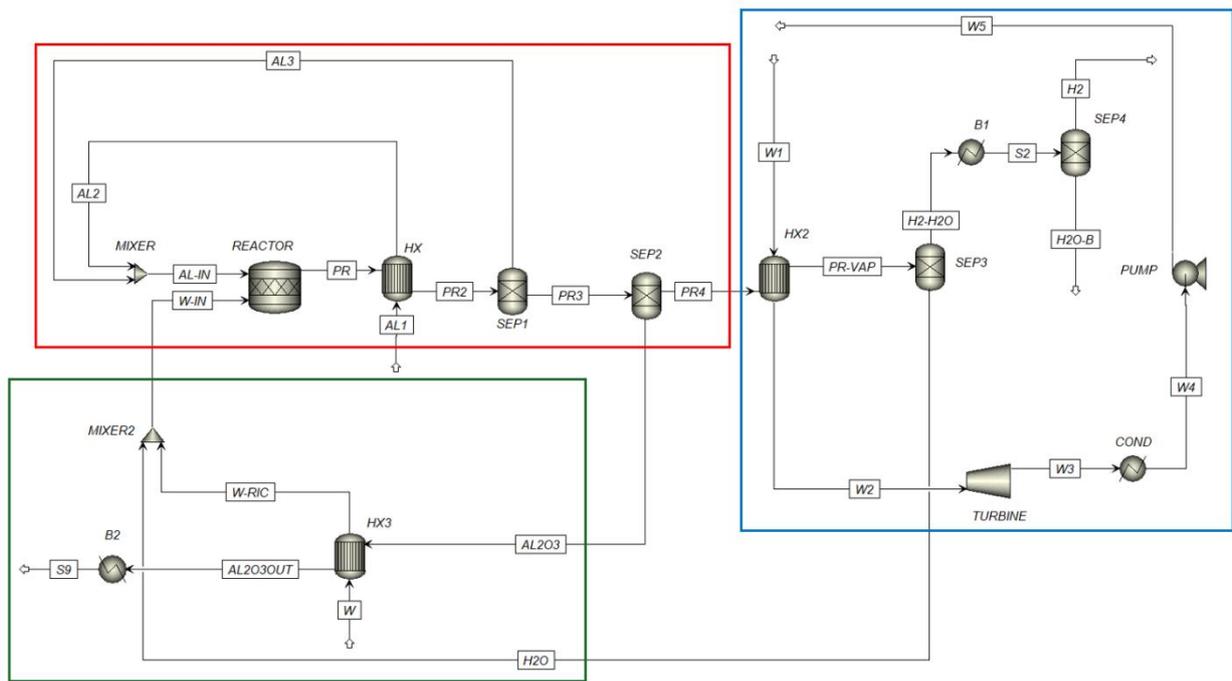


Figura 33: layout della configurazione A in ambiente Aspen Plus

CAMERA DI COMBUSTIONE

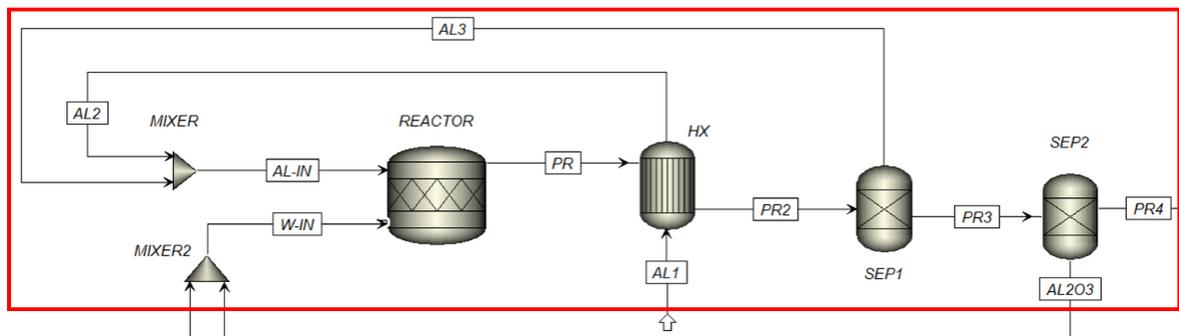


Figura 34: dettaglio della sezione di combustione dell'impianto

Per ricreare il più possibile il comportamento che avrebbe il combustore, dal momento che attualmente esiste solo in forma sperimentale, sono stati assemblati diversi componenti:

REACTOR

Un reattore stechiometrico *RStoich* basato su conversioni frazionarie note o gradi di avanzamento di reazione, dalla libreria *Reactors*.

Nella sezione *Specifications* è stata impostata la pressione atmosferica di circa 1 bar [23], la temperatura di combustione a seconda del λ utilizzato (Tab.1) e la fase *vapor-liquid*.

Nella sezione *Reactions* è stata inserita la reazione di ossidazione Al-H₂O con una conversione frazionaria dell'alluminio del 95% [23].

Infine le portate dei reagenti entranti sono state settate all'interno delle rispettive correnti: 1 kg di alluminio liquido a 700°C [22] e una quantità di acqua a 110°C variata di volta in volta a seconda del λ simulato. Entrambi i flussi entrano in camera di combustione a pressione atmosferica.

HX

Uno scambiatore di calore *HeatX* equicorrente o controcorrente a due flussi, dalla libreria *Exchangers*.

In *Specifications* si è scelto il modello *Shortcut*, un metodo più rapido che, note le condizioni all'ingresso e la temperatura di uscita del fluido freddo, risolve lo scambiatore attraverso un bilancio di primo principio. Inoltre si è impostato che il fluido caldo scorra all'interno dei tubi in controcorrente.

La funzione di questo scambiatore è quella di effettuare un primo recupero del calore di combustione per liquefare l'alluminio solido in ingresso. Per questo motivo si setta come condizione la temperatura in uscita del fluido freddo, trovando ad ogni λ un valore tale da avere l'alluminio a 700°C in ingresso alla C.C. Ciò è necessario poiché questa corrente di alluminio si miscela con una di recupero proveniente dal primo separatore a una temperatura molto elevata.

SEPI-SEP2

Dalla libreria *Separators* sono stati presi due separatori che non sarebbero presenti nella realtà, ma sono necessari qui per simulare delle operazioni che avverrebbero direttamente nel reattore.

Il *SEP1* ha la funzione di separare l'alluminio incombusto dai prodotti di reazione, avendo impostato una conversione del 95%, ricircolandolo all'interno del combustore. In questo modo si evita l'eventuale trasporto nell'impianto di particelle non gassose che potrebbero quindi danneggiare i componenti.

Il *SEP2* invece è stato aggiunto per realizzare la separazione dell'allumina solida che si raccoglierebbe spontaneamente sul fondo della camera. Essa possiede ancora un elevato potenziale termico e pertanto viene indirizzata ad uno scambiatore, descritto nel dettaglio nella sezione di recupero.

L'utilizzo di due separatori distinti è dovuto all'impossibilità del software di effettuare in un unico componente la separazione di più specie chimiche, ovvero l'alluminio incombusto e l'allumina solida dalla fase gassosa prodotta.

MIXER

Due mixer scelti dalla libreria *Mixers/Splitters* per l'ingresso dei reagenti in camera di combustione. Come risulta dallo schema in entrambi si miscelano una corrente di rinnovo con una recupero, sia per l'acqua che per l'alluminio.

GRUPPO A VAPORE

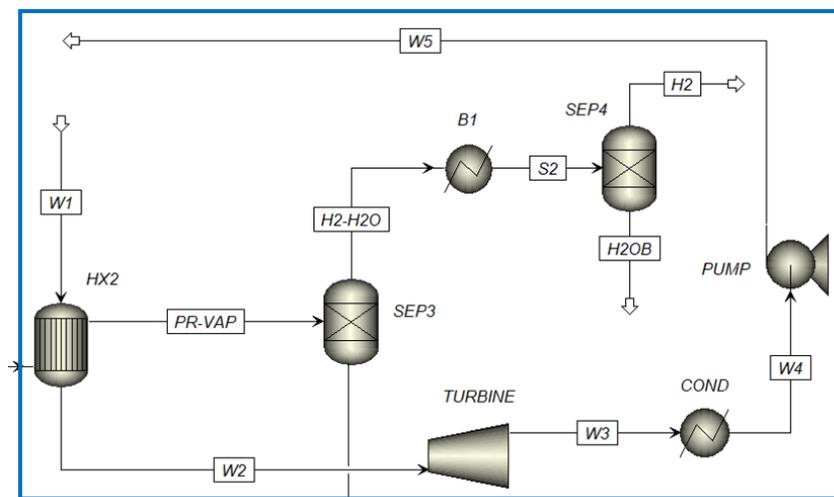


Figura 35: dettaglio della sezione a vapore dell'impianto

Il gruppo a vapore di questo impianto lavora secondo un ciclo a vapore surriscaldato, sfruttando la potenza termica dei prodotti di combustione per vaporizzare una certa quantità di acqua in modo simile a un generatore di vapore tradizionale. Le temperature a cui si trovano i fumi di combustione quando entrano al generatore di vapore sono indicati nel seguente grafico, in funzione del λ di ogni simulazione:

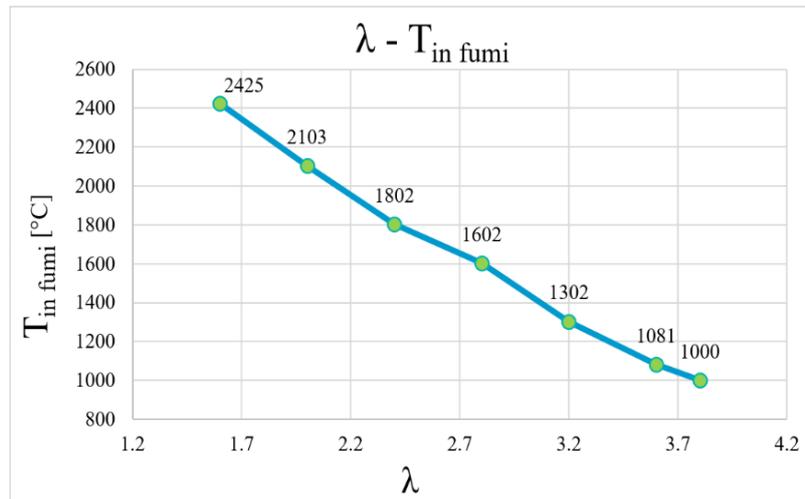


Figura 36: temperatura dei fumi di combustione in ingresso in caldaia, in funzione del λ simulato

Il ciclo è in realtà chiuso ma in Aspen Plus è stato simulato come aperto per motivi di convergenza. I componenti utilizzati in questo blocco sono:

HX2

Uno scambiatore *HeatX* dalla libreria *Exchangers* che ricopre il ruolo di caldaia a recupero in un impianto cogenerativo.

I parametri settati sono stati il modello *Shortcut*, la direzione in controcorrente e la temperatura in uscita del flusso caldo. In questo scambio termico la miscela dei prodotti di combustione (H_2-H_2O) rappresenta la corrente del fluido caldo, mentre il vapore da produrre la corrente del fluido freddo.

Il fluido caldo arriva allo scambiatore a una temperatura variabile a seconda del λ simulato e viene fatto uscire a $110^{\circ}C$. La pressione rimane costante a circa 1 bar.

Per quanto riguarda la corrente fredda, si vuole ottenere vapore surriscaldato a 40 bar [23] e a $480^{\circ}C$. Per arrivare a $480^{\circ}C$ è stato necessario variare la portata di acqua in ingresso (*WI*) allo scambiatore,

trovando di volta in volta la quantità che restituisse il valore della temperatura in conformità con quella del flusso caldo e quindi del λ .

Per l'impossibilità di realizzare correttamente il ciclo chiuso sul software, nel settaggio della corrente *WI* è stato necessario impostare anche la temperatura ambiente di 25°C e la pressione di 40 bar, per ripristinare le condizioni in uscita dalla pompa.

TURBINE

Una turbina in *Pressure Changers*, selezionando l'opzione in *Specifications*. Oltre a questo è stata inserita un'efficienza isoentropica di 0.8 e la pressione di scarico di 0.2 bar che è quella di condensazione [2].

COND

Uno scambiatore *Heater* dalla libreria *Exchangers* come condensatore del ciclo a vapore, con la funzione di riportare il fluido in uscita dalla turbina allo stato liquido in condizioni ambiente, in modo da poterne incrementare la pressione più facilmente con una pompa. Si è impostato 25°C e 0.2 bar per continuità con la pressione in ingresso.

PUMP

Una pompa di circolazione dalla libreria *Pressure Changers* selezionando l'opzione *Pump* e inserendo un incremento di pressione di 39.8 bar. In questo modo si porta l'acqua del ciclo alla pressione di ingresso in turbina.

SEP3-SEP4

Altri due separatori dalla libreria *Separators*. La necessità di una doppia separazione è dovuta al fatto che, in questa configurazione, si fa ricircolare in camera di combustione una portata di H₂O separata dalla corrente dei prodotti esausti.

Nel *SEP3* è stata quindi impostata di volta in volta la portata di acqua di ricircolo calcolata a seconda del λ . In questo modo si è imposto al primo

separatore di separare solo la portata di ricircolo, realizzando quindi una corrente di sola H_2O (diretta in C.C.) e una di H_2+H_2O residua.

Il *SEP4* serve proprio per concludere la separazione dell'acqua rimasta, ottenendo una corrente di solo idrogeno sfruttabile ad esempio in una fuel cell. In questo secondo separatore non è necessario inserire la portata esatta di acqua rimasta, ma è sufficiente imporre valori nulli di H_2O , Al e Al_2O_3 nella corrente di H_2 voluta.

B1

Un ulteriore scambiatore *Heater*, posto tra i due separatori con lo scopo di portare l'idrogeno a temperatura ambiente e in questo modo poter valutare il calore perso con esso e calcolare un rendimento di primo principio.

UNITÀ DI RECUPERO DEL CALORE

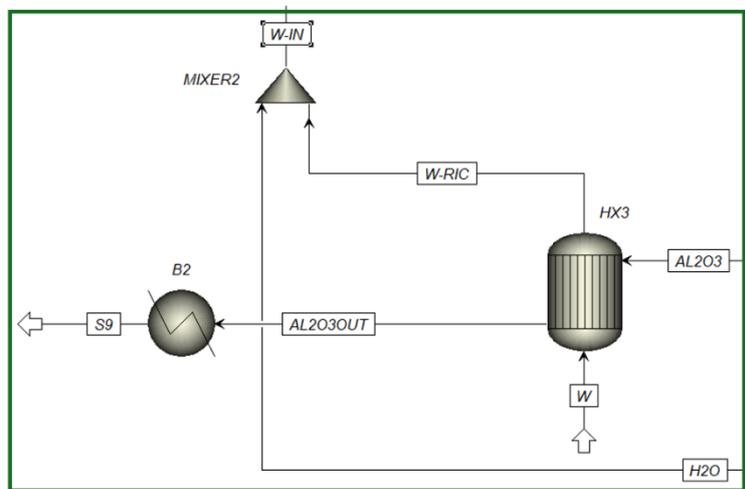


Figura 37: dettaglio della sezione di recupero del calore dell'impianto

L'allumina prodotta dalla combustione presenta ancora un'elevata energia termica che può essere sfruttata per pre-riscaldare l'acqua di rinnovo in ingresso in camera di combustione. Nonostante nella realtà uno scambio termico tra una corrente solida e una liquida sia attualmente di difficile realizzazione, risulta comunque interessante valutare virtualmente la potenzialità di questo recupero. Questo blocco si compone di:

HX3

Un *HeatX* dalla libreria *Exchangers*.

Anche in questo scambiatore sono stati selezionati il modello *Shortcut*, la direzione in controcorrente e la temperatura in uscita del flusso freddo a 110°C, costituito dall'acqua di rinnovo. Grazie al mixer posto a valle, questa corrente si miscela con quella di ricircolo alla stessa temperatura per poi entrare in camera di combustione.

La portata di acqua di rinnovo è stata inserita nella corrente *W* pari a 1.01 kg/s per tutti i casi.

B6

Uno scambiatore *Heater* posto dopo il recupero, in cui sono state impostate le condizioni ambiente con lo scopo di registrare l'ulteriore potenziale termico rimasto nella corrente di allumina, per la potenziale valutazione di un rendimento di primo principio.

Seguono due tabelle riassuntive dei dati di input inseriti nel software per la simulazione, distinte per i parametri costanti e quelli variabili con il λ .

PARAMETRI DI INPUT COSTANTI	
Pressione in camera di combustione	1 bar
Efficienza di combustione	0.95 %
Portata Al in C.C.	1 kg/s
Temperatura Al in C.C.	700 °C
Temperatura H₂O in C.C.	110 °C
Efficienza isentropica turbina	0.8 %
Temperatura H₂O in ingresso turbina	480 °C
Pressione H₂O in ingresso turbina	40 bar
Pressione di condensazione	0.2 bar
Temperatura in uscita condensatore	25 °C
Pressione di pompaggio	39 bar
Temperatura al separatore	110 °C
Portata H₂O di rinnovo	1.01 kg/s
Temperatura preH-H₂O	110 °C

Tabella 11: dati di input costanti della simulazione A

PARAMETRI DI INPUT VARIABILI

λ	Temperatura di combustione [°C]	Portata H ₂ O di ricircolo [kg/s]	Portata H ₂ O totale in C.C. [kg/s]	Portata H ₂ O in ingresso caldaia [kg/s]	Temperatura di pre-riscaldamento Al [°C]
3.8	1027	2.77	3.78	2.024	684
3.6	1107	2.62	3.63	2.136	679
3.2	1327	2.15	3.16	2.322	667
2.8	1627	1.76	2.77	2.593	649
2.4	1827	1.42	2.43	2.593	637
2.0	2127	0.99	2	2.5	620
1.6	2427	0.55	1.56	2.198	70

Tabella 12: dati di input variabili della simulazione A

Si riporta che per il caso con $\lambda = 1.6$ non è stato possibile ottenere l'alluminio in ingresso in C.C. a 700°C a causa dell'elevata temperatura a cui si trovano i prodotti dopo la combustione, che porterebbero la corrente di Al in ingresso a più di 1000°C. Per limitare il più possibile questa imprecisione si è deciso di pre-riscaldare l'alluminio solo fino a 70°C così da avere in ingresso alla C.C. la temperatura di compromesso di circa 970°C.

