



## Risultati sperimentali relativi alla stabilità termica del $TiCl_4$ , scelta dei materiali, approfondimento tecnico-economico

E. Macchi, D. Bonalumi, C. Invernizzi, P. Iora

RISULTATI SPERIMENTALI RELATIVI ALLA STABILITÀ TERMICA DEL TICL4, SCELTA DEI MATERIALI,  
APPROFONDIMENTO TECNICO-ECONOMICO

E. Macchi\*, D. Bonalumi\* (Politecnico Di Milano, Dipartimento di Energia Via Lambruschini 4 – 20156 Milano)

C. Invernizzi<sup>§</sup>, P. Iora<sup>§</sup> Autori (Università di Brescia, Dipartimento di Meccanica ed Ingegneria Industriale, Via  
Branze 38 – 25123 Brescia)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico  
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA  
Piano Annuale di Realizzazione 2013  
Area:  
Progetto:  
Obiettivo:  
Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-Politecnico di Milano  
Responsabile scientifico ENEA: Roberta Roberto  
Responsabile scientifico Politecnico di Milano: Ennio Macchi

Gli autori ringraziano Barbara Rivolta del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano per l'importantissimo contributo per le  
analisi metallurgiche.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 ANALISI SPERIMENTALE DELLA STABILITÀ TERMICA E CHIMICA DEL $TiCl_4$ .....	6
2.1.1 <i>Alcune proprietà del tetracloruro di titanio</i> .....	7
2.1.2 <i>Stabilità termochimica e ulteriori considerazioni su compatibilità con i materiali</i> .....	8
2.1.3 <i>Le misure di stabilità termochimica</i> .....	9
2.1.4 <i>Descrizione dell'apparato sperimentale</i> .....	12
2.1.5 <i>Strumenti di misura e acquisizione dati</i> .....	12
2.1.6 <i>Procedura di prova della stabilità termochimica</i> .....	14
2.1.7 <i>I risultati delle misure</i> .....	15
2.1.8 <i>Conclusioni preliminari</i> .....	25
2.2 PARTE II.....	26
2.2.1 <i>La nuova serie di misure</i> .....	28
2.2.2 <i>Conclusioni seconda parte sperimentale</i> .....	38
2.3 PARTE III.....	38
2.3.1 <i>Le misure di stabilità termochimica in presenza di provini metallici</i> .....	38
2.3.2 <i>Conclusioni III parte</i> .....	44
2.4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI AL CAPITOLO 2.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
3 SCELTA MATERIALI PER COMPONENTI DELL'IMPIANTO.....	45
4 APPROFONDIMENTO TECNICO ECONOMICO.....	55
COSTI DI INVESTIMENTO.....	73
COSTO DELL'ELETTRICITÀ.....	75
5 CONCLUSIONI.....	77
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	79

## Sommario

In questo documento sono riportate le attività svolte e attivate dal Dipartimento di Energia nell'ambito del progetto di ricerca dal titolo "Verifica del comportamento del  $TiCl_4$  come possibile fluido di lavoro" giunto al secondo anno di indagini.

Le attività di questo secondo anno sono descritte in due rapporti distinti. La prima dal titolo "*Proprietà chimico-fisiche del  $TiCl_4$ , aspetti normativi e autorizzativi, compatibilità dei materiali*" comprende i primi tre punti delle attività concordate, mentre la seconda parte comprende i restanti tre punti ed è intitolato "*Risultati sperimentali relativi alla stabilità termica del  $TiCl_4$ , scelta dei materiali, approfondimento tecnico-economico*".

Le attività previste dall'accordo sono:

1. Aspetti di carattere normativo
2. Individuazione dei materiali idonei
3. Analisi teorica delle proprietà chimico-fisiche del  $TiCl_4$
4. Analisi sperimentale della stabilità termica e chimica del  $TiCl_4$
5. Scelta materiali per componenti dell'impianto
6. Approfondimento tecnico economico

Nel presente rapporto sono descritte le analisi sperimentali della stabilità termica e chimica del  $TiCl_4$  eseguite in collaborazione con l'Università di Brescia, discussi i risultati relativi ai materiali per i componenti dell'impianto. IL rapporto si chiude con un approfondimento tecnico economico.

La stabilità termochimica del fluido è indagata portando il campione di fluido in apposito contenitore (scelto in acciaio AISI 316L) a temperature crescenti in un forno a muffola, e mantenendolo a temperatura costante per un numero prestabilito di ore.

Il  $TiCl_4$  contenuto in acciaio AISI 316L si presenta come fluido molto stabile fino alle massime temperature esaminate ( $550^\circ C$ ). Il materiale adottato per le tenute dell'impianto sperimentale è il PTFE.

Una seconda analisi ha messo in evidenza la compatibilità del  $TiCl_4$  con acciaio P91, mentre per la lega cupronichel è stata rilevata un'incompatibilità.

Per le parti calde ( $T > 400^\circ C$ ) a contatto con  $TiCl_4$  si è ipotizzato l'impiego dell'acciaio P91, per le parti fredde sia a diretto contatto con il fluido che per quelle non a diretto contatto acciaio al carbonio forgiato di tipologia comune nei specifici campi di impiego.