5.2 Configurazione B

Il layout dell'impianto B può essere schematizzato come segue:

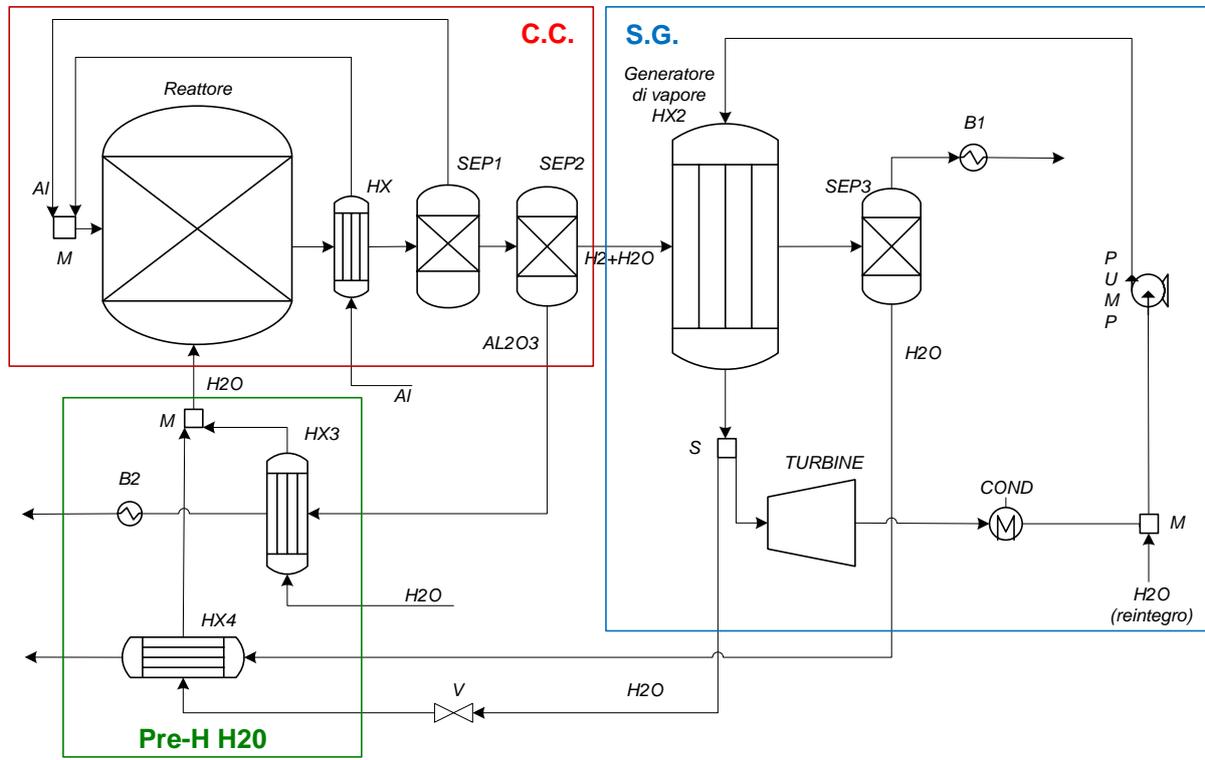


Figura 38: schema d'impianto della configurazione B

Questa seconda variante presenta sostanzialmente gli stessi componenti della precedente, ma con alcuni accorgimenti impiantistici. La principale differenza è costituita dal punto di prelievo dell'acqua di ricircolo in camera di combustione situato tra il generatore di vapore e la turbina, per cui risulta necessario anche un punto di reintegro dell'acqua nel ciclo a vapore per compensare quella prelevata. In questo modo la caldaia scalda una portata d'acqua data dalla somma di quella elaborata dalla turbina e quella iniettata nel combustore, spendendo quindi una parte della potenza termica sprigionata dalla reazione per una portata che non contribuisce alla produzione elettrica nel ciclo a vapore.

Inoltre, in questo layout non è presente il *SEP4* in quanto è possibile effettuare la separazione di tutto l'idrogeno in un unico step, a differenza dell'impianto precedente in cui era necessario concludere il processo con un secondo separatore per la necessità di variare la portata nel primo. Tuttavia, in questo impianto l'acqua di separazione viene utilizzata per raffreddare quella di ricircolo prelevata a valle del generatore di vapore.

Su Aspen Plus il layout B è stato costruito come in Figura 39. Non è presente il punto di reintegro dell'acqua nel ciclo a vapore sempre per la necessità di tenerlo aperto per problemi di convergenza.

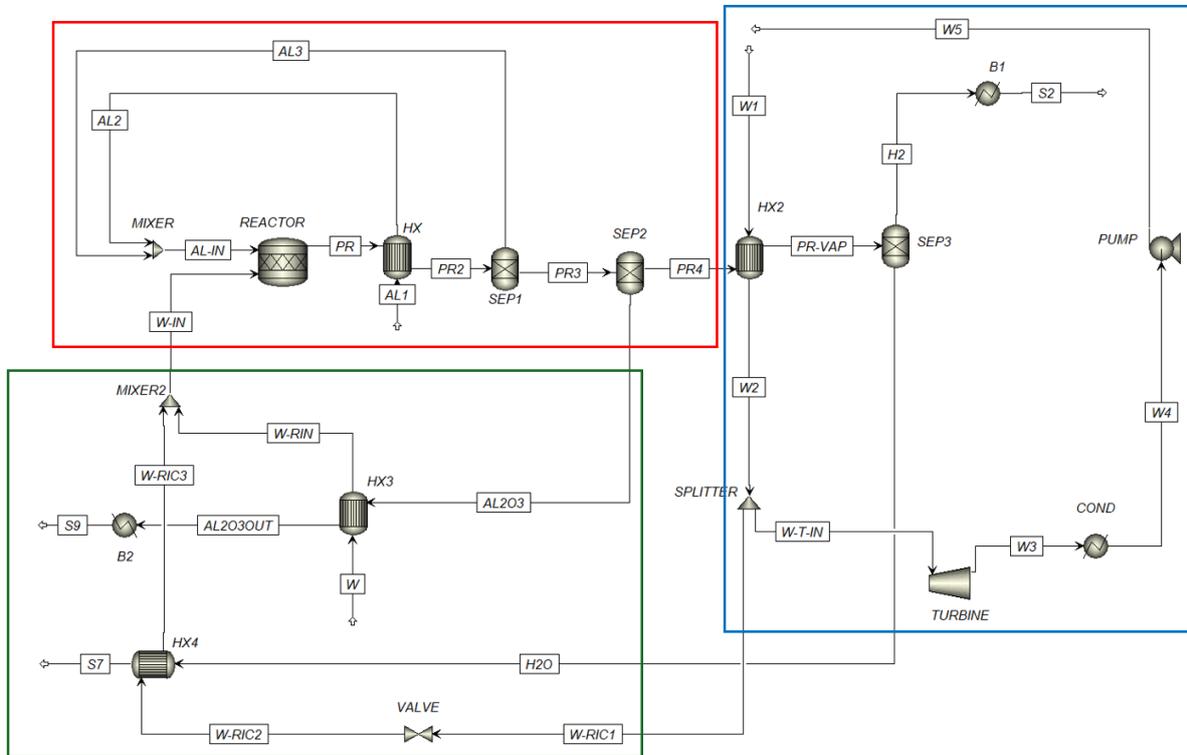


Figura 39: layout della configurazione B in ambiente Aspen Plus

Di seguito si riportano le impostazioni dei componenti non presenti nella configurazione precedente:

SPLITTER

Si è aggiunto al gruppo a vapore uno *Splitter* dalla libreria *Mixers/Splitters* con lo scopo di dividere la corrente di vapore in uscita dal generatore.

In *Specifications* si è impostato il valore della portata di ricircolo in C.C., calcolato per ogni λ secondo la Tabella 12.

VALVE

Come riportato anche in [23], è stata inserita una valvola di laminazione dalla libreria *Pressure Changers* sulla linea dell'acqua di ricircolo, per abbassarne la pressione prima dell'ingresso in camera di combustione.

In *Specifications* si è quindi inserita la pressione in uscita pari a quella atmosferica selezionando anche *Vapor-Liquid* come fase.

HX4

Si è utilizzato un ulteriore *HeatX* dalla libreria *Exchangers* per raffreddare la corrente di ricircolo, sfruttando l'acqua in uscita dal SEP3 come flusso freddo.

Dunque nelle impostazioni è stata inserita la temperatura in uscita del fluido caldo a 110°C.

I dati inseriti per questa simulazione sono gli stessi riportati per la configurazione A. Gli unici valori diversi risultano essere le portate in ingresso al generatore di vapore, inserite nel software per ogni λ in modo da ottenere il vapore surriscaldato in ingresso in turbina a 480°C.

λ	Portata H ₂ O in ingresso caldaia [kg/s]
3.8	-
3.6	2.635
3.2	2.323
2.8	2.6
2.4	2.594
2.0	2.501
1.6	2.199

Tabella 13: portate in ingresso in caldaia nella simulazione B, inserite per ottenere vapore a 480°C per i diversi λ

Nella tabella non è indicata la portata per il caso con $\lambda = 3.8$ poiché non è stato possibile completare la simulazione. Considerazioni e motivazioni più precise verranno elaborate nel capitolo 6.

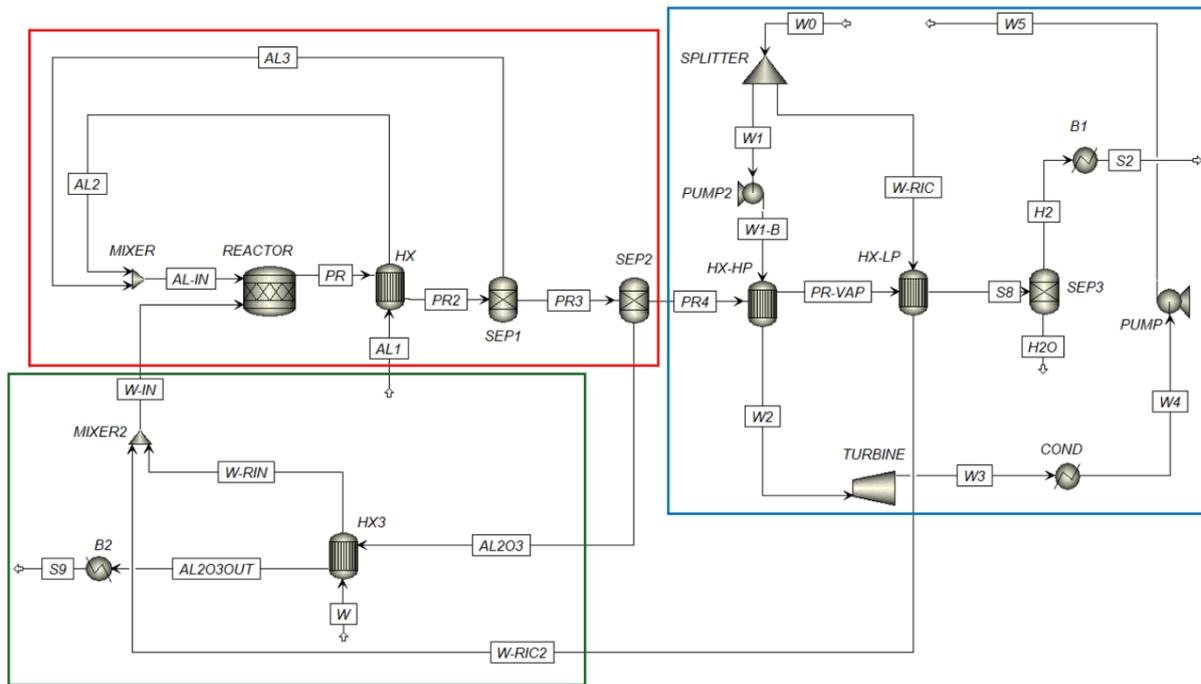


Figura 41: layout della configurazione C in ambiente Aspen Plus

HX-HP

In questo scambiatore il parametro variabile da impostare a seconda del λ simulato è la temperatura dei prodotti di combustione uscenti (*Hot stream outlet temperature*). Infatti è stato necessario trovare per tentativi i valori di temperatura da settare in modo che il successivo scambiatore di bassa pressione (*HX-LP*) riuscisse a scaldare l'acqua di ricircolo a 110°C. Tali valori sono riportati in Tabella 14.

HX-LP

Si è utilizzato un ulteriore *HeatX* dalla libreria *Exchangers* che elabora una portata di acqua a temperatura ambiente. Anche in questo scambiatore è stata impostata la temperatura dei fumi di combustione, in questo caso pari ai 110°C in ingresso al *SEP3*.

Un ulteriore valore da impostare sul software per ogni simulazione è la portata in ingresso allo *splitter*, indicata con W_0 in Figura 41. Essa è data dalla somma delle correnti entranti nei due scambiatori, che coincidono con la portata di vapore elaborata dalla turbina (*HX-HP*) e con la portata da ricircolare in C.C. (*HX-LP*):

$$\dot{m}_{in,splitter} = \dot{m}_{in,TV} + \dot{m}_{ric} \quad (22)$$

I valori delle portate di ricircolo sono gli stessi per ogni configurazione (si veda in Tabella 12), mentre le portate di vapore in ingresso in turbina devono essere trovate di volta in volta in modo da avere una temperatura di 480°C. In tabella si riportano quindi queste portate di vapore prodotte dall'*HX-HP*, le portate totali in ingresso allo *splitter* e le temperature dei fumi tra i due scambiatori, anch'esse trovate a tentativi in modo da avere l'acqua di ricircolo a 110°C.

λ	Portata H ₂ O al generatore di <u>alta</u> pressione [kg/s]	Portata H ₂ O allo <i>splitter</i> [kg/s]	Temperatura dei prodotti tra i due generatori [°C]
3.8	0.052	2.822	980
3.6	0.199	2.819	1000
3.2	0.61	2.759	1021.5
2.8	1.20	2.958	976.3
2.4	1.47	2.885	922.3
2.0	1.72	2.705	822
1.6	1.76	2.313	644.3

Tabella 14: temperature dei prodotti tra i generatori e portate in ingresso allo *splitter* e in ingresso in turbina per i diversi λ

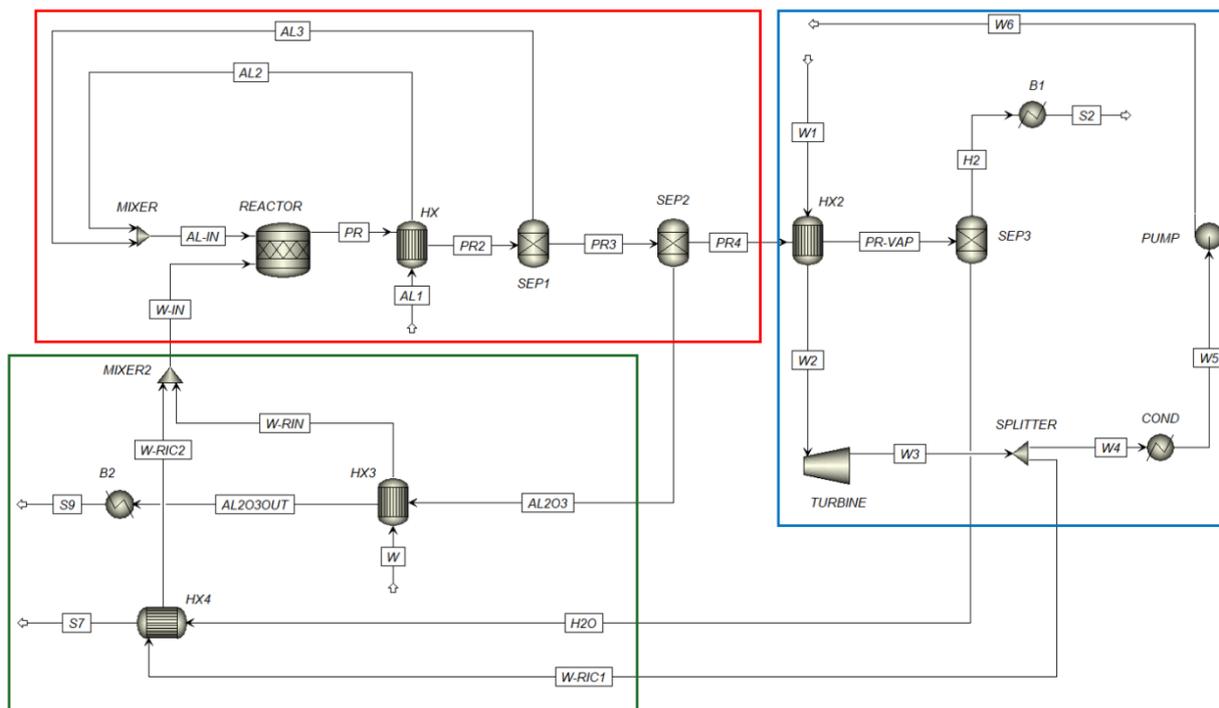


Figura 43: layout della configurazione D in ambiente Aspen Plus

Anche in questo caso si riporta una tabella con le portate in ingresso in turbina necessarie per ottenere le condizioni volute per i diversi λ .

λ	Portata H ₂ O in ingresso turbina [kg/s]
3.8	-
3.6	2.63
3.2	2.322
2.8	2.598
2.4	2.593
2.0	2.5
1.6	2.198

Tabella 15: portate in ingresso in turbina per i diversi λ della configurazione D

Come si vede dalla tabella, per il caso con $\lambda = 3.8$ non è stato possibile completare la simulazione, mentre per il caso con $\lambda = 3.6$ sono state necessarie diverse modifiche che verranno spiegate meglio nel capitolo 6.

5.5 Configurazione E

Il layout dell'impianto E può essere schematizzato come segue:

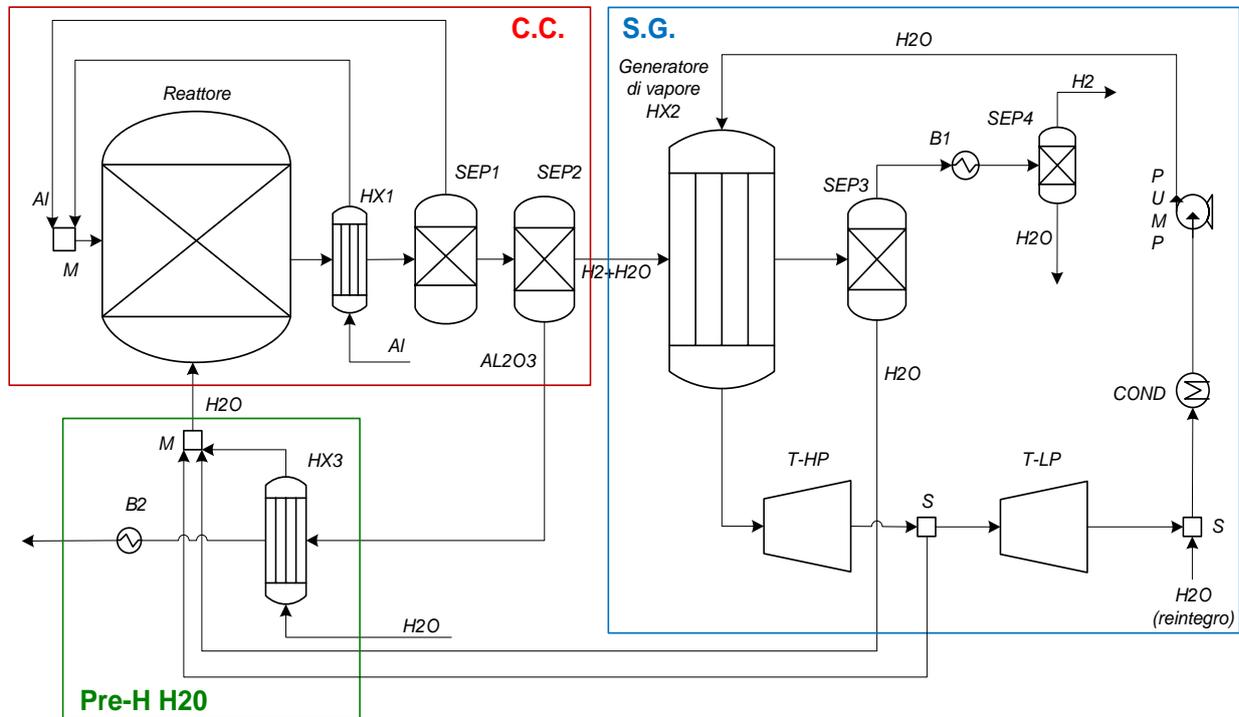


Figura 44: schema d'impianto della configurazione E

Quest'ultima variante d'impianto non è stata indagata nello studio condotto in [23] e viene quindi proposta come ulteriore alternativa. Questa configurazione è caratterizzata dall'aggiunta di una turbina di bassa pressione (*T-LP*) poiché l'acqua di ricircolo in camera di combustione proviene da due punti differenti: si riutilizza sia l'acqua di separazione in uscita dal *SEP3* sia il vapore spillato tra le due turbine. Si sfrutta infatti la tecnica dello spillamento, con la quale una parte del vapore uscente dalla turbina ad alta pressione viene estratta dal ciclo prima che entri in quella di bassa pressione. Siccome il vapore rimosso contiene ancora una buona quantità di energia termica, reintrodurlo in camera di combustione permette di avere un recupero termico con un miglioramento dell'efficienza globale dell'impianto.

Su Aspen Plus l'impianto E è stato costruito come in Figura 45. Siccome l'acqua di separazione viene ricircolata in camera di combustione, vi è la necessità di una doppia separazione con l'aggiunta di un secondo separatore nella sezione a vapore. Dunque nel *SEP3* si imposta di volta in volta la portata che si intende ricircolare, mentre il *SEP4* completa la separazione dell'acqua rimasta. Lo spillamento viene invece simulato tramite uno *splitter*.

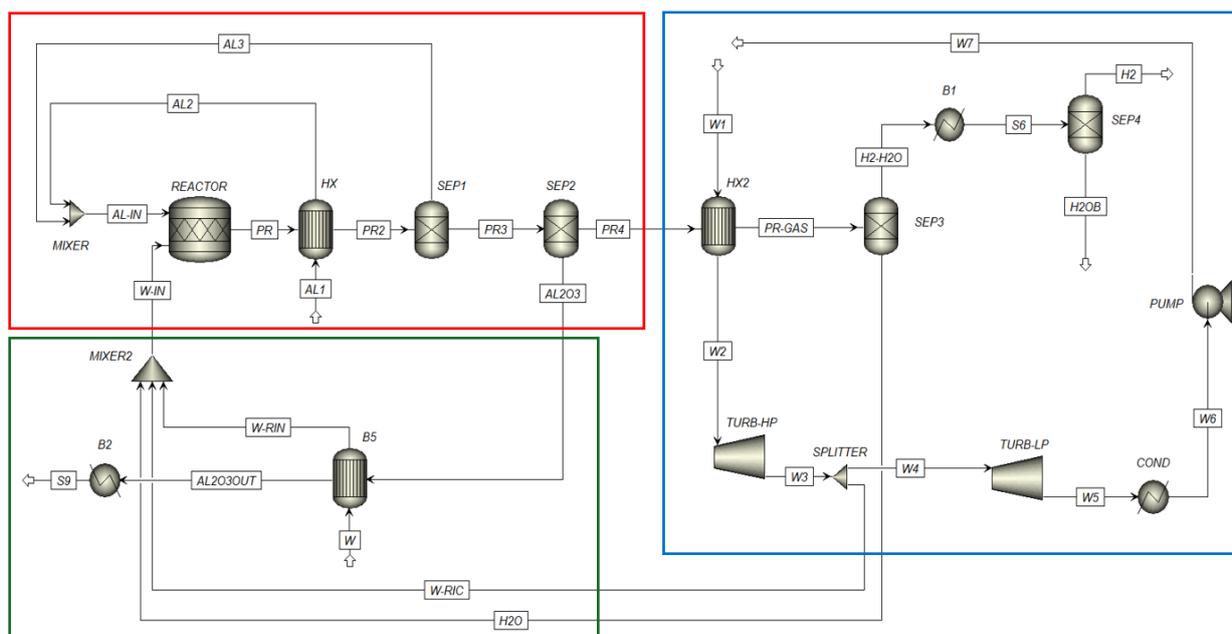


Figura 45: layout della configurazione E in ambiente Aspen Plus

Dal momento che l'acqua spillata viene mandata in camera di combustione, è conveniente impostare la pressione intermedia alle due turbine pari a 1 bar. In questo modo la *T-HP* espande da 40 bar a pressione atmosferica mentre la *T-LP* conclude l'espansione fino alla pressione di condensazione.

Si riportano i valori trovati delle portate in ingresso alla turbina di alta pressione e quelle di ricircolo prelevate dallo spillamento e dal separatore, tenendo conto che:

$$\dot{m}_{ric,tot} = \dot{m}_{spill} + \dot{m}_{out,SEP3} \quad (23)$$

Si è inoltre scelto di prelevare con lo spillamento una portata sempre pari al 15% di quella totale di ricircolo:

$$\dot{m}_{spill} = 0.15 \cdot \dot{m}_{ric,tot} \quad (24)$$

λ	Portata H ₂ O in ingresso alla <i>T-HP</i> [kg/s]	Portata H ₂ O di spillamento [kg/s]	Portata H ₂ O dal <i>SEP3</i> [kg/s]
3.8	2.024	0.4155	2.3545
3.6	2.136	0.393	2.227
3.2	2.322	0.3225	1.8275
2.8	2.598	0.264	1.496
2.4	2.593	0.213	1.207
2.0	2.5	0.1485	0.8415
1.6	2.198	0.0825	0.4675

Tabella 16: portate elaborate nella *T-HP* e portate di ricircolo provenienti dallo spillamento e dal *SEP3*

6 Discussione dei risultati ottenuti

6.1 Indici di prestazione

In questo capitolo vengono esposti ed analizzati i risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche effettuate in ambiente Aspen Plus, confrontando i principali indici prestazionali delle diverse configurazioni di impianto. I parametri considerati sono:

- Potenza elettrica prodotta dal sistema, definita come

$$P_{el} = P_{turb} \cdot \eta_{turb} \quad (25)$$

Tuttavia, nel caso di Aspen Plus, la potenza elettrica viene direttamente calcolata e fornita dal software in kW;

- Rendimento elettrico del ciclo Hirn, definito come

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{Q_{SG}} \quad (26)$$

dove Q_{SG} è la potenza termica prodotta dal generatore di vapore (S.G.);

- Rendimento totale dell'impianto, definito come

$$\eta_{tot} = \frac{P_{el} + P_{H2}}{P_{th,rea}} \quad (27)$$

dove $P_{th,rea}$ e P_{H2} sono rispettivamente la potenza termica generata dalla reazione Al-H₂O e la potenza chimica contenuta nell'idrogeno prodotto, calcolabili utilizzando il potere calorifico inferiore della specie considerata:

$$P_{th,rea} = \dot{m}_{Al} \cdot LHV_{Al} \quad (28)$$

$$P_{H2} = \dot{m}_{H2} \cdot LHV_{H2} \quad (29)$$

La portata \dot{m}_{H2} è quella di idrogeno prodotto, che è direttamente proporzionale alla portata di alluminio consumato \dot{m}_{Al} attraverso la reazione stechiometrica di ossidazione. Dal momento che si mantiene sempre $\dot{m}_{Al} = 1$ kg/s in ingresso in C.C., per ogni simulazione risulta la stessa produzione di idrogeno riportata in tabella:

\dot{m}_{Al}	1	kg/s	LHV_{Al}	17.6	MJ/kg
\dot{m}_{H2}	0.112	kg/s	LHV_{H2}	120	MJ/kg

Tabella 17: portata consumata di Al, portata prodotta di H₂ e poteri calorifici inferiori

- Rendimento di primo principio, dato dalla formula

$$\eta_{1^{\circ}P} = \frac{P_{el} + P_{H_2} + Q_1}{P_{th,rea}} \quad (30)$$

dove Q_1 è il calore scambiato allo scambiatore B_1 dalla corrente di idrogeno prodotto, a valle della separazione effettuata dal componente *SEP3*. Questo termine risulta utile per studiare il potenziale termico dell'idrogeno prodotto sfruttabile per un'ulteriore produzione elettrica, ad esempio tramite cella a combustibile;

- Il consumo totale di acqua quantificato considerando un bilancio di tutte le portate di H_2O entranti e uscenti a seconda della configurazione analizzata, e valutando quali di esse non vengono riutilizzate internamente all'impianto;
- La superficie di scambio termico degli scambiatori di calore presenti nei diversi layout, data dalla formula inversa

$$A = \frac{Q_{th}}{U \cdot \Delta T_{ML}} \quad (31)$$

dove Q_{th} è il calore scambiato, U è il coefficiente globale di scambio e ΔT_{ML} è la temperatura media logaritmica. Anche in questo caso la superficie A viene direttamente calcolata e fornita dal software in m^2 .

Si riportano di seguito i risultati specifici per ogni configurazione di impianto.

6.2 Risultati configurazione A

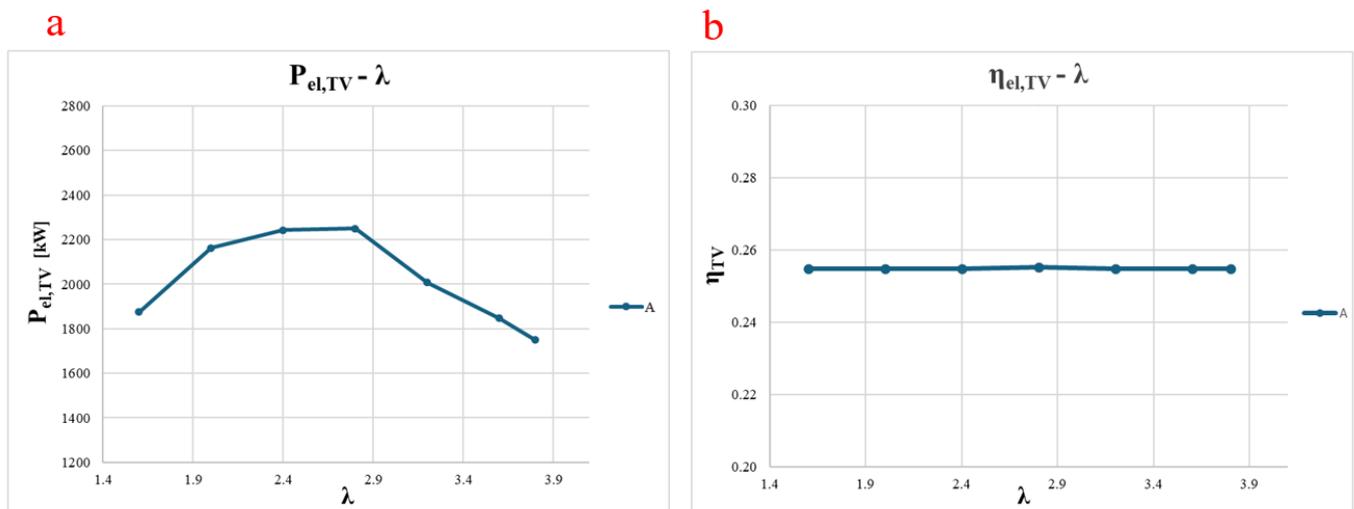
Per ogni λ simulato sono stati ottenuti e calcolati i valori di P_{el} , η_{el} , η_{tot} e $\eta_{I^{\circ}P}$ come indicato in Tabella 18:

RISULTATI - A							
λ	$\dot{m}_{H_2O,inTV}$ [kg/s]	Q_{SG} [kW]	P_{el} [kW]	η_{el}	η_{tot}	Q_1 [kW]	$\eta_{I^{\circ}P}$
3.8	2.024	6234	1750	0.25	0.86	138	0.87
3.6	2.136	6867	1847	0.25	0.87	138	0.88
3.2	2.322	7246	2007	0.25	0.88	138	0.89
2.8	2.598	7875	2250	0.26	0.89	138	0.90
2.4	2.593	8813	2242	0.25	0.89	138	0.90
2.0	2.5	8797	2162	0.25	0.89	138	0.89
1.6	2.198	8482	1875	0.25	0.87	138	0.88

Tabella 18: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione A

Nella tabella sono presenti i quattro indici prestazionali spiegati all'inizio del capitolo e i parametri necessari per il loro calcolo, al variare del λ . Si richiama anche la portata di acqua elaborata dalla turbina ($\dot{m}_{H_2O,inTV}$) poiché, sebbene non compaia direttamente nei calcoli, è strettamente correlata alla potenza elettrica prodotta dal ciclo a vapore. Questa portata coincide con quella in ingresso al generatore di vapore trovata di volta in volta per tentativi, in modo da ottenere la temperatura in ingresso in turbina pari a 480°C.

In Figura 46 sono riportati graficamente gli andamenti dei suddetti risultati in funzione dei diversi λ .



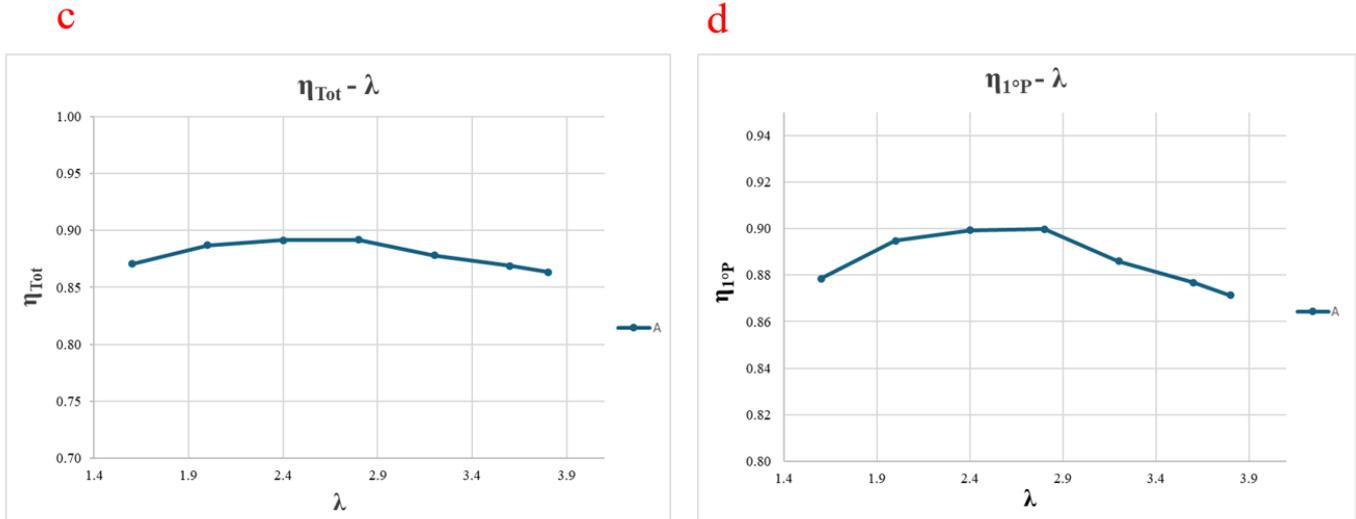


Figura 46: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione A

Segue invece una tabella riassuntiva con le portate di acqua delle principali correnti coinvolte nella stima del consumo idrico dell'impianto.

λ	$\dot{m}_{H_2O,ric}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O,rin}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O,SEP4}$ [kg/s]
3.8	2.77	1.01	0.0085
3.6	2.62	1.01	0.0085
3.2	2.15	1.01	0.0085
2.8	1.76	1.01	0.0085
2.4	1.42	1.01	0.0085
2.0	0.99	1.01	0.0085
1.6	0.55	1.01	0.0085

Tabella 19: portate di interesse per il consumo di acqua nell'impianto A

In questa configurazione il consumo effettivo di acqua risulta essere dato dalla somma dell' H_2O di rinnovo in C.C. e quella uscente dal secondo separatore a valle della caldaia (*SEP4*), dal momento che quella separata dal primo separatore viene fatta ricircolare in camera di combustione come reagente ($\dot{m}_{H_2O,ric}$). Inoltre, in questo caso, il ciclo a vapore è effettivamente chiuso e quindi l'acqua operativa non necessita di un reintegro, con il risultato di un consumo idrico uguale per ogni λ e pari a:

$$\dot{m}_{H_2O,cons} = \dot{m}_{H_2O,rin} + \dot{m}_{H_2O,SEP4} = 1.0185 \frac{kg}{s} \quad (32)$$

Infine, per quanto riguarda le superfici di scambio termico, risulta interessante confrontare le aree necessarie per ogni λ . Il software Aspen Plus calcola e restituisce automaticamente le aree di scambio termico risultanti per ogni scambiatore, in questo caso *HX*, *HX2* e *HX3*. Le aree considerate nel grafico seguente sono aree totali, ovvero risultanti dalla somma delle superfici di scambio di ciascuno dei tre scambiatori per i diversi λ simulati.

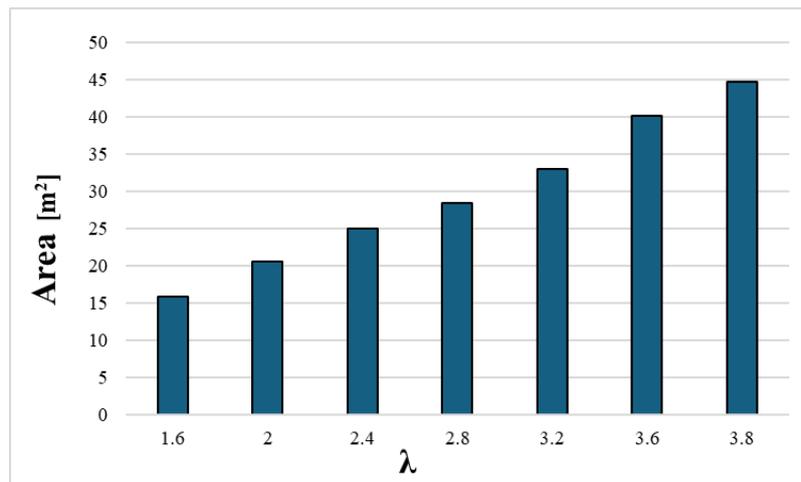


Figura 47: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione A

λ	1.6	2	2.4	2.8	3.2	3.6	3.8
Area [m ²]	15.78	20.55	24.93	28.43	33.04	40.14	44.61

Tabella 20: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione A

L'andamento crescente che si ha aumentando il λ simulato è dovuto al fatto che, per λ più alti, si ha un maggiore eccesso di acqua in C.C. che porta alla formazione di prodotti a temperature più basse. Dunque sarà necessaria una superficie di scambio più grande se la temperatura dei fumi è inferiore.

Può essere significativo anche andare a valutare quale scambiatore del layout è quello con lo scambio termico maggiore. Si sono quindi confrontate le aree di scambio risultanti dei tre scambiatori per il caso con $\lambda = 2.8$ preso come riferimento poiché, oltre ad essere un valore intermedio, è probabilmente quello più interessante dal punto di vista delle temperature in C.C. e dei diversi rendimenti.

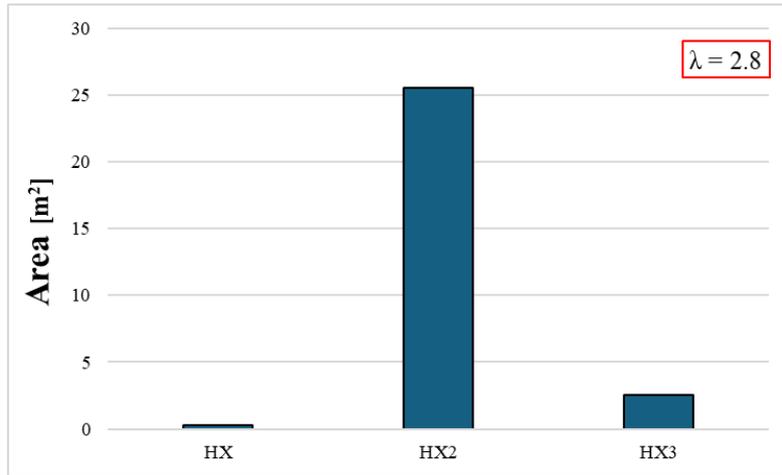


Figura 48: confronto delle superfici di scambio termico dei tre scambiatori in A, risultanti dal $\lambda = 2.8$

Scambiatore	HX	HX2	HX3
Area [m ²]	0.31	25.56	2.55
Potenza [kW]	334	8813	2732

Tabella 21: valori delle superfici di scambio dei tre scambiatori di A per $\lambda = 2.8$

Per questa prima configurazione lo scambiatore che necessita di un'area di scambio maggiore è l'*HX2*, ovvero il generatore di vapore. Si riporta il diagramma di scambio termico generato da Aspen Plus nel caso con $\lambda = 2.8$.