In particolare lo scambiatore di calore primario (con sali fusi) in acciaio P91.

Per la turbina:

- palettatura in acciaio P91
- cassa turbina in acciaio P91
- albero in acciaio al carbonio forgiato
- rotore in acciaio al carbonio forgiato

Recuperatore termico a valle della turbina e a monte dello scambiatore primario in acciaio al carbonio. Pompa di alimento in acciaio forgiato con tenute meccaniche lubrificate con olio compatibile. Tubazioni nelle parti calde con acciaio P91, tubazioni fredde con acciaio al carbonio.

Sono state valutate le prestazioni e i costi di un impianto di potenza di 1 MW<sub>e</sub>. Per il sistema di condensazione sono state indagate due configurazioni: con e senza circuito a olio, approfondendo come questo circuito intermedio influisca sulle prestazioni di impianto e sui costi. I costi degli scambiatori sono stati calcolati con l'ausilio del software *Aspen Exchanger Design and Rating*. Il costo della turbina è stato calcolato usando correlazioni sviluppate *in-house*, mentre il *Balance of plant* è stato determinato con metodologia disponibile in letteratura.

## 1 Introduzione

Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato in data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Le attività riportate in questo rapporto si riferiscono al Piano Annuale di Realizzazione 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente", tematica di ricerca "Studi e sperimentazioni sui potenziali sviluppi delle energie rinnovabili – Energia elettrica da biomasse", progetto B.1.1 "Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili", obiettivo c "Sviluppo di sistemi di produzione dell'energia elettrica e riduzione dell'impatto ambientale"; nello specifico, si riferisce al sub-obiettivo c.2 "Verifica del comportamento del  $TiCl_4$  come possibile fluido di lavoro".

Tra gli aspetti innovativi della presente linea di ricerca vi è l'ipotesi di utilizzare i motori a ciclo Rankine a temperature nettamente superiori (e quindi a superiori rendimenti di conversione) rispetto alle applicazioni in cui è attualmente affermata la competitività tecnico-economica dei motori a ciclo Rankine con fluidi organici ORC.

I risultati ottenuti nella precedente annualità hanno evidenziato l'interesse ad approfondire le potenzialità dell'impiego – mai proposto in precedenza - del tetracloruro di titanio ( $TiCl_4$ ) quale fluido di lavoro per motori a ciclo Rankine alimentati da fluidi termovettori ad alta temperatura (miscele di sali fusi).

I cicli Rankine basati sull'uso del  $TiCl_4$  individuati sono caratterizzati da rendimenti di conversione e potenzialità maggiori rispetto ai cicli ORC attualmente in commercio. Tuttavia il  $TiCl_4$  presenta alcune criticità, in primis l'elevata reattività in presenza di acqua, e, non essendo noti utilizzi in applicazioni di potenza per questo fluido, si rende necessario provvedere a ulteriori indagini, sia teoriche sia sperimentali, al fine di verificare aspetti di tipo chimico-fisico, progettuale e normativo propedeutici alla realizzazione di un impianto reale.

L'attività del presente accordo è finalizzata all'analisi e risoluzione delle principali criticità emerse nel corso della precedente annualità relative all'effettiva applicabilità del  $TiCl_4$  quale fluido di lavoro fino a temperature di 500 °C in motori a ciclo Rankine. Inoltre, si intende procedere alla definizione delle principali caratteristiche progettuali dei componenti di impianto, alla scelta dei materiali e all'approfondimento tecnico ed economico di componenti specifici, quali le tenute dei componenti rotanti e il sistema di condensazione, con e senza doppio circuito a olio. L'attività è completata dall'analisi degli aspetti di carattere normativo, autorizzativo e di sicurezza inerenti la progettazione, la costruzione, la verifica, la messa in esercizio e la gestione di un impianto con unità di cogenerazione a ciclo Rankine operante con  $TiCl_4$ .

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

I risultati e le metodologie delle restanti 3 attività concordate sono descritte nei prossimi paragrafi.

### 2.1 *Analisi sperimentale della stabilità termica e chimica del $TiCl_4$*

Il principale scopo di questa indagine è quello di indagare e caratterizzare la stabilità termica e chimica del  $TiCl_4$  a contatto con potenziali materiali impiegabili alla costruzione di un impianto a ciclo Rankine con fluido di lavoro tetracloruro di titanio.

Dalle esperienze maturate negli anni dal gruppo di ricerca con fluidi di origine organica la primaria criticità da indagare è la stabilità termica a temperature superiori al normale impiego di fluidi organici per i quali è nota una decomposizione.

Per la scelta dei materiali si è appreso da letteratura che a bassa temperatura anche acciai al carbonio sono compatibili con il tetracloruro di titanio. Per le alte temperature l'acciaio AISI 316 L è un ottimo candidato per la costruzione di un impianto di potenza a ciclo Rankine operante con  $TiCl_4$ , il principale difetto di questo acciaio è il costo molto elevato. Un ulteriore scopo di questa attività di ricerca è quello di sottoporre a test materiali meno costosi, ma comunque compatibili con l'applicazione in oggetto.