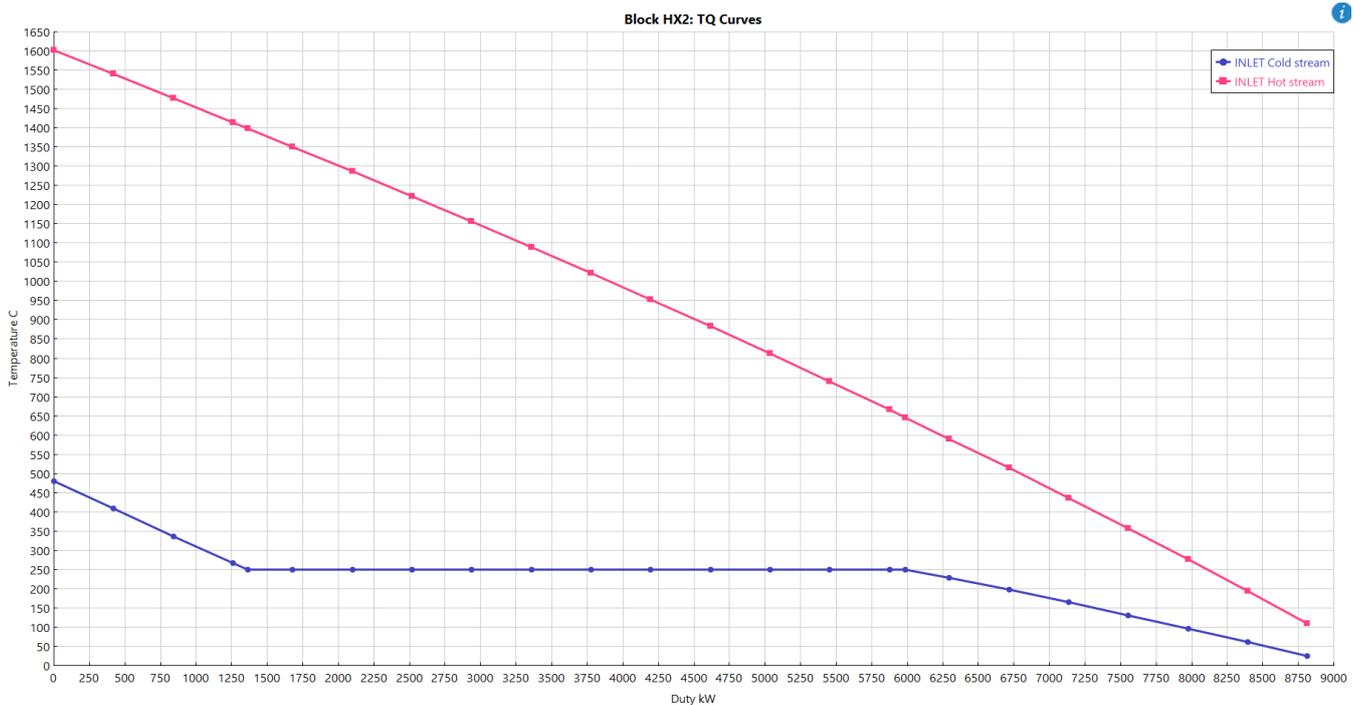


Figura 49: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'*HX2* nel caso $\lambda = 2.8$

Sempre per il caso con $\lambda = 2.8$ si riporta una tabella riassuntiva di temperatura, pressione, entalpia e composizione di tutte le correnti del sistema, fornita direttamente dal software. Si prenda come riferimento il layout riportato in Figura 33.

Material										
Stream Name	Units	AL1	AL2	AL203	AL203OUT	AL3	AL-IN	H2	H2-H2O	H2O
From			HX	02-set	HX3	01-set	MIXER	04-set	03-set	03-set
To		HX	MIXER	HX3	B6	MIXER	REACTOR		B1	MIXER2
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase					Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase
Temperature	C	25	649	1602.061742	1125.055642	1602.061742	699.8697367	25	110	110
Pressure	bar	1	1	1.04	1.04	1.04	1	1	1.04	1.04
Mass Enthalpy	J/kg	3795719.847	4129392.412	-13115767.4	-14561651.01	4731069.919	4159476.287	273.454979	205527.3079	-13267332.41
Mass Flows	kg/sec	1	1	1.889463685	1.889463685	0.052631579	1.052631579	0.112069956	0.120536315	1.76
HYDROGEN	kg/sec	0	0	5.6035E-14	5.6035E-14	2.24791E-15	2.24791E-15	0.112069956	0.112069956	5.6035E-11
WATER	kg/sec	0	0	8.84233E-13	8.84233E-13	1.33286E-13	1.33286E-13	0	0.008466359	1.76
ALUMINUM	kg/sec	1	1	0	0	0.052631579	1.052631579	0	0	0
AL203	kg/sec	0	0	1.889463685	1.889463685	1.17551E-12	1.17551E-12	0	0	0
Material										
Stream Name	Units	H2OB	PR	PR2	PR3	PR4	PR-VAP	S2	S9	
From		04-set	REACTOR	HX	01-set	02-set	HX2	B1	B6	
To			HX	01-set	02-set	HX2	03-set	04-set		
Phase		Liquid Phase				Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase		
Temperature	C	25	1627	1602.061742	1602.061742	1602.061742	110	25	25	
Pressure	bar	1	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1	1	
Mass Enthalpy	J/kg	-15972075.33	-10008138.92	-10095427.63	-10422289.06	-7716024.102	-12402611.58	-942625.7726	-16434670.1	
Mass Flows	kg/sec	0.008466359	3.822631579	3.822631579	3.77	1.880536315	1.880536315	0.120536315	1.889463685	
HYDROGEN	kg/sec	5.6035E-14	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	5.6035E-14	
WATER	kg/sec	0.008466359	1.768466359	1.768466359	1.768466359	1.768466359	1.768466359	0.008466359	8.84233E-13	
ALUMINUM	kg/sec	0	0.052631579	0.052631579	1.67788E-15	0	0	0	0	
AL203	kg/sec	0	1.889463685	1.889463685	1.889463685	0	0	0	1.889463685	
Material										
Stream Name	Units	W	W0	W1	W2	W3	W4	W5	W-IN	
From			HX3		HX2	TURBINE	COND	PUMP	MIXER2	
To		HX3	MIXER2	HX2	TURBINE	COND	PUMP		REACTOR	
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Vapor Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	
Temperature	C	25	110	25	480.046383	62.7338774	25	26.29049288	109.9491395	
Pressure	bar	1	1	40	40	0.2	1	40	1	
Mass Enthalpy	J/kg	-15972075.33	-13267179.71	-15968380.84	-12576041.37	-13440669.59	-15972075.33	-15962548.51	-13267276.73	
Mass Flows	kg/sec	1.01	1.01	2.598	2.598	2.598	2.598	2.598	2.77	
HYDROGEN	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	5.6035E-11	
WATER	kg/sec	1.01	1.01	2.598	2.598	2.598	2.598	2.598	2.77	
ALUMINUM	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	
AL203	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tabella 22: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione A

6.3 Risultati configurazione B

Anche per questo layout si riportano i principali risultati e i parametri utilizzati per ottenerli.

RISULTATI - B							
λ	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{inTV}}$ [kg/s]	Q_{SG} [kW]	P_{el} [kW]	η_{el}	η_{tot}	Q_1 [kW]	$\eta_{1^{\circ}\text{P}}$
3.8	-	-	-	-	-	-	-
3.6	0.015	7253	5	0.001	0.76	135	0.798
3.2	0.173	7880	150	0.019	0.77	135	0.78
2.8	0.84	8818	726	0.082	0.81	135	0.81
2.4	1.174	8802	1015	0.115	0.82	135	0.83
2.0	1.511	8485	1307	0.154	0.84	135	0.85
1.6	1.649	7459	1426	0.191	0.85	135	0.85

Tabella 23: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione B

In questa configurazione la portata elaborata dalla turbina ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{inTV}}$) non coincide con quella in ingresso in caldaia, poiché una parte del vapore prodotto viene prelevato a valle del generatore di vapore e ricircolato in camera di combustione. Dunque le portate in Tabella 22 risultano dalla differenza:

$$\dot{m}_{\text{in},\text{TV}} = \dot{m}_{\text{in},\text{SG}} - \dot{m}_{\text{ric}} \quad (33)$$

Occorre specificare che, per riuscire a simulare il caso $\lambda = 3.6$, è stato necessario abbassare la pressione in ingresso al generatore di vapore a **3.5 bar** ottenendo una temperatura in turbina pari a **140°C**, invece dei 40 bar a 480°C degli altri casi.

Invece, per quanto riguarda l'ultimo $\lambda = 3.8$, non è stato possibile completare con successo la simulazione sul software principalmente per 2 motivi:

- 1) La turbina presenta un *warning* relativo alla portata di alimentazione al di sotto del punto di rugiada, che identifica la temperatura di saturazione alla quale il vapore inizia a condensare a una data pressione. Se il vapore è poco surriscaldato o saturo, durante l'espansione potrebbe verificarsi una condensazione parziale: si ha un titolo di vapore troppo basso e si crea una miscela bifase (liquido + vapore), rappresentata dalla regione interna alla campana (4). La presenza di gocce di liquido può danneggiare la turbina.

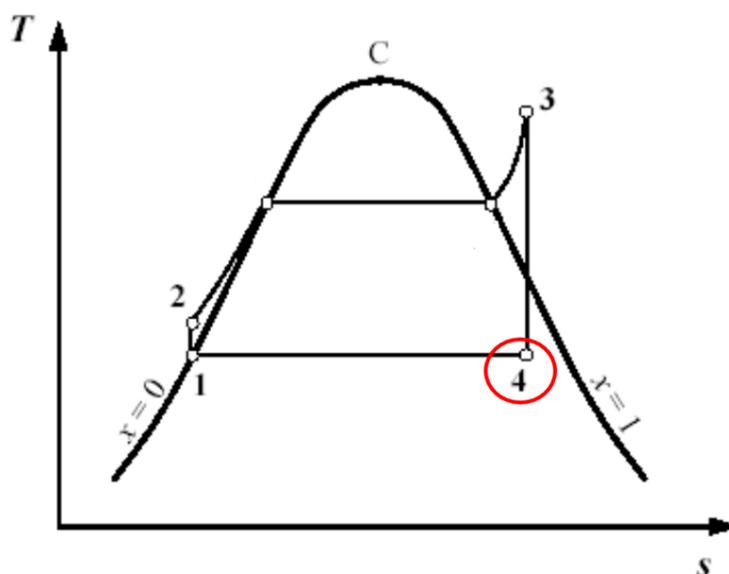


Figura 50: diagramma T-s di un ciclo a vapore surriscaldato con rientro nella campana a fine espansione

Questo può essere causato da una corrente di vapore non sufficientemente surriscaldato (la temperatura è troppo vicina a quella di saturazione per data pressione), oppure da una portata troppo bassa per cui l'espansione riduce la temperatura fino al punto di rugiada;

- 2) Risulta un errore nello scambiatore *HX4* dovuto al fatto che la corrente di raffreddamento (\dot{m}_{SEP3}) si trova a una temperatura maggiore di quella da raffreddare (\dot{m}_{ric}), rispettivamente a 110°C e a 102°C . Questo perché la corrente di ricircolo, prelevata a monte della turbina, subisce una laminazione che la porta a una temperatura addirittura inferiore a quella desiderata. Per risolvere questo problema sarebbe necessario cambiare l'assetto dello scambiatore *HX4* ed effettuare invece un leggero riscaldamento della portata \dot{m}_{ric} .

Queste difficoltà nella simulazione del $\lambda = 3.8$ sono legate al punto di prelievo dell'acqua di ricircolo e alla temperatura a cui si trovano i prodotti di combustione. Infatti il generatore di vapore deve scaldare una corrente totale tale per cui l'entalpia dei prodotti non è sufficiente a portare il vapore alle temperature richieste dalla turbina.

Seguono i grafici di andamento dei risultati riportati sopra e una tabella con le portate di acqua di maggior interesse per l'impianto.

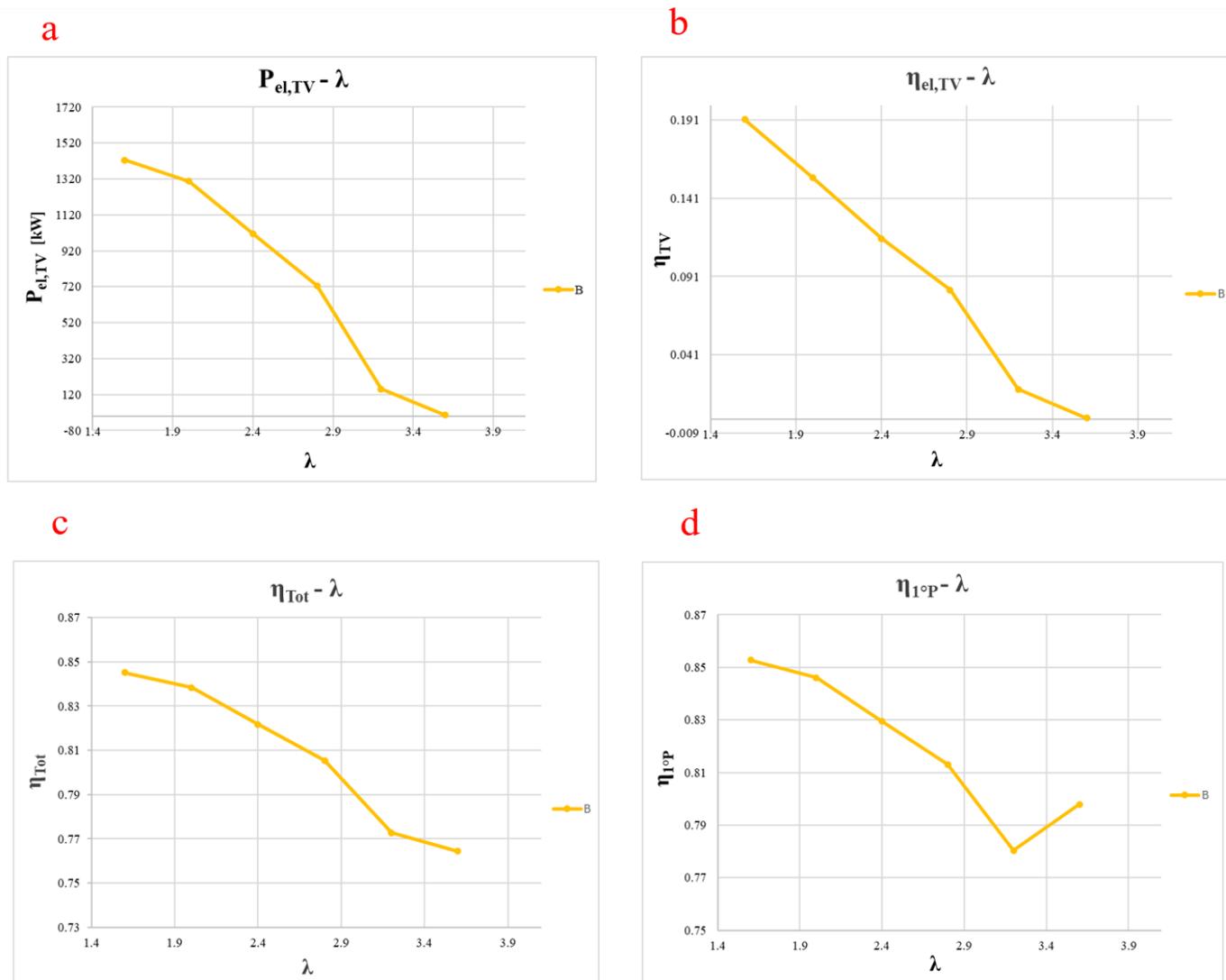


Figura 51: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione B

λ	$\dot{m}_{H_2O,rin}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O,SEP3}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O,cons}$ [kg/s]
3.8	-	-	-
3.6	1.01	2.63	3.64
3.2	1.01	2.16	3.17
2.8	1.01	1.77	2.78
2.4	1.01	1.43	2.44
2.0	1.01	1.00	2.01
1.6	1.01	0.56	1.57

Tabella 24: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in B

In questo caso il consumo di acqua totale è dato dalla somma evidenziata in tabella tra l'acqua di rinnovo in C.C. ($\dot{m}_{H_2O, \text{rin}}$) e quella in uscita dal *SEP3* ($\dot{m}_{H_2O, \text{SEP3}}$), che separa il vapore presente nei prodotti di combustione. In questo layout il ciclo a vapore non è propriamente chiuso poiché parte della portata in uscita dal generatore S.G. viene prelevata e ricircolata in C.C. ($\dot{m}_{H_2O, \text{ric}}$). È quindi presente un reintegro nel ciclo a vapore che tuttavia non incide sul bilancio di acqua consumata poiché eguaglia la portata di ricircolo.

Infine, le aree di scambio termico totali necessarie agli scambiatori di questo layout risultano come segue.

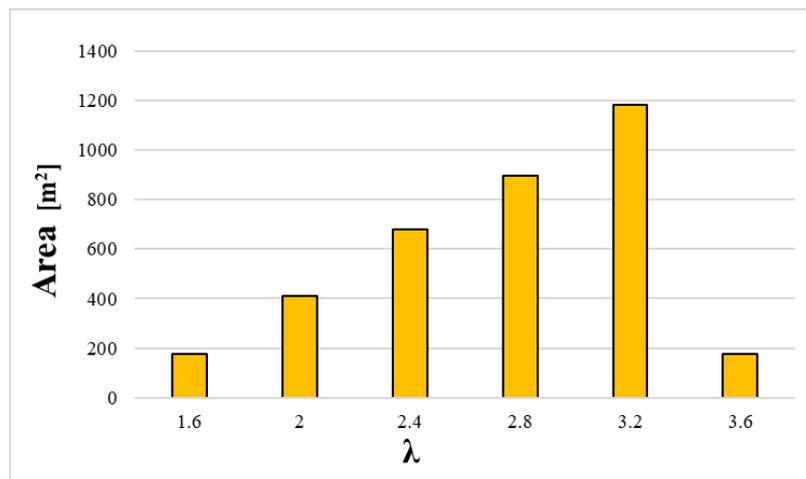


Figura 52: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione B

λ	1.6	2	2.4	2.8	3.2	3.6	3.8
Area [m²]	177.99	411.28	678.65	896.82	1183.30	176.26	-

Tabella 25: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione B

Si nota che questa configurazione presenta dei valori molto alti di superficie di scambio termico, a causa di una scarsa efficienza energetica propria di questo layout. Infatti, per lo svolgimento di questa tesi è stato preso come riferimento lo studio condotto in [23], che analizzava questa configurazione di impianto per valutare l'effetto prodotto dall'immissione in C.C. di una portata di vapore leggermente surriscaldato. Con la scelta di Aspen Plus come software di simulazione, questa variazione ha perso di significato siccome non è possibile valutarne l'effetto. Pertanto è stato necessario portare la corrente di ricircolo che si trova a 480°C e a 40 bar alle condizioni volute in C.C., ovvero 110°C e 1 bar, un'operazione energeticamente controproducente. Si è deciso comunque di simulare e studiare la configurazione B proposta in

[23] per completezza e per offrire un'ulteriore variante di impianto che, in uno studio futuro, potrà essere resa più energeticamente sensata ed efficiente.

Si nota quindi che lo scambiatore che effettua il maggior scambio termico è l'HX4 in cui avviene il raffreddamento spiegato sopra. Dal diagramma di scambio termico si vede che la corrente da raffreddare viene portata praticamente alla temperatura del flusso di raffreddamento e viceversa, costituendo un consumo energetico non trascurabile.

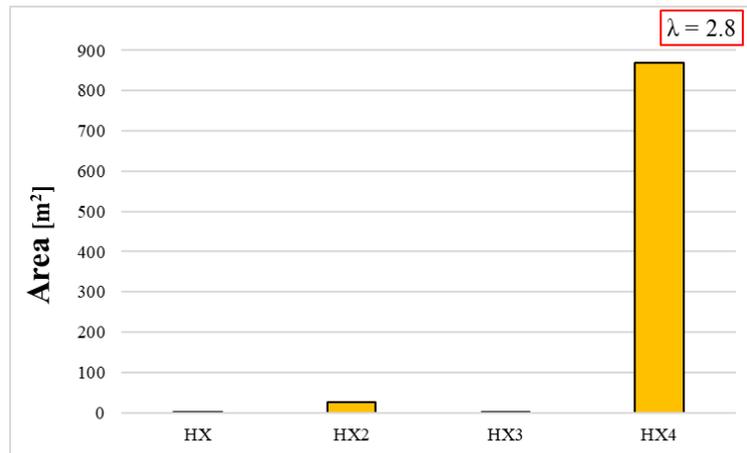


Figura 53: confronto delle superfici di scambio termico dei tre scambiatori in B, risultanti dal $\lambda = 2.8$

Scambiatore	HX	HX2	HX3	HX4
Area [m²]	0.31	25.56	2.55	868.28
Potenza [kW]	334	8818	2732	1215

Tabella 26: valori delle superfici di scambio dei quattro scambiatori di B per $\lambda = 2.8$

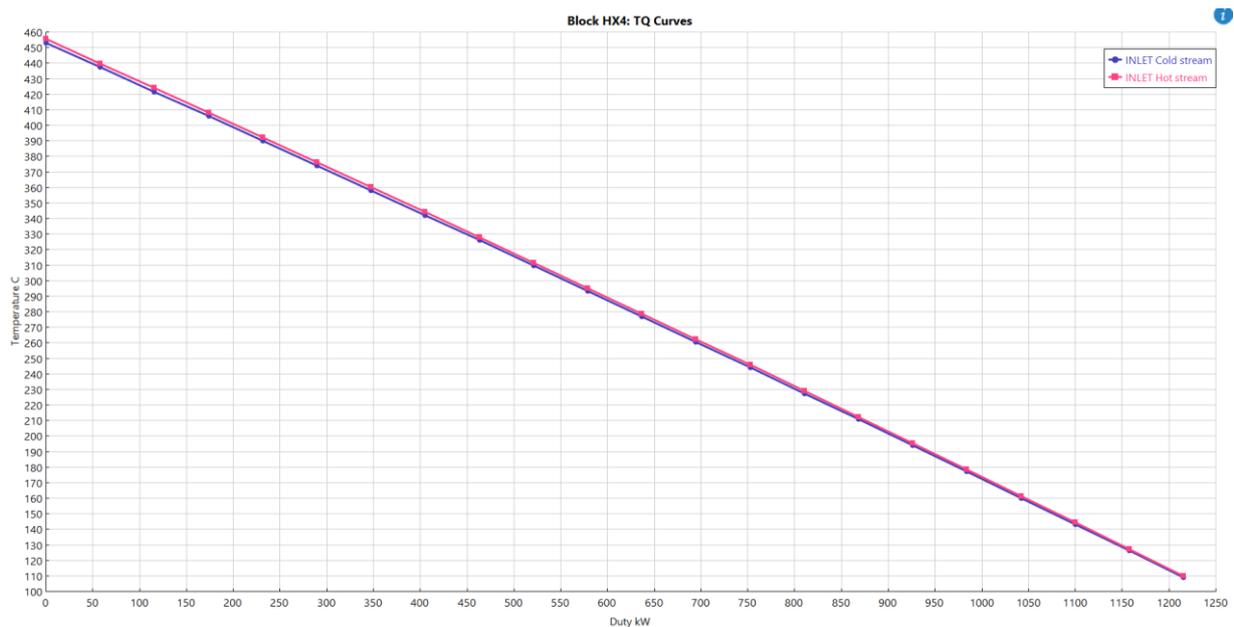


Figura 54: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX4 di B nel caso $\lambda = 2.8$

Sempre per il caso con $\lambda = 2.8$ si riporta una tabella riassuntiva di temperatura, pressione, entalpia e composizione di tutte le correnti del sistema, fornita direttamente dal software. Si prenda come riferimento il layout riportato in Figura 39.

Material											
Stream Name	Units	AL1	AL2	AL203	AL203OUT	AL3	AL-IN	H2	H2O	PR	PR2
From			HX	02-set	HX3	01-set	MIXER	03-set	03-set	REACTOR	HX
To		HX	MIXER	HX3	B2	MIXER	REACTOR	B1	HX4	HX	01-set
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase					Vapor Phase	Vapor Phase		
Temperature	C	25	649	1602.061741	1125.055642	1602.061741	699.8697367	109	109	1627	1602.061741
Pressure	bar	1	1	1.04	1.04	1.04	1	1.04	1.04	1.04	1.04
Mass Enthalpy	J/kg	3795719.847	4129392.412	-13115767.4	-14561651.01	4731069.919	4159476.287	1208615.6	-13269240.39	-10008138.92	-10095427.63
Mass Flows	kg/sec	1	1	1.889463685	1.889463685	0.052631579	1.052631579	0.112069956	1.768466359	3.822631579	3.822631579
HYDROGEN	kg/sec	0	0	1.10148E-12	1.10148E-12	2.24791E-15	2.24791E-15	0.112069956	5.6035E-11	0.112069956	0.112069956
WATER	kg/sec	0	0	1.76466E-11	1.76466E-11	1.33286E-13	1.33286E-13	0	1.768466359	1.768466359	1.768466359
ALUMINUM	kg/sec	1	1	0	0	0.052631579	1.052631579	0	0	0.052631579	0.052631579
AL2O3	kg/sec	0	0	1.889463685	1.889463685	1.17551E-12	1.17551E-12	0	0	1.889463685	1.889463685
Material											
Stream Name	Units	PR3	PR4	PR-VAP	S2	S7	S9	W	W1	W2	
From		01-set	02-set	HX2	B1	HX4	B2			HX2	
To		02-set	HX2	03-set				HX3	HX2	SPLITTER	
Phase			Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	
Temperature	C	1602.061741	1602.061741	109	25	453.0092419	25	25	25	479.7397846	
Pressure	bar	1.04	1.04	1.04	1	1.04	1	1	40	40	
Mass Enthalpy	J/kg	-10422289.06	-7716024.103	-12405264.03	273.454979	-12581946.56	-16434670.1	-15972075.33	-15968380.84	-12576732.39	
Mass Flows	kg/sec	3.77	1.880536315	1.880536315	0.112069956	1.768466359	1.889463685	1.01	2.6	2.6	
HYDROGEN	kg/sec	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	5.6035E-11	1.10148E-12	0	0	0	
WATER	kg/sec	1.768466359	1.768466359	1.768466359	0	1.768466359	1.76466E-11	1.01	2.6	2.6	
ALUMINUM	kg/sec	1.67788E-15	0	0	0	0	0	0	0	0	
AL2O3	kg/sec	1.889463685	5.56096E-17	5.56096E-17	0	0	1.889463685	0	0	0	
Material											
Stream Name	Units	W3	W4	W5	W-IN	W-RIC1	W-RIC2	W-RIC3	W-RIN	W-T-IN	
From		TURBINE	COND	PUMP	MIXER2	SPLITTER	VALVE	HX4	HX3	SPLITTER	
To		COND	PUMP		REACTOR	VALVE	HX4	MIXER2	MIXER2	TURBINE	
Phase			Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	
Temperature	C	62.7338774	25	27.1625206	109.9491395	479.7397846	455.4880725	110	110	479.7397846	
Pressure	bar	0.2	0.2	40	1	40	1.04	1.04	1	40	
Mass Enthalpy	J/kg	-13441054.37	-15972151.06	-15958607.71	-13267276.73	-12576732.39	-12576732.39	-13267332.41	-13267179.71	-12576732.39	
Mass Flows	kg/sec	0.84	0.84	0.84	2.77	1.76	1.76	1.76	1.01	0.84	
HYDROGEN	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
WATER	kg/sec	0.84	0.84	0.84	2.77	1.76	1.76	1.76	1.01	0.84	
ALUMINUM	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
AL2O3	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tabella 27: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione B

6.4 Risultati configurazione C

Le simulazioni sul software per l'impianto C hanno prodotto i seguenti risultati, graficati anche in Figura 50 in funzione del λ :

RISULTATI - C							
λ	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, inTV}}$ [kg/s]	Q_{SG} [kW]	P_{el} [kW]	η_{el}	η_{tot}	Q_1 [kW]	$\eta_{1^{\circ}\text{P}}$
3.8	0.052	176	45	0.256	0.767	137	0.77
3.6	0.199	673	172	0.256	0.774	137	0.78
3.2	0.61	2060	526	0.255	0.79	137	0.80
2.8	1.20	4052	1036	0.256	0.82	137	0.83
2.4	1.47	4957	1267	0.256	0.84	137	0.84
2.0	1.72	5804	1483	0.256	0.85	137	0.86
1.6	1.76	5969	1525	0.255	0.85	137	0.86

Tabella 28: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione C

Si specifica che il calore Q_{SG} è quello scambiato solo dal generatore di vapore ad alta pressione (*HX-HP*), che produce appunto la portata elaborata dalla turbina. Inoltre si riporta che per i casi con $\lambda = 3.6$ e $\lambda = 3.8$ lo scambiatore di bassa pressione (*HX-LP*) riesce a scaldare l'acqua di ricircolo solo fino a 102°C , a causa di una temperatura dei prodotti di combustione troppo bassa.

λ	Temperatura dei prodotti tra i due generatori [$^{\circ}\text{C}$]	Temperatura H ₂ O in ingresso alla C.C. [$^{\circ}\text{C}$]
3.8	980	102
3.6	1000	102

Tabella 29: dettaglio dei casi $\lambda = 3.6$ e $\lambda = 3.8$ per la configurazione C

Anche in questo caso il consumo di acqua totale è dato dalla somma evidenziata in tabella tra l'acqua di rinnovo in C.C. ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, rin}}$) e quella in uscita dal *SEP3* ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, SEP3}}$), separata dall' H_2 prodotto. Anche in questo layout il ciclo a vapore non è propriamente chiuso, poiché la portata da ricircolare in C.C. ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, ric}}$) viene prelevata da quella di lavoro del ciclo stesso, riscaldandola poi con uno scambiatore aggiuntivo (*HX-LP*). È quindi presente un reintegro nel ciclo a vapore che tuttavia non incide sul bilancio di acqua consumata poiché eguaglia la portata

di ricircolo passante per l'*HX-LP*.

λ	$\dot{m}_{H2O,rin}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H2O,SEP3}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H2O,cons}$ [kg/s]
3.8	1.01	2.78	3.79
3.6	1.01	2.63	3.64
3.2	1.01	2.16	3.17
2.8	1.01	1.77	2.78
2.4	1.01	1.43	2.44
2.0	1.01	1.00	2.01
1.6	1.01	0.56	1.57

Tabella 30: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in C

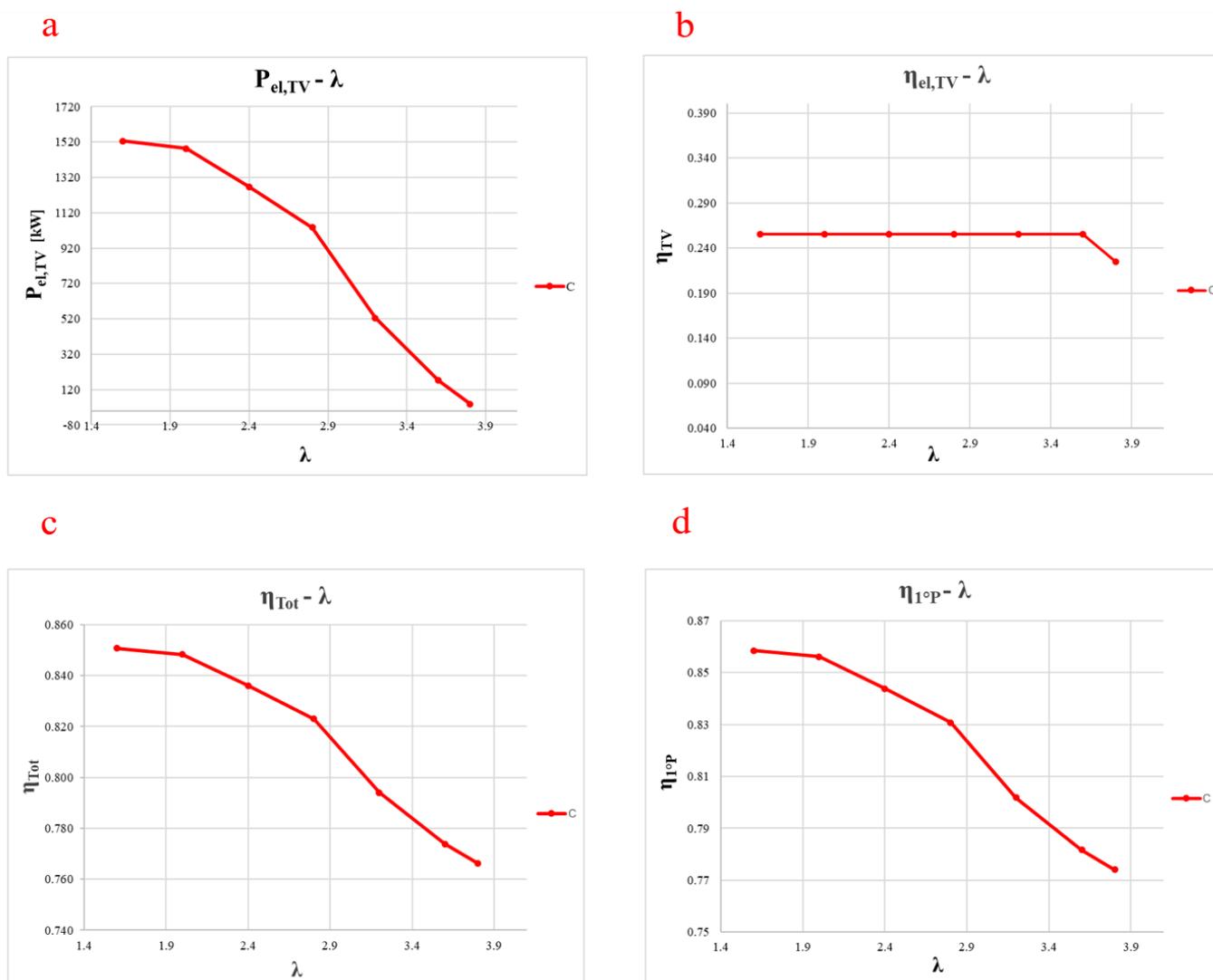


Figura 55: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione C

Si riportano come ultimo risultato le aree di scambio termico totali necessarie agli scambiatori di questo layout.

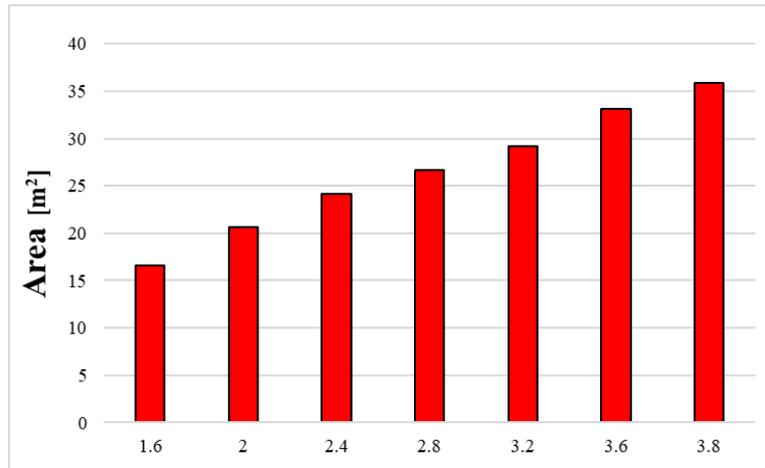


Figura 56: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione C

λ	1.6	2	2.4	2.8	3.2	3.6	3.8
Area [m ²]	16.54	20.63	24.14	26.71	29.21	33.09	35.85

Tabella 31: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione C

In questa configurazione lo scambiatore che necessita di un'area di scambio maggiore è l'*HX-LP*, ovvero il generatore di vapore di bassa pressione che scalda fino a 110°C l'acqua di ricircolo da mandare in camera di combustione.

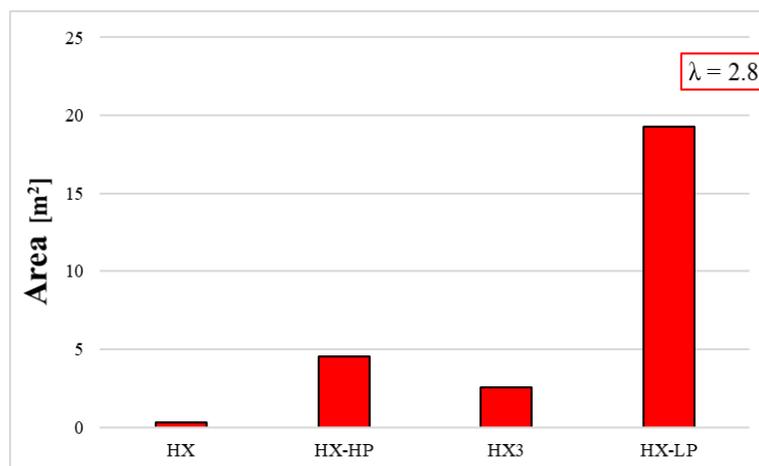


Figura 57: confronto delle superfici di scambio termico dei quattro scambiatori in C, risultanti dal $\lambda = 2.8$

Scambiatore	HX	HX-HP	HX3	HX-LP
Area [m ²]	0.31	4.54	2.55	19.30
Potenza [kW]	334	4052	2723	4761

Tabella 32: valori delle superfici di scambio e delle potenze termiche dei quattro scambiatori di C per $\lambda = 2.8$

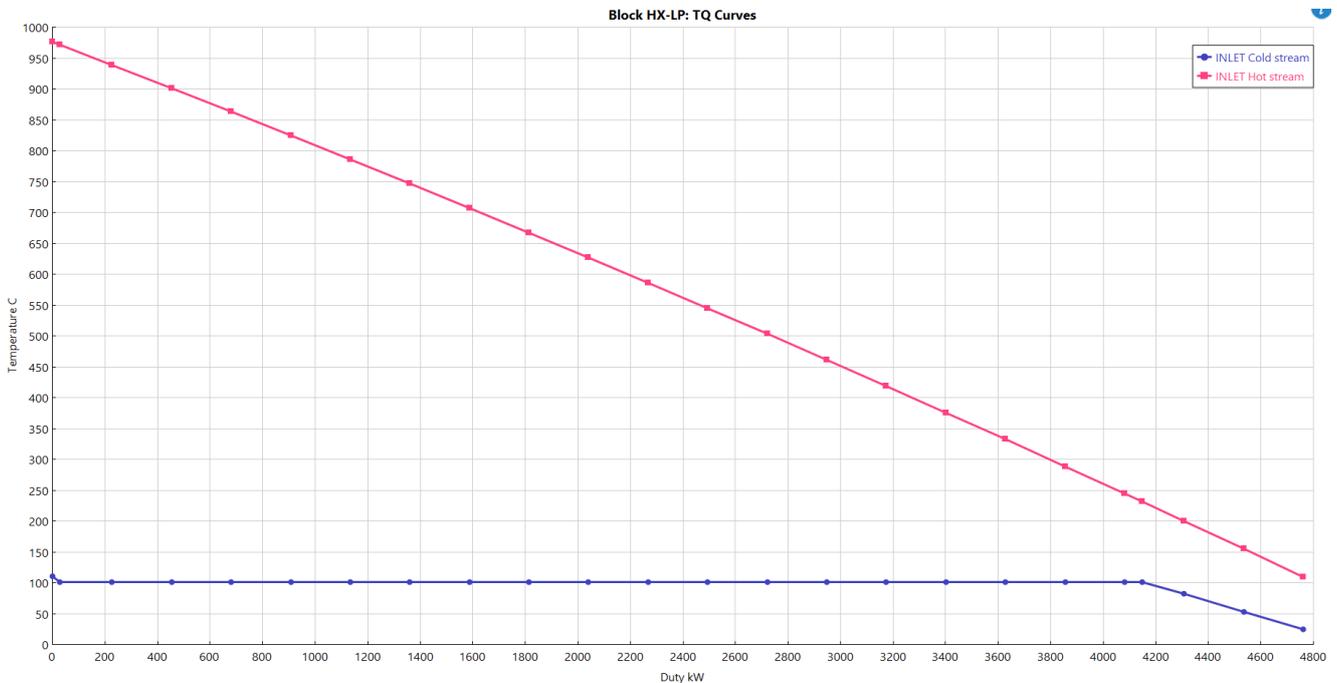


Figura 58: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX-LP di C nel caso $\lambda = 2.8$

Sempre per il caso con $\lambda = 2.8$ si riporta una tabella riassuntiva di temperatura, pressione, entalpia e composizione di tutte le correnti del sistema, fornita direttamente dal software. Si prenda come riferimento il layout riportato in Figura 41.