### 2.1.1 Alcune proprietà del tetracloruro di titanio

Il tetracloruro di titanio, con formula chimica  $TiCl_4$ , appartiene alla famiglia degli alogenuri (o alidi). Il suo numero CAS è 7550-45-0. A temperatura ambiente, allo stato puro, è un liquido trasparente e incolore. Reagisce violentemente con acqua generando calore e fumi corrosivi contenenti acido cloridrico, secondo la reazione:



Al contatto con aria umida emette acido cloridrico, in presenza di acqua corrode molti metalli. Gli alogenuri sono stati considerati quali potenziali buoni fluidi di lavoro in tubi di calore, nell'intervallo di temperatura da 200 a 400 °C, [1] [2] [3] [4], e come possibili fluidi di lavoro in cicli Rankine in [5]. Il tetracloruro di titanio, avendo una elevata massa molare e una modesta complessità molecolare, sarebbe anche un perfetto fluido di lavoro anche in motori termici con cicli Rankine.

**Tabella 1 Alcune proprietà termodinamiche del tetracloruro di titanio**

temperatura di fusione, $T_F$ (°C)	-24.1
temperatura normale di ebollizione (°C)	135.85
temperatura critica, $T_{cr}$ (°C)	364.85
pressione critica, $P_{cr}$ (bar)	46.6095
parametro di complessità molecolare, $\sigma^a$	1.991
temperatura di evaporazione a 5 kPa (°C)	53.18
fattore acentrico, $\omega$	0.283732
peso molecolare	189.6908

<sup>a</sup> $\sigma$  definito in accordo con la equazione ((2))

La complessità molecolare può essere quantificata mediante il parametro  $\sigma$  definito come (si veda, [6] Sec 2.5))

$$\sigma = \frac{T_{cr}}{R} \left[ \frac{dS_{SV}}{dT} \right]_{T_r=0.7} \quad (2)$$

Se la complessità molecolare, primariamente correlata al calore specifico a pressione costante nelle condizioni di gas perfetto, è elevata: (i) il fluido, durante un'espansione isentropica (fissato un rapporto di espansione) si raffredda poco; (ii) la curva limite superiore risulta, in un piano termodinamico T-S, eccessivamente inclinata verso destra. Entrambe le caratteristiche risultano penalizzanti in un ciclo Rankine motore, obbligando l'introduzione di un imponente scambiatore recuperativo.

Se la massa molare aumenta, per contro (fissato il rapporto di espansione), si riduce il salto di entalpia (lavoro specifico). Con benefici sul dimensionamento della turbina.

La curva di tensione di vapore è in Figura 1. I valori misurati recuperati nella letteratura scientifica sono quelli di [7] e quelli disponibili in [8]. I valori calcolati per il presente lavoro sono il risultato di calcoli eseguiti con il programma Aspen Plus e l'equazione di stato di Peng-Robinson, [9].