		Material										
Stream Name	Units	AL1	AL2	AL203	AL203OUT	AL3	AL-IN	H2	H2O	PR	PR2	
From			HX	02-set	HX3	01-set	MIXER	03-set	03-set	REACTOR	HX	
To		HX	MIXER	HX3	B2	MIXER	REACTOR	B1		HX	01-set	
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase					Vapor Phase	Vapor Phase			
Temperature	C	25	649	1602.061825	1125.055751	1602.061825	699.8697414	110	110	1627	1602.061741	
Pressure	bar	1	1	1.04	1.04	1.04	1	1.04	1.04	1.04	1.04	
Mass Enthalpy	J/kg	3795719.847	4129392.412	-13115767.11	-14561650.72	4731069.974	4159476.29	1223083.449	-13267332.41	-10008138.92	-10095427.63	
Mass Flows	kg/sec	1	1	1.889463686	1.889463686	0.052631579	1.052631579	0.112069956	1.768466359	3.822631579	3.822631579	
HYDROGEN	kg/sec	0	0	4.98948E-11	4.98948E-11	2.24791E-15	2.24791E-15	0.112069956	5.6035E-11	0.112069956	0.112069956	
WATER	kg/sec	0	0	8.0902E-10	8.0902E-10	1.33286E-13	1.33286E-13	0	1.768466359	1.768466359	1.768466359	
ALUMINUM	kg/sec	1	1	0	0	0.052631579	1.052631579	0	0	0.052631579	0.052631579	
AL2O3	kg/sec	0	0	1.889463685	1.889463685	1.17551E-12	1.17551E-12	0	0	1.889463685	1.889463685	
		Material										
Stream Name	Units	PR3	PR4	PR-VAP	S2	S8	S9	W	W0	W1		
From		01-set	02-set	HX-HP	B1	HX-LP	B2			SPLITTER		
To		02-set	HX-HP	HX-LP		03-set		HX3	SPLITTER	PUMP2		
Phase			Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase		
Temperature	C	1602.061825	1602.061825	976.3	25	110	25	25	25	25		
Pressure	bar	1.04	1.04	1.04	1	1.04	1	1	1	1		
Mass Enthalpy	J/kg	-10422288.76	-7716023.801	-9870793.401	273.454979	-12402611.58	-16434670.1	-15972075.33	-15972075.33	-15972075.33		
Mass Flows	kg/sec	3.77	1.880536315	1.880536315	0.112069956	1.880536315	1.889463686	1.01	2.958	1.198		
HYDROGEN	kg/sec	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	4.98948E-11	0	0	0		
WATER	kg/sec	1.768466359	1.768466359	1.768466359	0	1.768466359	8.0902E-10	1.01	2.958	1.198		
ALUMINUM	kg/sec	1.67788E-15	0	0	0	0	0	0	0	0		
AL2O3	kg/sec	1.889463685	7.07729E-17	7.07729E-17	0	7.07729E-17	1.889463685	0	0	0		

Stream Name	Units	Material								
		W1-B	W2	W3	W4	W5	W-IN	W-RIC	W-RIC2	W-RIN
From		PUMP2	HX-HP	TURBINE	COND	PUMP	MIXER2	SPLITTER	HX-LP	HX3
To		HX-HP	TURBINE	COND	PUMP		REACTOR	HX-LP	MIXER2	MIXER2
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase
Temperature	C	27.11903979	479.8880996	62.7338774	25	25.05429113	110.1059326	25	110.166723	110
Pressure	bar	40	40	0.2	0.2	1.2	1	1	1	1
Mass Enthalpy	J/kg	-15958804.2	-12576398.12	-13440868.22	-15972151.06	-15971810.78	-13266977.64	-15972075.33	-13266861.67	-13267179.71
Mass Flows	kg/sec	1.198	1.198	1.198	1.198	1.198	2.77	1.76	1.76	1.01
HYDROGEN	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0
WATER	kg/sec	1.198	1.198	1.198	1.198	1.198	2.77	1.76	1.76	1.01
ALUMINUM	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AL2O3	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabella 33: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione C

6.5 Risultati configurazione D

Si riportano i principali risultati e i parametri utilizzati per ottenerli, per ogni simulazione di questo layout.

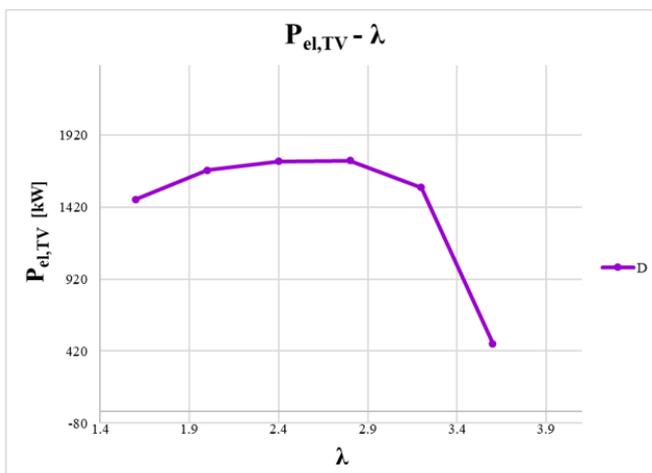
RISULTATI - D							
λ	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{inTV}}$ [kg/s]	Q_{SG} [kW]	P_{el} [kW]	η_{el}	η_{tot}	Q_1 [kW]	$\eta_{1^\circ\text{P}}$
3.8	-	-	-	-	-	-	-
3.6	2.63	7253	472	0.065	0.79	135	0.80
3.2	2.323	7880	1554	0.197	0.85	135	0.86
2.8	2.599	8818	1740	0.197	0.86	135	0.87
2.4	2.594	8802	1737	0.197	0.86	135	0.87
2.0	2.501	8485	1674	0.197	0.86	135	0.87
1.6	2.199	7459	1471	0.197	0.85	135	0.86

Tabella 34: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione D

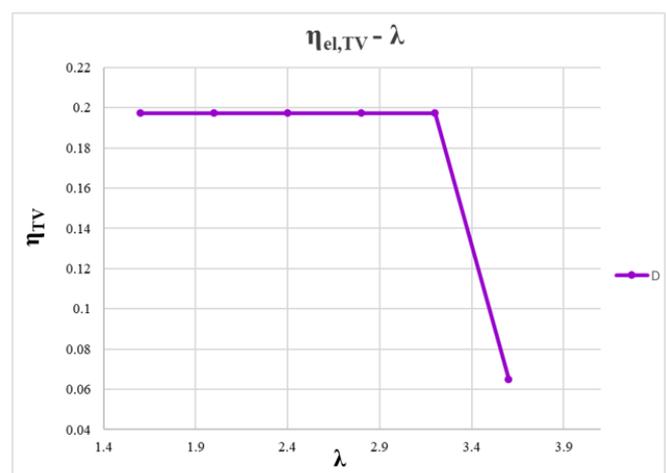
In questa configurazione la portata elaborata dalla turbina ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{inTV}}$) coincide con quella in ingresso in caldaia, poiché la portata di ricircolo ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{ric}}$) viene prelevata a valle della turbina. Anche in questo impianto è presente un reintegro di acqua che compensi la quantità prelevata e ricircolata in camera di combustione.

Seguono gli andamenti grafici dei parametri prestazionali riportati sopra in funzione del λ .

a



b



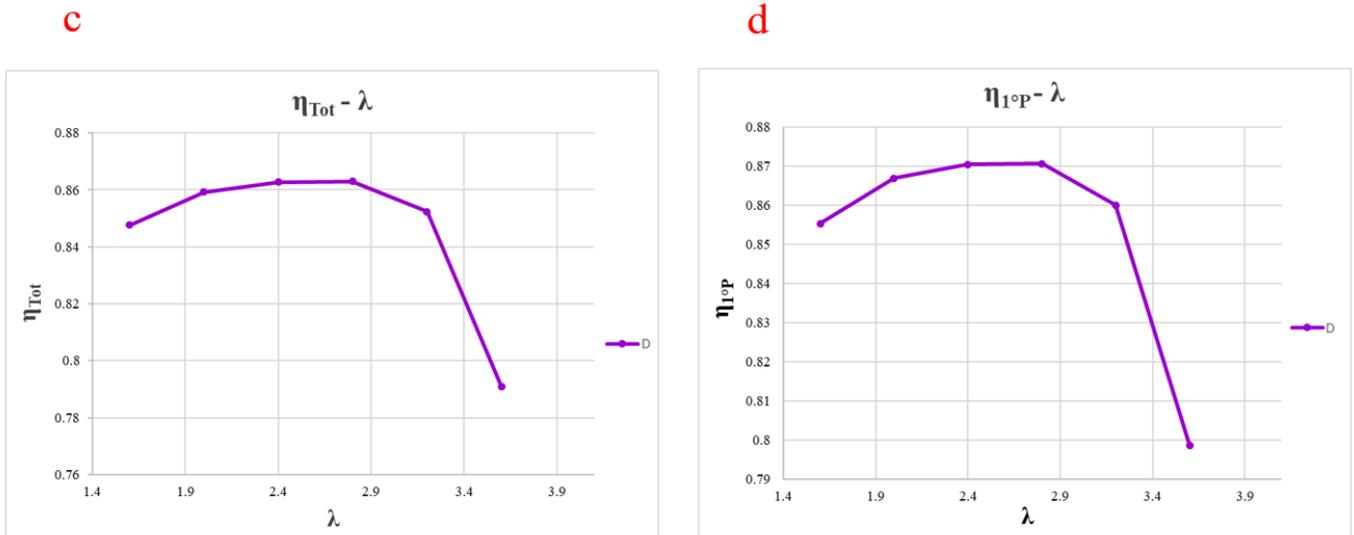


Figura 59: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione D

Si specifica che per riuscire a simulare il caso con $\lambda = 3.6$ sono state necessarie diverse modifiche. In primo luogo la pressione di ingresso in turbina è stata abbassata drasticamente per poterne permettere il funzionamento sul software, sempre per il problema relativo al punto di rugiada e alla tolleranza della turbina già spiegato in 6.2 per la configurazione B. L'abbassamento della pressione in ingresso ha comportato anche un abbassamento della temperatura come riportato in tabella:

λ	Pressione ingresso turbina [bar]	Temperatura ingresso turbina [°C]
3.6	3.8	143

Tabella 35: dettaglio di pressione e temperatura di ingresso in turbina nel caso $\lambda = 3.6$ per la configurazione D

Una seconda modifica è stata fatta sullo scambiatore *HX4* poiché l'acqua di ricircolo in uscita dalla turbina si trova a una temperatura più bassa rispetto ai casi precedenti, e necessita quindi di essere leggermente riscaldata per arrivare in C.C. a 110°C. Si è deciso quindi di mettere questo scambiatore in serie all'*HX3* in modo da sfruttare ulteriormente la corrente di allumina come fluido di riscaldamento, come mostrato in Figura 51.

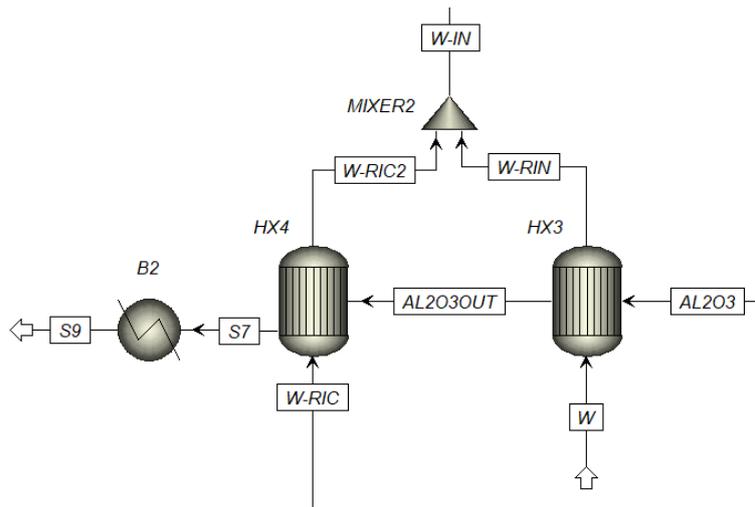


Figura 60: dettaglio della sezione di recupero del calore per il caso $\lambda = 3.8$

Invece per il caso con $\lambda = 3.8$ non è stato possibile trovare un valore di pressione in ingresso alla turbina tale da completare la simulazione.

Analogamente alle configurazioni B e C, anche qui il consumo di acqua totale è dato dalla somma evidenziata in tabella tra l'acqua di rinnovo in C.C ($\dot{m}_{H_2O, \text{rin}}$) e quella in uscita dal *SEP3* ($\dot{m}_{H_2O, \text{SEP3}}$), separata dall' H_2 prodotto e utilizzata per effettuare un ulteriore scambio termico nell'*HX4*.

λ	$\dot{m}_{H_2O, \text{rin}}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O, \text{SEP3}}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O, \text{cons}}$ [kg/s]
3.8	1.01	-	-
3.6	1.01	2.63	3.64
3.2	1.01	2.16	3.17
2.8	1.01	1.77	2.78
2.4	1.01	1.43	2.44
2.0	1.01	1.00	2.01
1.6	1.01	0.56	1.57

Tabella 36: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in D

Anche per questa configurazione le superfici di scambio termico risultano crescenti con l'aumento del λ coerentemente con l'eccesso di acqua in camera di combustione, ad eccezione dell'ultimo caso con $\lambda = 3.6$ per le modifiche descritte sopra.

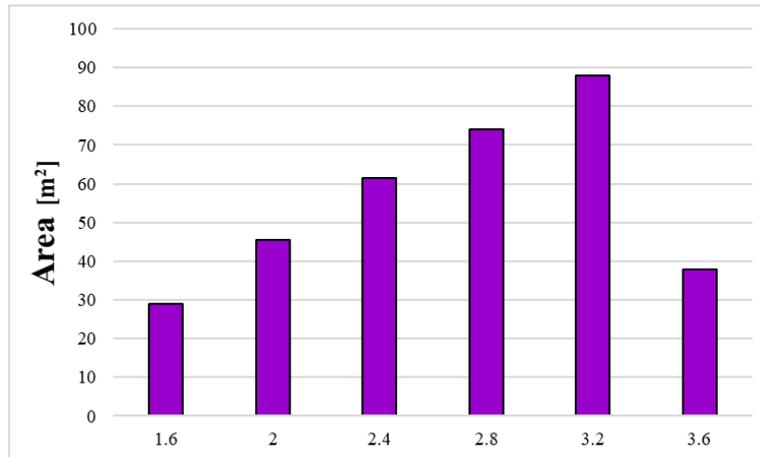


Figura 61: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione D

λ	1.6	2	2.4	2.8	3.2	3.6	3.8
Area [m²]	29.01	45.5	61.57	73.95	88.03	37.74	-

Tabella 37: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione D

In questa configurazione lo scambiatore che necessita di un'area di scambio maggiore è l'*HX4* che preriscalda l'acqua di ricircolo a 110°C.

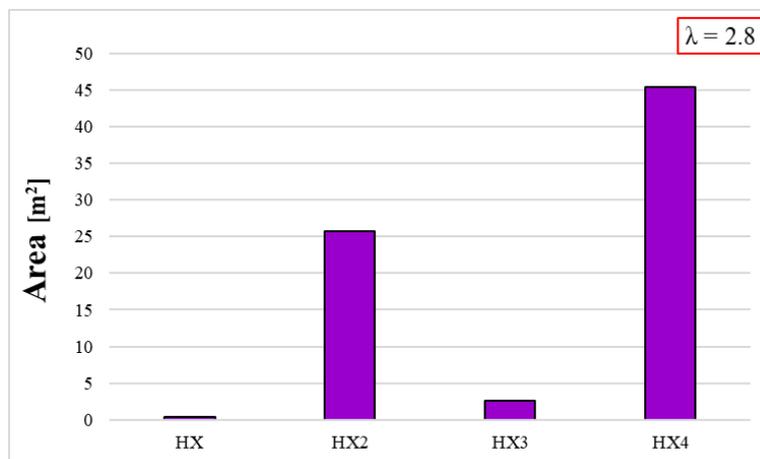


Figura 62: confronto delle superfici di scambio termico dei quattro scambiatori in D, risultanti dal $\lambda = 2.8$

Scambiatore	HX	HX2	HX3	HX4
Area [m²]	0.31	25.67	2.55	45.41
Potenza [kW]	334	8818	2732	40

Tabella 38: valori delle superfici di scambio e delle potenze termiche dei quattro scambiatori di D per $\lambda = 2.8$

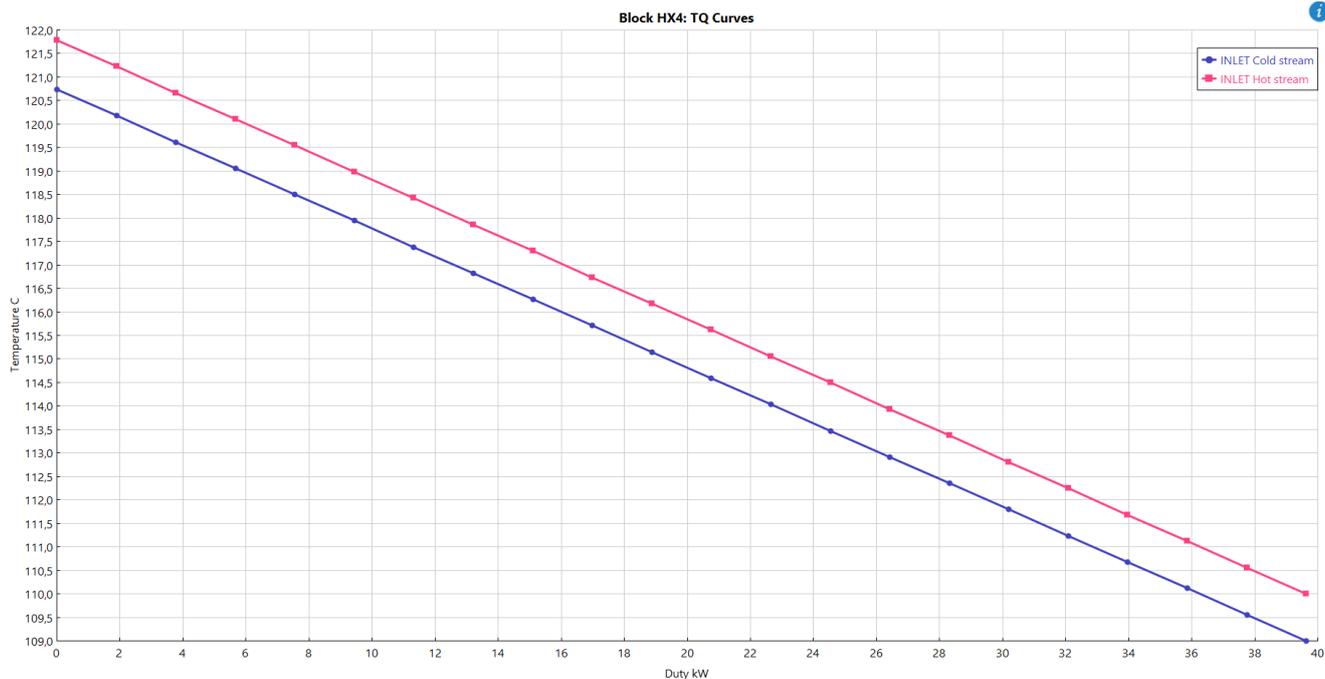


Figura 63: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX4 di D nel caso $\lambda = 2.8$

Sempre per il caso con $\lambda = 2.8$ si riporta una tabella riassuntiva di temperatura, pressione, entalpia e composizione di tutte le correnti del sistema, fornita direttamente dal software. Si prenda come riferimento il layout riportato in Figura 43.

Material										
Stream Name	Units	AL1	AL2	AL2O3	AL2O3OUT	AL3	AL-IN	H2	H2O	PR
From			HX	O2-set	HX3	O1-set	MIXER	O3-set	O3-set	REACTOR
To		HX	MIXER	HX3	B2	MIXER	REACTOR	B1	HX4	HX
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase					Vapor Phase	Vapor Phase	
Temperature	C	25	649	1602.061816	1125.05574	1602.061816	699.8697409	109	109	1627
Pressure	bar	1	1	1.04	1.04	1.04	1	1.04	1.04	1.04
Mass Enthalpy	J/kg	3795719.85	4129392.41	-13115767.1	-14561650.7	4731069.969	4159476.289	1208615.6	-13269240.4	-10008138.9
Mass Flows	kg/sec	1	1	1.889463686	1.889463686	0.052631579	1.052631579	0.11206996	1.768466359	3.822631579
HYDROGEN	kg/sec	0	0	4.98948E-11	4.98948E-11	2.24791E-15	2.24791E-15	0.11206996	5.6035E-11	0.112069956
WATER	kg/sec	0	0	8.0902E-10	8.0902E-10	1.33286E-13	1.33286E-13	0	1.768466359	1.768466359
ALUMINUM	kg/sec	1	1	0	0	0.052631579	1.052631579	0	0	0.052631579
AL2O3	kg/sec	0	0	1.889463685	1.889463685	1.17551E-12	1.17551E-12	0	0	1.889463685

Material										
Stream Name	Units	PR2	PR3	PR4	PR-VAP	S1	S2	S4	S9	W
From		HX	O1-set	O2-set	HX2	SPLITTER	B1	HX4	B2	
To		O1-set	O2-set	HX2	O3-set	COND				HX3
Phase				Vapor Phase		Liquid Phase				
Temperature	C	1602.06174	1602.06182	1602.061816	109	121.7881122	25	120.734029	25	25
Pressure	bar	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1	1.04	1	1
Mass Enthalpy	J/kg	-10095427.6	-10422288.8	-7716023.83	-12405264	-13244813.2	273.454979	-13246828.9	-16434670.1	-15972075.3
Mass Flows	kg/sec	3.82263158	3.77	1.880536315	1.880536315	0.839	0.112069956	1.76846636	1.889463686	1.01
HYDROGEN	kg/sec	0.11206996	0.11206996	0.112069956	0.112069956	0	0.112069956	5.6035E-11	4.98948E-11	0
WATER	kg/sec	1.76846636	1.76846636	1.768466359	1.768466359	0.839	0	1.76846636	8.0902E-10	1.01
ALUMINUM	kg/sec	0.05263158	1.6779E-15	0	0	0	0	0	0	0
AL2O3	kg/sec	1.88946369	1.88946369	7.07729E-17	7.07729E-17	0	0	0	1.889463685	0

Stream Name	Units	Material								
		W1	W2	W3	W4	W5	W-IN	W-RIC1	W-RIC2	W-RIN
From			HX2	TURBINE	COND	PUMP	MIXER2	SPLITTER	HX4	HX3
To		HX2	TURBINE	SPLITTER	PUMP		REACTOR	HX4	MIXER2	MIXER2
Phase		Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase
Temperature	C	25	480.318871	121.7881122	25	27.1625206	109.9491395	121.788112	110	110
Pressure	bar	40	40	1.04	0.2	40	1	1.04	1.04	1
Mass Enthalpy	J/kg	-15968380.8	-12575427.2	-13244813.2	-15972151.1	-15958607.7	-13267276.7	-13244813.2	-13267332.4	-13267179.7
Mass Flows	kg/sec	2.599	2.599	2.599	0.839	0.839	2.77	1.76	1.76	1.01
HYDROGEN	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0
WATER	kg/sec	2.599	2.599	2.599	0.839	0.839	2.77	1.76	1.76	1.01
ALUMINUM	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AL2O3	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabella 39: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione D

6.6 Risultati configurazione E

Anche per questo layout si riportano i principali risultati e i parametri utilizzati per ottenerli.

RISULTATI - E							
λ	$\dot{m}_{H_2O,inTV}$ [kg/s]	Q_{SG} [kW]	P_{el} [kW]	η_{el}	η_{tot}	Q_1 [kW]	η_{1^oP}
3.8	2.024	6867	1695	0.247	0.86	-	0.93
3.6	2.136	7246	1797	0.248	0.87		0.93
3.2	2.322	7875	1975	0.251	0.88	137	0.93
2.8	2.598	8813	2230	0.253	0.89	137	0.94
2.4	2.593	8797	2237	0.254	0.89	137	0.93
2.0	2.5	8480	2167	0.256	0.89	137	0.92
1.6	2.198	7457	1912	0.256	0.87	137	0.89

Tabella 40: parametri prestazionali ottenuti per la configurazione E

La potenza elettrica riportata in tabella è data dalla somma di quella prodotta da entrambe le turbine. Invece, la portata di acqua $\dot{m}_{H_2O,inTV}$ si riferisce solo a quella elaborata dalla turbina di alta pressione (*T-HP*) che coincide con quella scaldata dal generatore di vapore, dal momento che lo spillamento dell'acqua di ricircolo avviene tra la prima e la seconda turbina. La portata elaborata dalla turbina di bassa pressione (*T-LP*) si può calcolare come la differenza tra quella in ingresso alla prima turbina e lo spillamento:

$$\dot{m}_{H_2O,T-LP} = \dot{m}_{H_2O,T-HP} - \dot{m}_{H_2O,spill} \quad (34)$$

λ	Portata H ₂ O in ingresso alla <i>T-HP</i> [kg/s]	Portata H ₂ O di spillamento [kg/s]	Portata H ₂ O in ingresso alla <i>T-LP</i> [kg/s]
3.8	2.024	0.4155	1.6085
3.6	2.136	0.393	1.743
3.2	2.322	0.3225	1.9995
2.8	2.598	0.264	2.334
2.4	2.593	0.213	2.38
2.0	2.5	0.1485	2.3515
1.6	2.198	0.0825	2.1155

Tabella 41: calcolo delle portate elaborate dalla turbina di bassa pressione (*T-LP*)

Seguono gli andamenti grafici dei parametri prestazionali riportati sopra in funzione del λ .

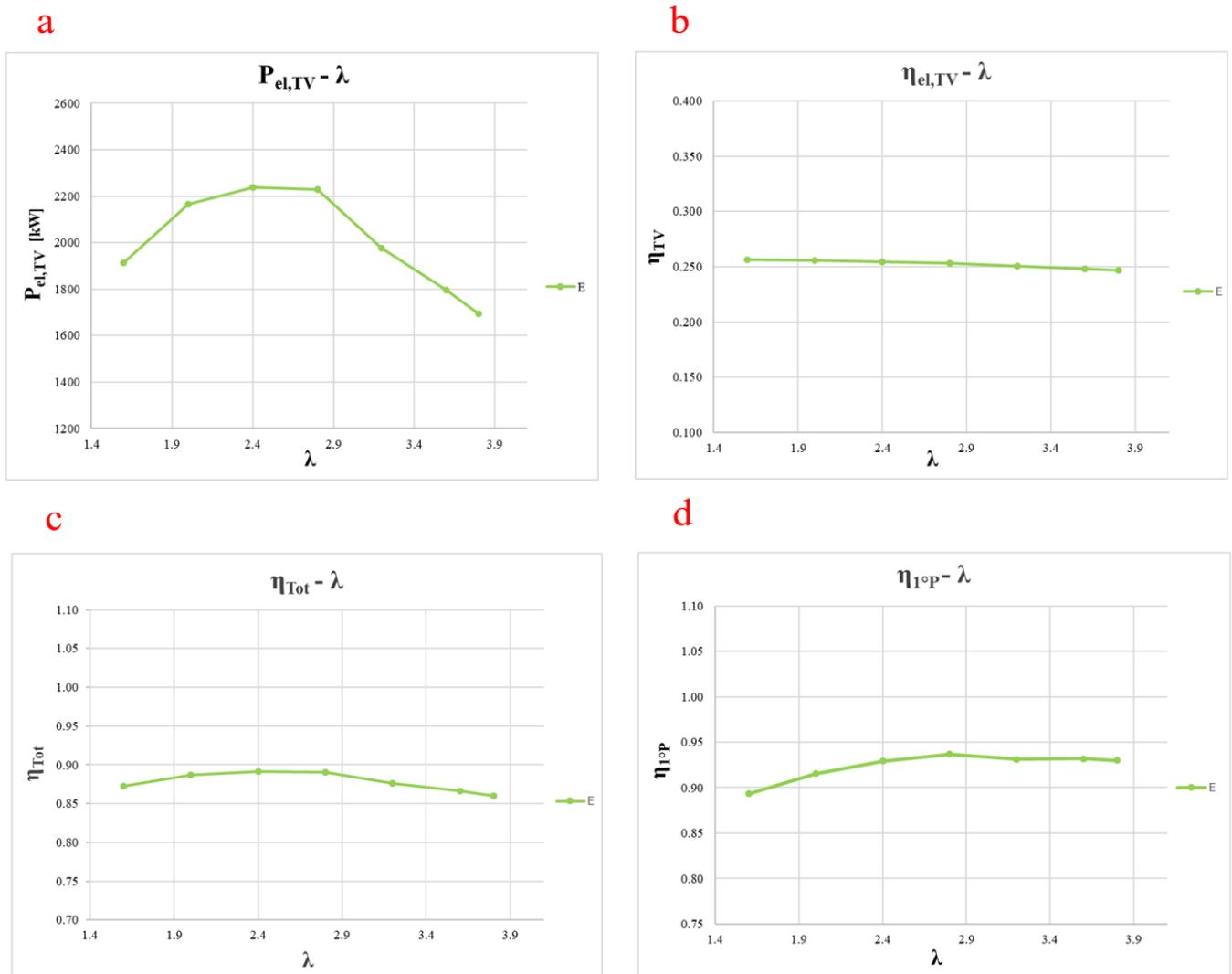


Figura 64: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio per la configurazione E

Per quanto riguarda invece il consumo idrico dell'impianto, in questo caso l'acqua di separazione uscente dal *SEP3* viene ricircolata in C.C., dunque il consumo è rappresentato dalla portata uscente dal secondo separatore (*SEP4*). Questa deve poi essere sommata a quella di rinnovo, analogamente agli altri casi:

λ	$\dot{m}_{H_2O,rin}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O,SEP4}$ [kg/s]	$\dot{m}_{H_2O,cons}$ [kg/s]
3.8	1.01	0.423966	1.43
3.6	1.01	0.401466	1.41
3.2	1.01	0.330966	1.34

2.8	1.01	0.272466	1.28
2.4	1.01	0.221466	1.23
2.0	1.01	0.156966	1.17
1.6	1.01	0.090966	1.10

Tabella 42: portate d'acqua di interesse per la stima del consumo idrico in E

Infine, le aree di scambio termico totali necessarie agli scambiatori di questo layout risultano come segue.

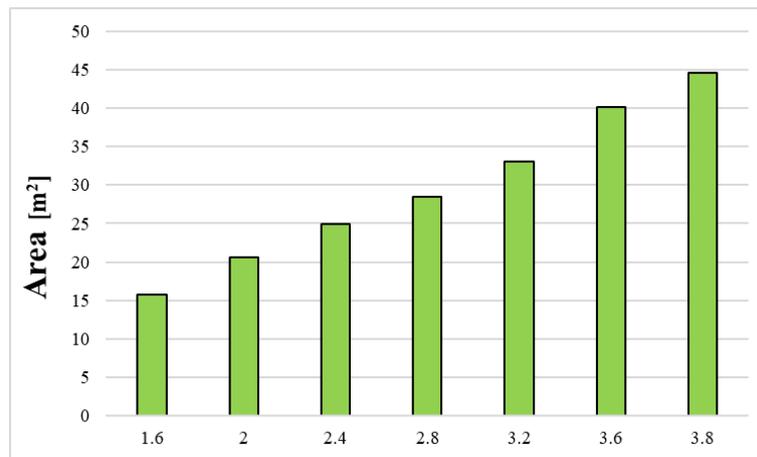


Figura 65: superfici di scambio totali per ogni λ della configurazione E

λ	1.6	2	2.4	2.8	3.2	3.6	3.8
Area [m²]	15.78	20.55	24.93	28.43	33.04	40.14	44.61

Tabella 43: valori delle superfici di scambio totali per ogni λ simulato con la configurazione E

In questa configurazione lo scambiatore che necessita di un'area di scambio maggiore è il generatore di vapore HX2.

Scambiatore	HX	HX2	HX3
Area [m²]	0.31	25.56	2.55
Potenza [kW]	334	8813	2732

Tabella 44: valori delle superfici di scambio e delle potenze termiche dei tre scambiatori di E per $\lambda = 2.8$

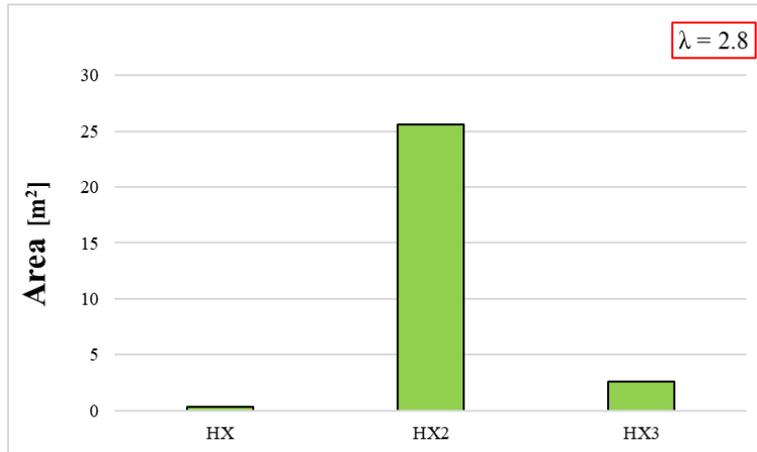


Figura 66: confronto delle superfici di scambio termico dei tre scambiatori in E, risultanti dal $\lambda = 2.8$

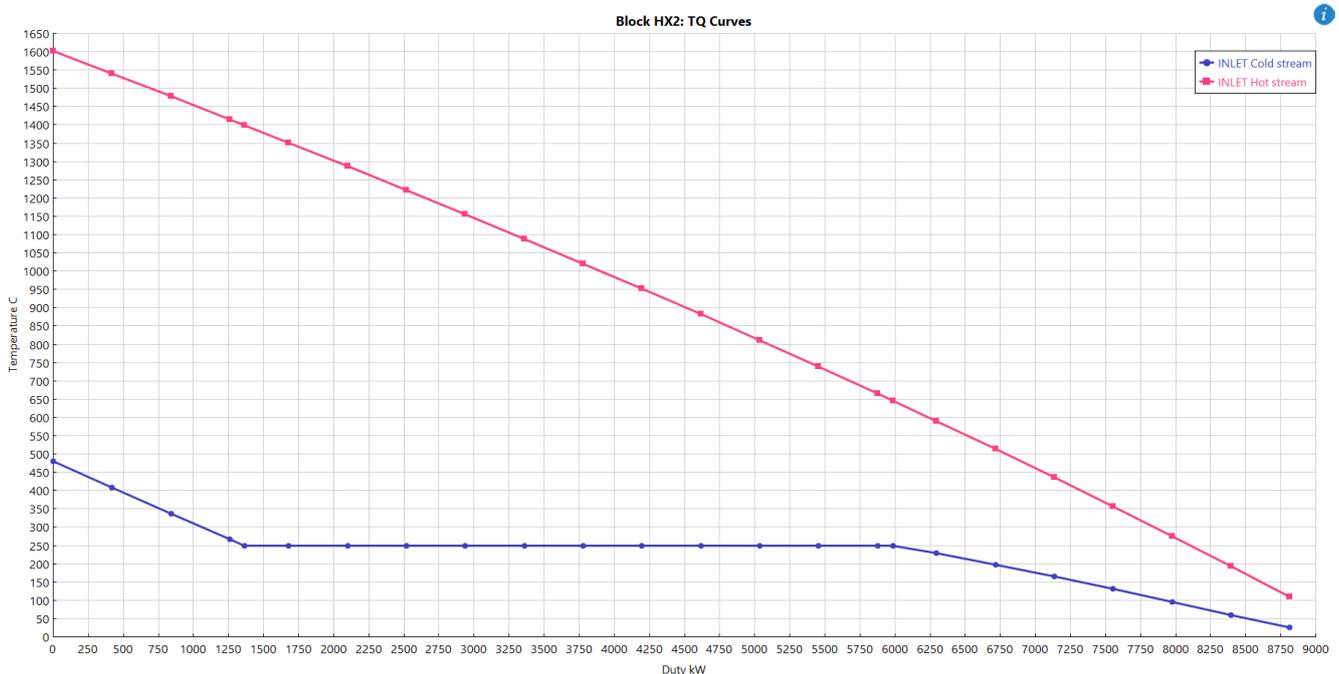


Figura 67: diagramma di scambio termico di Aspen Plus per l'HX2 di E nel caso $\lambda = 2.8$

Sempre per il caso con $\lambda = 2.8$ si riporta una tabella riassuntiva di temperatura, pressione, entalpia e composizione di tutte le correnti del sistema, fornita direttamente dal software. Si prenda come riferimento il layout riportato in Figura 45.

Stream Name	Units	Material									
		AL1	AL2	AL2O3	AL2O3OUT	AL3	AL-IN	H2	H2-H2O	H2O	H2OB
From			HX	02-set	B5	01-set	MIXER	04-set	03-set	03-set	04-set
To		HX	MIXER	B5	B2	MIXER	REACTOR		B1	MIXER2	
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Solid Phase	Solid Phase			Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase
Temperature	C	25	649	1602.06182	1125.055745	1602.06182	699.8697411	25	110	110	25
Pressure	bar	1	1	1.04	1.04	1.04	1	1	1.04	1.04	1
Mass Enthalpy	J/kg	3795719.847	4129392.412	-13115767.13	-14561650.74	4731069.971	4159476.29	273.454979	-9042317.844	-13267332.41	-15972075.32
Mass Flows	kg/sec	1	1	1.889463685	1.889463685	0.052631579	1.052631579	0.112069956	0.384536315	1.496	0.272466359
HYDROGEN	kg/sec	0	0	0	0	2.24791E-15	2.24791E-15	0.112069956	0.112069956	5.6035E-11	5.6035E-11
WATER	kg/sec	0	0	0	0	1.33286E-13	1.33286E-13	0	0.272466359	1.496	0.272466359
ALUMINUM	kg/sec	1	1	0	0	0.052631579	1.052631579	0	0	0	0
AL2O3	kg/sec	0	0	1.889463685	1.889463685	1.17551E-12	1.17551E-12	0	0	0	0

Material										
Stream Name	Units	PR	PR2	PR3	PR4	PR-GAS	S6	S9	W	W1
From		REACTOR	HX	01-set	02-set	HX2	B1	B2		
To		HX	01-set	02-set	HX2	03-set	04-set		B5	HX2
Phase					Vapor Phase	Vapor Phase		Solid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	1627	1602.061742	1602.06182	1602.06182	110	25	25	25	25
Pressure	bar	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1	1	1	40
Mass Enthalpy	J/kg	-10008138.9	-10095427.6	-10422288.78	-7716023.818	-12402611.58	-11140132.24	-16434670.1	-15972075.33	-15968380.84
Mass Flows	kg/sec	3.822631579	3.822631579	3.77	1.880536315	1.880536315	0.384536315	1.889463685	1.01	2.598
HYDROGEN	kg/sec	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0.112069956	0	0	0
WATER	kg/sec	1.768466359	1.768466359	1.768466359	1.768466359	1.768466359	0.272466359	0	1.01	2.598
ALUMINUM	kg/sec	0.052631579	0.052631579	1.67788E-15	0	0	0	0	0	0
AL2O3	kg/sec	1.889463685	1.889463685	1.889463685	0	0	0	1.889463685	0	0
Material										
Stream Name	Units	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W-IN	W-RIC	W-RIN
From		HX2	TURB-HP	SPLITTER	TURB-LP	COND	PUMP	MIXER2	SPLITTER	B5
To		TURB-HP	SPLITTER	TURB-LP	COND	PUMP		REACTOR	MIXER2	MIXER2
Phase		Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase
Temperature	C	480.0464742	118.8616445	118.8616445	62.7338774	25	26.37735531	110.8020082	118.8616445	110
Pressure	bar	40	1	1	0.2	0.2	39.2	1	1	1
Mass Enthalpy	J/kg	-12576041.2	-13250260.9	-13250260.94	-13455166.07	-15972151.06	-15962231.67	-13265649.7	-13250260.94	-13267179.71
Mass Flows	kg/sec	2.598	2.598	2.334	2.334	2.334	2.334	2.77	0.264	1.01
HYDROGEN	kg/sec	0	0	0	0	0	0	5.6035E-11	0	0
WATER	kg/sec	2.598	2.598	2.334	2.334	2.334	2.334	2.77	0.264	1.01
ALUMINUM	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AL2O3	kg/sec	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabella 45: temperatura, pressione, entalpia e stati fisici di tutte le correnti presenti nella configurazione E

6.7 Confronto tra configurazioni

In conclusione, dopo le analisi prestazionali delle singole configurazioni, si propone un confronto finale di tutti i parametri e i risultati esposti precedentemente al fine di individuare il layout più performante.