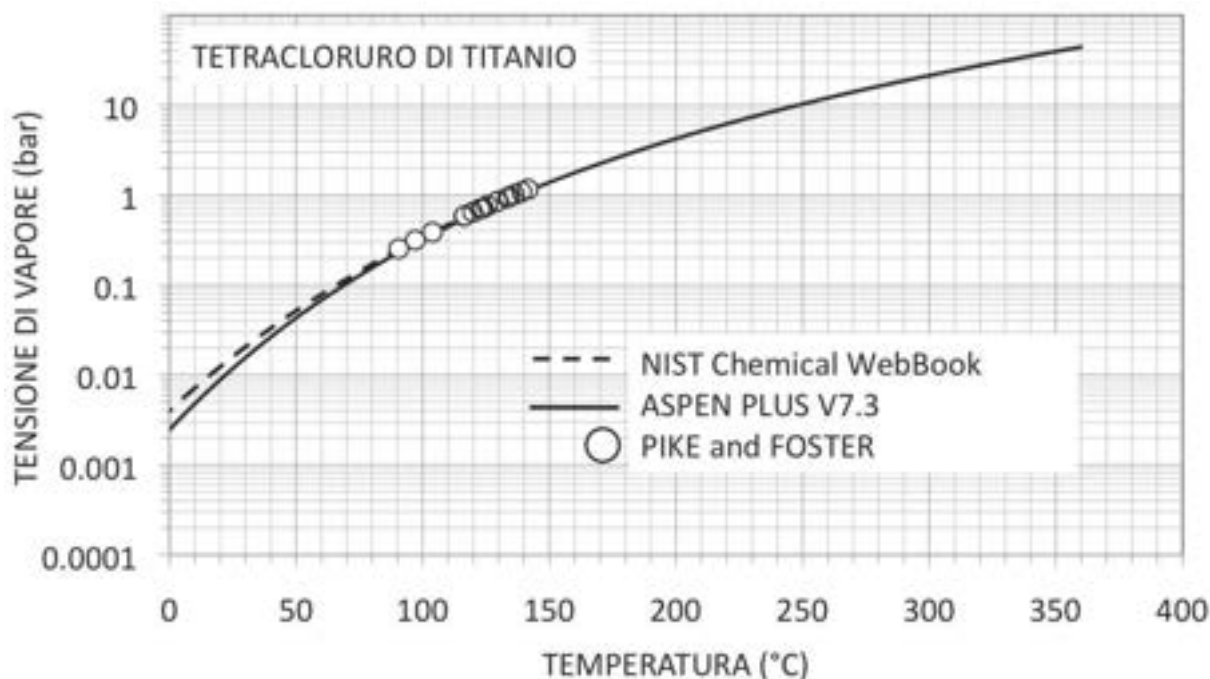


Figura 1 Curva della tensione di vapore per tetracloruro di titanio con dati dalla letteratura scientifica e valori calcolati

### 2.1.2 Stabilità termochimica e ulteriori considerazioni su compatibilità con i materiali

Informazioni sulla stabilità e la compatibilità del tetracloruro di titanio con i metalli non sono abbondanti. In [4] l'autore passa in rassegna risultati sperimentali di estese indagini fatte impiegando tetracloruro di titanio in tubi di calore a differenti temperature e con differenti materiali. Con Al 6061<sup>1</sup>, dopo 2500 ore a 165 °C si sono verificati intensi fenomeni di corrosione; in A-178 Steel<sup>2</sup> il fluido, dopo 28540 ore a 150 °C, si è mostrato stabile (in accordo con i parametri di buon funzionamento per tubi di calore). Buoni risultati anche con CP2-Ti<sup>3</sup> per 4019 ore a 227 °C. Buono il comportamento anche con le tre super-leghe Hastelloy B-3<sup>4</sup> (Ni-Mo), Hastelloy C-2000 (Ni-Cr-Mo) e Hastelloy C-22 (Ni-Cr-Mo-W) a 300 °C dopo 3000 ore. Nel lavoro di Davarkond e Olminsky [3] ancora relativo a tubi di calore, con temperature di funzionamento fra 127 e 427 °C con TiCl<sub>4</sub>, sono ritenuti materiali compatibili il Titanio, il Monel e la lega Nb-1%Zr.

<sup>1</sup> Lega di alluminio con magnesio e silicio. E' una delle più diffuse leghe di alluminio per scopi generali.

<sup>2</sup> Specificazione standard di acciaio al carbonio e acciaio al carbonio-manganese per tubi bollitori e tubi surriscaldatori.

<sup>3</sup> Titanio puro (Commercially Pure Titanium). Il titanio CP è classificato in gradi da 1 a 4, a seconda della sua resistenza allo snervamento. Il titanio CP2 ha un carico minimo allo snervamento di 275 MPa, e ottima resistenza alla corrosione.

<sup>4</sup> Le leghe della serie Hastelloy sono materiali particolarmente resistenti alla corrosione

Per quanto riguarda le usuali applicazioni industriali, un documento di riferimento per chi opera con il tetracloruro di titanio è il “*Safety advice for storage and handling of anhydrous titanium tetrachloride*” pubblicato dal TiCl<sub>4</sub> Subcommittee of TDMA (Titanium Dioxide Manufacturers Association), [10].

Nel Capitolo 1 “Storage installations”, per le tubazioni di movimentazione (carico/scarico) si fa riferimento alla norma ASME B31.3 nella quale sono fissate temperature massime di esercizio di diversi materiali in funzione della pressione. Per le condotte il materiale indicato è l'acciaio al carbonio (carbon steel). La tolleranza da adottare per corrosione è di 2 mm. Nel caso in cui sia necessario usare tubi flessibili devono essere in PTFE rinforzato di tipo antistatico. Per le valvole il documento menziona acciaio al carbonio per il corpo, per la sfera e lo stelo si riferisce all'acciaio inossidabile (*stainless steel*) mentre per le sedi e le tenute il documento propone PTFE. Quest'ultimo proposto anche nel lavoro sperimentale di Tolley et al. [11] per la movimentazione del fluido.

In [12] il TiCl<sub>4</sub>, a 25 °C, è dichiarato compatibile con i più usuali acciai, compreso acciaio al carbonio; con titanio e Inconel CY-40<sup>5</sup>, sino a 125 °C.

In [13] il tetracloruro di titanio viene dichiarato incompatibile con alluminio e utilizzabile con acciaio inossidabile, ma non sono indicate temperature.

In [14] il titanio tetracloruro è dichiarato “moderatamente” adatto ad un impiego con acciaio inossidabile 316 e con Hastelloy C e compatibile con titanio. Non sono però indicate temperature di riferimento.

In un brevetto di McCormick et al. della Titanium Metals Corporation of America (TIMET) del 1967, [15] è proposto un reattore in mattoni refrattari rivestiti internamente di silice vetrosa (*vitreous silica*) che potrebbe sostituire l'acciaio (*steel*).

Nel report sulla disponibilità del Titanio del 1983, [16] il processo adottato da TIMET è descritto con l'introduzione del TiCl<sub>4</sub> in un reattore di acciaio dolce (*mild-steel*).