Segue una prima comparazione tra le potenze elettriche e i rendimenti elettrici, totali e di primo principio.

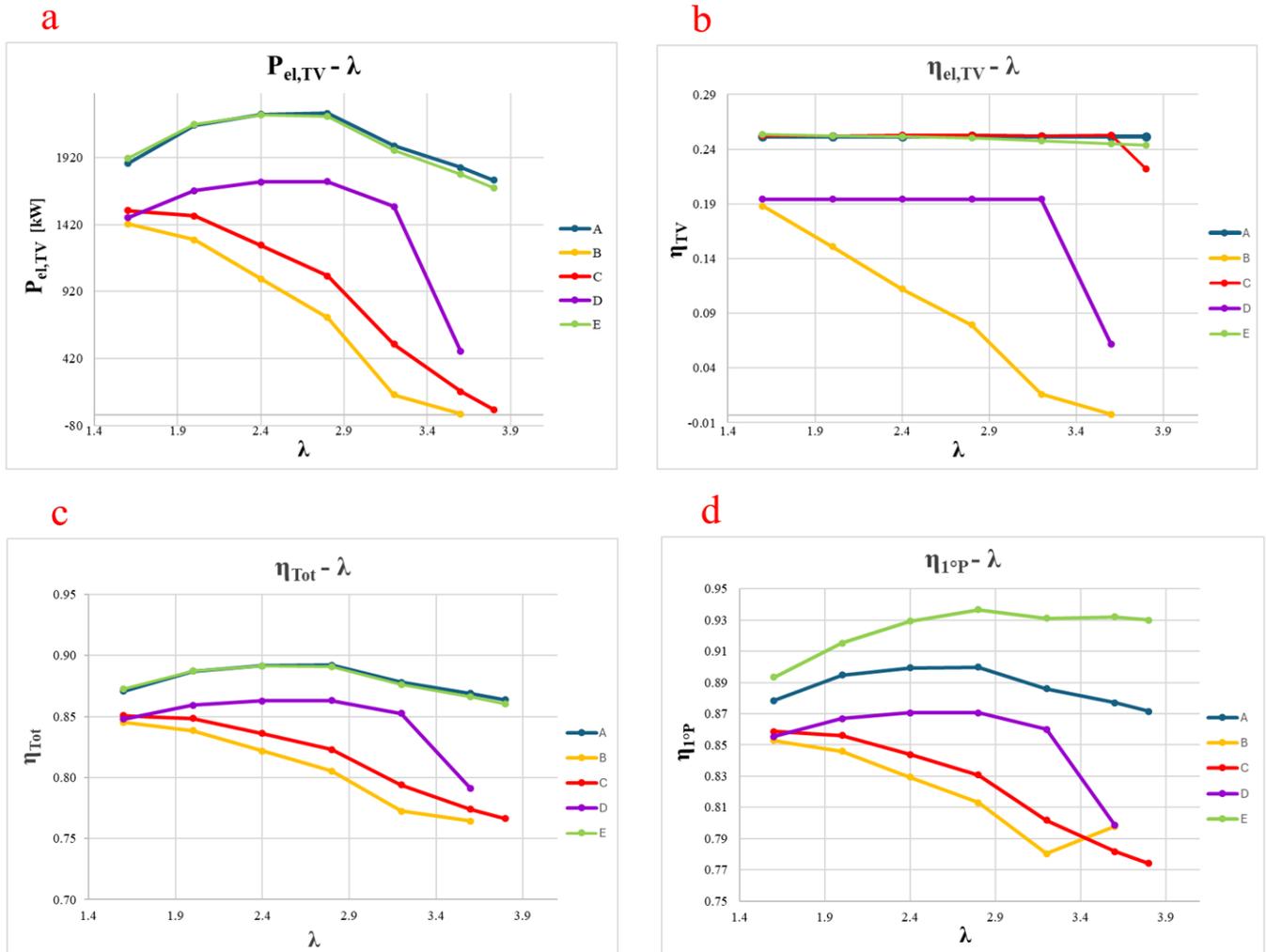


Figura 68: andamenti in funzione di λ di a) potenza elettrica, b) rendimento elettrico, c) rendimento totale e d) rendimento di primo principio delle configurazioni A, B, C, D ed E

Come si vede dai diagrammi in figura, le configurazioni A ed E risultano essere le più efficienti in tutti e quattro gli indici prestazionali, con valori quasi identici per quanto riguarda P_{el} , η_{el} e η_{tot} . In particolare il rendimento elettrico in questi due layout arriva ad essere del 25-26%, che sono valori abbastanza vicini a quelli di un classico ciclo a vapore. Invece, sul rendimento di primo principio (η_{1^op}), E si distacca di diversi punti percentuali arrivando al 94% con $\lambda = 2.8$,

rispetto ad A che non supera mai il 90%. Questo è probabilmente dovuto allo spillamento di vapore intermedio alle due turbine di alta e bassa pressione. Al contrario, la configurazione B risulta sempre essere la meno performante per via dello scambio termico energeticamente controproducente che avviene nello scambiatore *HX4*.

Per quanto riguarda il consumo idrico dei diversi layout, il più basso risulta per la configurazione A con 1.019 kg/s mentre B, C e D comportano l'utilizzo delle stesse portate di acqua. Inoltre, ad eccezione di A, si nota sempre un andamento crescente con l'aumento del λ simulato.

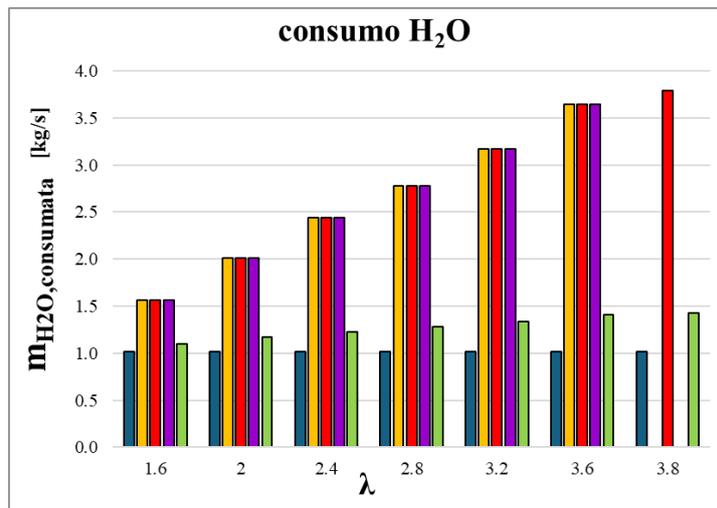


Figura 69: confronto per i diversi λ delle portate di acqua consumate da ciascuna configurazione

Per valutare invece le aree di scambio termico richieste dalle diverse configurazioni conviene prendere in esame due confronti diversi, valutando B sia con che senza lo scambiatore *XH4* in modo da avere una visione complessiva anche senza questa importante inefficienza energetica.

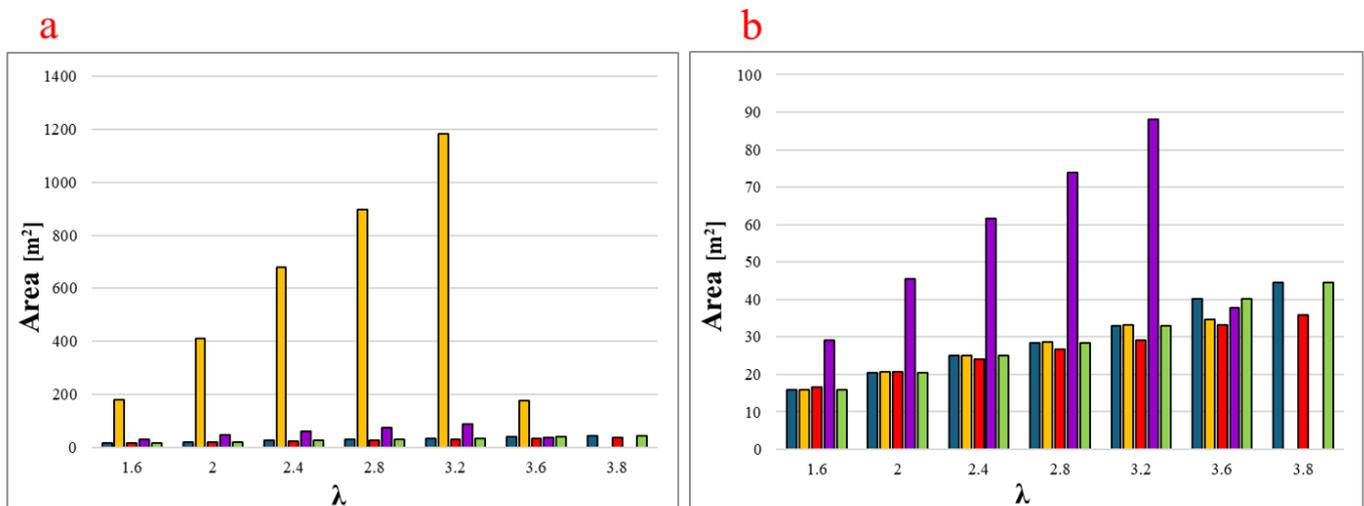


Figura 70: grafici di confronto delle superfici di scambio termico delle configurazioni, considerando B in a) con lo scambiatore *HX4* e in b) senza lo scambiatore *HX4*

Prendendo in considerazione la Figura 70-b in cui non si considera l'*HX4* di B, si può vedere che la configurazione che richiede un'area di scambio più elevata è la D, con il massimo di 88 m² come somma totale di tutti gli scambiatori per $\lambda = 3.2$. Le altre presentano tutti valori molto simili, senza variazioni significative tra l'una e l'altra, nell'intorno di 28 m² per il caso intermedio di $\lambda = 2.8$. Sempre considerando il caso con $\lambda = 2.8$, si porta un grafico di confronto delle potenze termiche scambiate negli scambiatori di tutte le configurazioni.

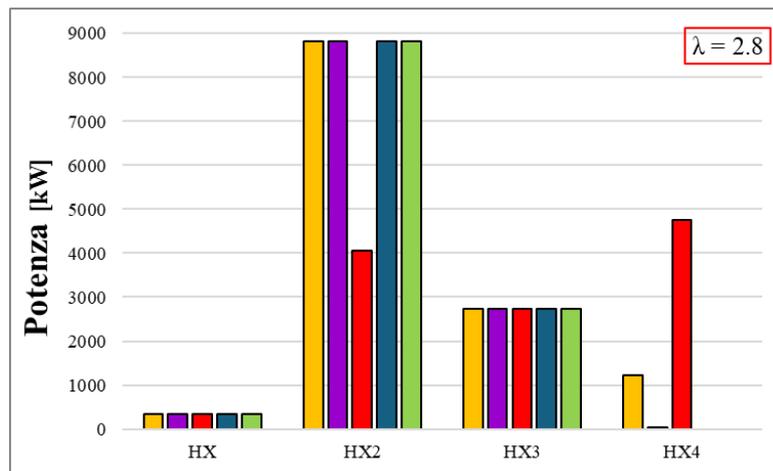


Figura 71: grafici di confronto delle potenze termiche scambiate dagli scambiatori di ogni configurazione nel caso di $\lambda = 2.8$

Infine risulta interessante notare che, in generale, i λ che permettono di avere le maggiori potenze elettriche e i migliori rendimenti sono quelli compresi tra 2.4 e 2.8, in quasi tutte le configurazioni. Oltre a prestazioni migliori, questi valori di eccesso di acqua di reazione consentono di avere delle temperature in camera di combustione realistiche e potenzialmente tollerabili dai materiali costruttivi e in generale dalle tecnologie attualmente esistenti, in un'ottica di realizzazione futura.

7 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state analizzate e simulate termodinamicamente diverse configurazioni di un stesso impianto sperimentale per la produzione di idrogeno e di energia elettrica, basato sulla combustione di alluminio con vapore acqueo. Si è considerato come riferimento lo studio svolto in [23], riproponendo le quattro varianti e esaminate (A, B, C e D) e aggiungendone una ulteriore (E) che sfrutta la doppia compressione con spillamento intermedio. I diversi layout di impianto sono stati quindi creati e simulati sul software commerciale a parametri concentrati Aspen Plus, cercando di riprodurre il più fedelmente possibile quelle esposte nello studio di riferimento, cosa che talvolta ha richiesto modifiche e accorgimenti impiantistici. I dati di input per le simulazioni sul software in parte sono stati presi da [23], [2], [22] e [17] e in parte sono stati di volta in volta ottenuti a tentativi facendo diverse simulazioni.

Ogni configurazione di impianto è stata simulata più volte, considerando diversi valori del rapporto combustibile/comburente λ . Infatti esso ha costituito il parametro di maggior interesse in questo studio, in quanto ogni λ va ad identificare un preciso eccesso di acqua di reazione in camera di combustione e di conseguenza la temperatura dei fumi in uscita, che viene sfruttata nel ciclo a vapore per la produzione elettrica. La simulazione e lo studio parametrico delle diverse configurazioni è stato fatto con lo scopo di confrontarne le prestazioni e valutare la soluzione impiantistica più performante. Come parametri di performance sono stati considerati la potenza elettrica (P_{el}) e il rendimento elettrico (η_{el}), totale (η_{tot}) e di primo principio ($\eta_{1^{\circ}P}$). Anche le superfici di scambio termico richieste dagli scambiatori e l'acqua totale utilizzata sono risultati interessanti in un'ottica non tanto di produzione ma di costi e consumi. Dunque, le principali considerazioni emerse da questa analisi sono state le seguenti:

- L'effetto della variazione del λ non è univoco per tutte le configurazioni. Per B e C l'aumento del λ (e quindi dell'eccesso di acqua in C.C.) è stato peggiorativo di tutte le prestazioni con una crescita anche delle superfici di scambio termico richieste e dell'acqua consumata. Invece per A, D ed E la potenza e i rendimenti crescono fino a raggiungere un massimo per valori di λ compresi tra 2.4 e 2.8, per poi decrescere nei casi successivi. Le superfici di scambio e il consumo idrico di A, D ed E seguono invece il trend delle altre due configurazioni, aumentando con l'incremento del λ ;

- Le configurazioni A ed E risultano essere le più performanti, con valori molto vicini di potenze elettriche (2250 kW e 2230 kW per $\lambda = 2.8$) e rendimenti elettrici (26% e 25.3 %) e totali (89%);
- La configurazione E è la migliore dal punto di vista del rendimento di primo principio, con un massimo del 94% raggiunto per $\lambda = 2.8$;
- La configurazione B rappresenta la soluzione con le prestazioni peggiori. Ciò è tuttavia dovuto ad una modifica impiantistica rispetto al modello proposto in [23] che va a costituire un'inefficienza energetica piuttosto penalizzante;
- Anche le superfici di scambio per A ed E sono molto simili, con valori totali intorno ai 27 m² per $\lambda = 2.8$;
- Il consumo idrico delle configurazioni risulta il medesimo per B, C e D pari a 2.8 kg/s per $\lambda = 2.8$;
- La configurazione A presenta il minor consumo di acqua, uguale a 1.019 per tutti i λ simulati.

Emerge chiaramente che le varianti A ed E costituiscono le configurazioni migliori e più promettenti, con rendimenti elettrici molto vicini a quelli dei tradizionali gruppi a vapore. Gli sviluppi futuri si concentreranno infatti sull'ottimizzazione di questi impianti e potrebbero comprendere l'effetto della variazione della portata di alluminio in camera di combustione (posta sempre unitaria in questo studio), e la produzione di idrogeno. Infatti questi sistemi hanno il potenziale per costituire un'ottima alternativa sostenibile per la produzione di H₂ rispetto alle tecnologie già esistenti, dal momento che è possibile utilizzare scarti industriali e realizzare una reazione chimica ad emissioni zero. Tuttavia, affinché questi sistemi possano arrivare ad un'applicazione industriale, è ancora necessaria una comprensione totale del processo di reazione Al-H₂O e della sua cinetica, in modo da progettare efficacemente il componente più critico dell'impianto: il reattore.

Bibliografia

- [1] Malinauskaite J, Jouhara H, Ahmad L, Milani M, Montorsi L, Venturelli M. Energy efficiency in industry: EU and national policies in Italy and the UK, Energy 172 (2019)
- [2] Franzoni F, Mercati S, Milani M, Montorsi L. Operating maps of a combined hydrogen production and power generation system based on aluminum combustion with water (2010)
- [3] Holladay J.D, Hu J, King D.L, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies (2008)
- [4] Pini M, Breglia G, Venturelli M, Montorsi L, Milani M, Neri P, Ferrari A.M. Life cycle assessment of an innovative cogeneration system based on the aluminum combustion with water (2020)
- [5] Bergthorson J.M, Goroshin S, Soo M.J, Julien P, Palecka J, Frost D.L, Jarvis D.J. Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power (2015)
- [6] Ababneh H, Hameed B.H. Electrofuels as emerging new green alternative fuel: A review of recent literature (2022)
- [7] Bergthorson J.M. Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power (2018)
- [8] Liu T, Panahi A. Metal Fuels as Alternative Sources of Energy for Zero Carbon Emission (2021)
- [9] Shkolnikov E.I, Zhuk A.Z, Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview (2011)
- [10] Brough D, Jouhara H. The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery (2019)
- [11] Barelli L, Baumann M, Bidini G, Ottaviano P.A, Schneider R.V, Passerini S, Trombetti L. Reactive Metals as Energy Storage and Carrier Media: Use of Aluminum for Power Generation in Fuel Cell-Based Power Plants (2020)
- [12] Kaur P, Verma G. A critical assessment of aluminum-water reaction for on-site hydrogen-powered applications (2024)
- [13] Xiao F, Yang R, Liu Z. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review (2021)

- [14] Irankhah A, Mohsen S, Fattahi S, Salem M. Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction (2018)
- [15] Musicco N, Gelfi M, Iora P, Venturelli M, Artioli N, Montorsi L, Milani M. A review of hydrogen generation methods via aluminum-water reactions (2025)
- [16] Godart P, Fischman J, Seto K, Hart D. Hydrogen production from aluminum-water reactions subject to varied pressures and temperatures (2019)
- [17] Franzoni F, Milani M, Montorsi L, Golovitchev V. A Novel Concept for Combined Hydrogen Production and Power Generation (2009)
- [18] Franzoni F, Milani M, Montorsi L, Golovitchev V. Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept (2009)
- [19] Barelli L, Trombetti L, Di Michele A, Gammaitoni L, Asenbauer J, Passerini S. Aluminum Steam Oxidation in the Framework of Long-Term Energy Storage: Experimental Analysis of the Reaction Parameters Effect on Metal Conversion Rate (2022)
- [20] Franzoni F, Milani M, Montorsi L. Cogeneration system based on the combustion of a metallic fuel. Extended to European patent. *PCT/EP2009/062334*, (Sept. 2009) Italia, Settembre 2008. Italian patent MO2008A000249
- [21] Mercati S, Milani M, Montorsi L, Paltrinieri F. Design of the steam generator in an energy conversion system based on the aluminium combustion with water (2012)
- [22] Tesi Stefani M. “Sviluppo di un apparato sperimentale per lo studio della combustione dei metalli in acqua”, ingegneria gestionale presso l’Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (2012)
- [23] Mercati S, Milani M, Montorsi L, Paltrinieri F. Optimization of the working cycle for a hydrogen production and power generation plant based on aluminum combustion with water (2013)
- [24] Tesi Panero C, “Aluminium redox cycles: modeling and preliminary experimental assessment of an innovative process for energy storage”, Energy and Nuclear Engineering, Politecnico di Torino (2023)