Alcune innovazioni al processo Kroll per la produzione di Titanio metallico sono descritte nel 1993 da Subramanyam [17] e la reazione del TiCl<sub>4</sub> liquido con Mg liquido avviene in reattori di acciaio inossidabile, in ambiente isolato con gas inerte, a una temperatura minima di 712 °C e massima di 1000 °C con intervallo ottimale 850 - 950 °C.

Nel documento descrittivo del TiCl<sub>4</sub> per applicazioni in campo elettronico (CVD: Chemical Vapor Deposition, ALD: Atomic Layer Deposition, ecc.) di Air Liquide [18] nella sezione “Handling” è specificato che il prodotto è distribuito in acciaio inossidabile UHP (*Ultra High Purity Stainless Steel*) specificando che le tenute compatibili con TiCl<sub>4</sub> sono: PCTFE, PTFE, PVDF, PFA, FEP. Dovrebbero essere evitati il Kalrez (O-ring).

In letteratura si trovano lavori scientifici che analizzano il comportamento e la dissociazione di TiCl<sub>4</sub> a temperature elevate. West et al. [19] propongono un'indagine fino a 3000 K per lo studio della termochimica per la produzione di TiO<sub>2</sub> da TiCl<sub>4</sub>. Nel lavoro di Teysandier e Allendorf [20] per applicazioni CVD le temperature considerate sono nell'intervallo 1000 - 2000 K.

Herzler e Roth [21] hanno misurato la decomposizione del tetracloruro di titanio a una temperatura compresa tra i 1300 e i 1500 K in un intervallo di pressione da 1.3 - 3.7 bar usando acciaio inossidabile (*stainless steel*).

In definitiva, le poche e frammentarie informazioni disponibili in letteratura non chiariscono in modo definitivo quale sia il comportamento del tetracloruro di titanio dal punto di vista della stabilità termica per l'applicazione che qui si vuol considerare.

### 2.1.3 Le misure di stabilità termochimica

La stabilità termochimica del fluido è stata indagata portando il campione di fluido nel contenitore E-1 (v. la Figura 2 e Figura 3) a temperature crescenti, nel forno a muffola F, e mantenendolo a temperatura costante per un numero prestabilito di ore (per esempio, 80 ore).

---

<sup>5</sup> Con la denominazione Inconel si identifica tutta una famiglia di superleghe austenitiche a base di nichel-cromo. Le leghe Inconel trovano tipico impiego per alta temperatura.

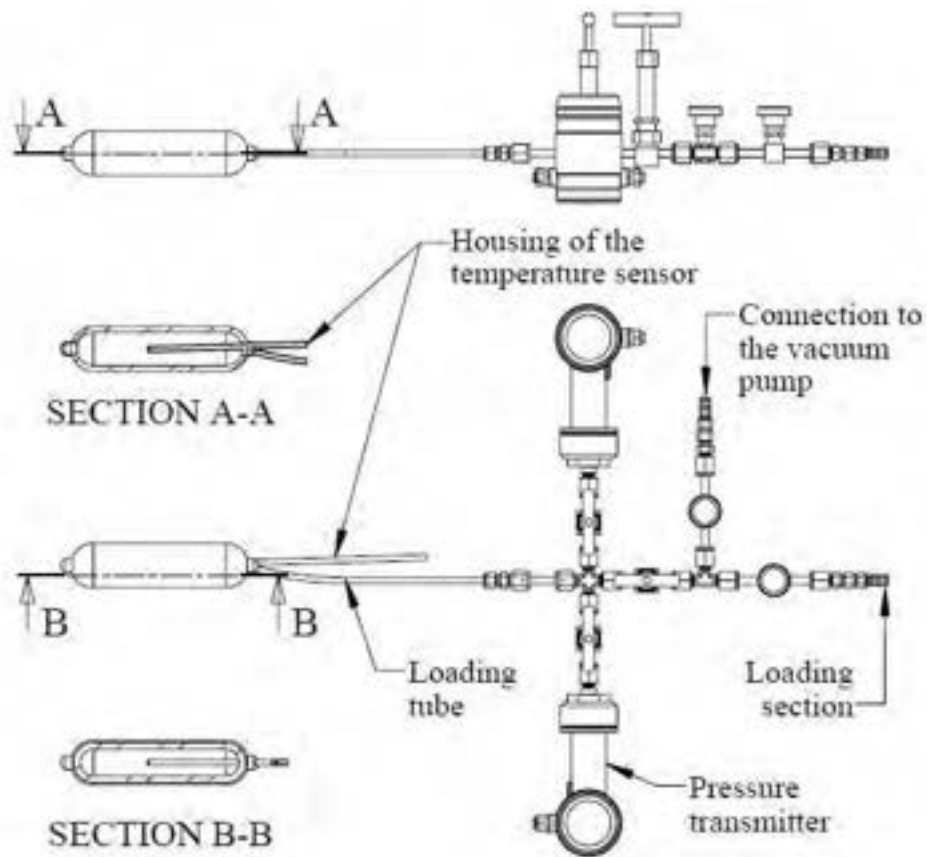
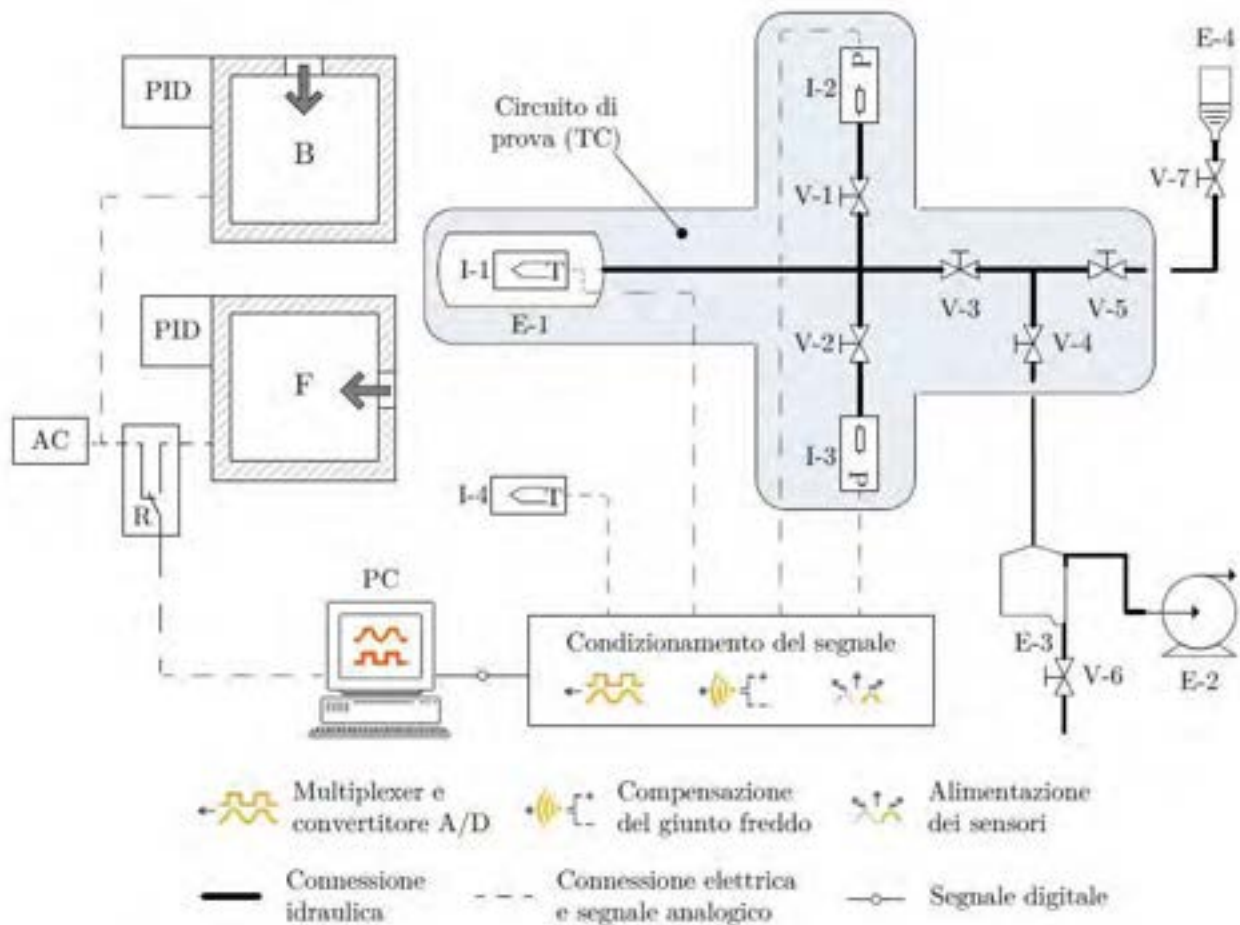


Figura 2 Schema del circuito di prova (TC in Figura 3). Nelle sezioni sono evidenziati il contenitore del fluido campione (E-1 in Figura 3), le connessioni idrauliche e l'alloggiamento del sensore di temperatura.



**Figura 3** Schema concettuale dell'apparato sperimentale: (F) forno a muffola, (B) bagno termostatico, modello Julabo FP 40, (AC) alimentazione da rete elettrica, (R) relè di sicurezza per l'alimentazione del forno, (PID) pannello di controllo della tempera, (PC) personal computer per l'acquisizione dei dati e il sistema di controllo, (E-1) cilindro di prova, (E-2) pompa per il vuoto, (E-3) trappola del vuoto, (E-4) contenitore graduato per fluidi, (V-1, V-2, V-3) valvole di alta pressione, (V-4, V-5) valvole di bassa pressione, (V-6) pinza di Hoffman, (V-7) rubinetto in Pyrex, (I-1) termocoppia per la misura della temperatura del campione, (I-2, I-3) trasmettitori di pressione, (I-4) termocoppia per la misura della temperatura ambiente.

Indici di sicura decomposizione sono:

- un'eventuale variazione della pressione alla temperatura impostata
- un sensibile scostamento della curva della tensione di vapore rispetto ai valori di riferimento per fluido "vergine"

Nelle situazioni più tradizionali, variazioni di pressione in condizioni isoterme superiori allo 0.1-0.2 per cento sono di solito certo indice di decomposizione. In ogni caso, scostamenti dalla tensione di vapore di riferimento, ben visibili alle pressioni sub-atmosferiche, segnalano anche modeste avvenute decomposizioni.

#### 2.1.4 Descrizione dell'apparato sperimentale

Lo schema concettuale dell'apparato sperimentale è riportato in Figura 2, mentre una rappresentazione di dettaglio del circuito di prova (TC) è mostrato in Figura 3.

Il cilindro di prova (E-1) è posto all'interno del bagno termostatico (B) in posizione verticale quando si vuole misurare la tensione di vapore a temperature inferiori alla temperatura dell'ambiente, mentre durante le prove di stress termico e per misure di tensione di vapore superiori alla temperatura dell'ambiente è inserito in posizione orizzontale all'interno del forno a muffola (F).

La temperatura del bagno termostatico (B) è controllata elettronicamente e può essere variata tra -40 °C e 50 °C, con una risoluzione di 0.1 °C ed un grado di stabilità di 0.2 °C, mentre la temperatura del forno (F) può essere impostata tra 50 °C e 1000 °C, con una risoluzione di 1 °C ed un grado di stabilità di circa 2 °C.

L'intero circuito di prova (TC) è realizzato con componenti in acciaio inossidabile, al fine di poter utilizzare l'apparato di misura con un'ampia gamma di fluidi di lavoro.

Il contenitore del fluido campione (E-1) è costituito da un cilindro in acciaio AISI 316L con un volume interno di circa 150 cm<sup>3</sup>, dotato alle estremità di due connessioni NPT. Mentre un'estremità viene chiusa mediante un apposito tappo, avvitato e successivamente saldato al cilindro, la seconda è utilizzata per l'inserimento del condotto di caricamento, che collega il cilindro (E-1) al resto del circuito (TC), e di un tubo cieco che funge da alloggiamento per il sensore di temperatura (I-1). La connessione del condotto di caricamento e del tubo di immersione della termocoppia è effettuata mediante saldatura a TIG.

Il circuito di prova è dotato di due diverse tipologie di valvole: le valvole di blocco dei sensori di pressione e la valvola a valle della sezione di misura (ovvero i dispositivi V1, V2 e V3 nel disegno in Figura 3) sono caratterizzate da un livello di tenuta di 172 bar a 343 °C, mentre le rimanenti valvole, non essendo in contatto con il campione durante le prove di stress termico, presentano un livello di tenuta inferiore, pari a 69 bar a 315 °C. L'utilizzo di valvole di blocco in corrispondenza dei trasmettitori di pressione permette di evitare il danneggiamento degli strumenti nel caso in cui la pressione all'interno del circuito superi il limite massimo di utilizzo del dispositivo di misura. Tutte le connessioni sono dotate di apposite guarnizioni metalliche, tali da garantire un sufficiente livello di tenuta, sia in pressione che in vuoto, in presenza di qualsivoglia tipo di fluido.

#### 2.1.5 Strumenti di misura e acquisizione dati

La sezione di misura è costituita da due trasmettitori di pressione a fondo scala programmabile (da 1 a 10 bar e da 20 a 100 bar), da una termocoppia per la misura della temperatura del fluido campione e da una termocoppia per la misura della temperatura ambiente.

Le caratteristiche tecniche degli strumenti di misura di pressione e temperatura sono riepilogate, rispettivamente nella Tabella 2 e nella Tabella 3, mentre in Figura 4 è riportato lo schema concettuale del sistema di misura ed acquisizione dati.

**Tabella 2 Caratteristiche tecniche degli strumenti di misura delle pressioni**

	PT 1	PT 2
Produttore e modello	Klay 2000-SAN	
Grandezza misurata	pressione assoluta	
Principio di misura	deformazione meccanica piezoresistiva al silicio	
Segnale di uscita	4-20 mA (tecnica di conduzione a 2 fili)	
Connessione di processo	Swagelok VCR	
Materiali a contatto con il misurando	acciaio inossidabile AISI 316	
Campo di temperatura operativo	-20 °C... 130 °C	
Accuratezza	0.1 %FSO	
Fondo scala	1... 10 bar	20... 100 bar
Massima pressione applicabile	30 bar	200 bar

**Tabella 3 Caratteristiche tecniche degli strumenti di misura della temperatura**

	$T_{fluido}$	$T_{amb}$		
Principio di misura	Termocoppia in ossido minerale			
Produttore	Tersid			
Modello	MTS-64323-K-400-5000	TC-T		
Elemento e giunto caldo	doppio isolato	doppio isolato		
Tipo elemento	K (Ni-Cr / Ni-Al)	T (CU / Cu-Ni)		
Cavo	PFA/PFA-24F	PFA/PFA-24-TT		
Materiale della guaina	Inconel 600	Inox		
Diametro della guaina	3.2 mm	3 mm		
Lunghezza del cavo	5 m	5 m		
Connettore	terminali liberi	terminali liberi		
Lunghezza immersione	400 mm	30 mm		
Classe di tolleranza	I	I		
<b>Temperature di impiego e Tolleranza</b>				
Temperature di impiego (°C)	-200... 1270		-200... 390	
Intervallo di temperatura (°C)	-40... 375	375... 1000	-40... 125	125... 350
Tolleranza (°C)	±1.5	±0.004T	±0.5	±0.004T

I trasmettitori di pressione sono dotati di un dispositivo integrato per la misura della temperatura del sensore. Grazie ad un convertitore A/D montato direttamente all'interno dello strumento, il segnale proveniente dal sensore di pressione viene convertito in forma digitale, compensato in base alla lettura della temperatura del sensore, e quindi riconvertito nuovamente in forma analogica secondo lo standard 4 - 20 mA. I segnali provenienti dagli strumenti di misura sono acquisiti mediante campionamento continuo a una frequenza di 1 kHz, convertiti in formato digitale e trasformati nelle rispettive quantità fisiche sulla base delle curve di calibrazione degli strumenti. Il valore medio dei campioni acquisiti è registrato a intervalli di 5 secondi. La procedura di campionamento e registrazione dei dati è effettuata in ambiente di programmazione "LabVIEW".

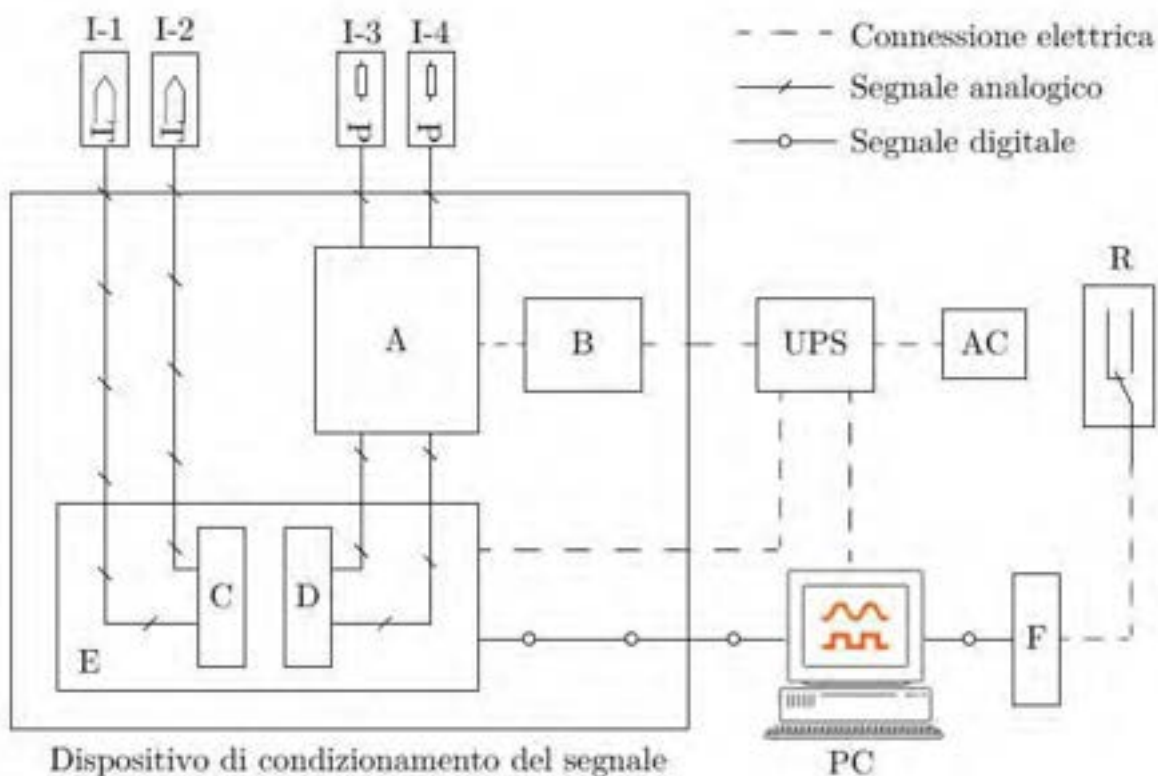


Figura 4 Schema concettuale del sistema di misura ed acquisizione dati: (A) dispositivo di distribuzione dell'alimentazione, (B) generatore di tensione programmabile, (C) dispositivo di acquisizione e conversione A/D del segnale per termocoppie, con compensazione integrata del giunto freddo (NI9211, 14 S/s, 24-Bit), (D) dispositivo di acquisizione e conversione A/D dei segnali in corrente (NI 9203, 200 kS/s, 16-Bit), (E) scheda di campionamento digitale (NI cDAQ-9174), (F) dispositivo per la generazione di segnali analogici (NI USB-6009, 48 kS/s, 14-Bit), (UPS) gruppo di continuità in corrente alternata, (AC) alimentazione da rete elettrica, (PC) personal computer per l'acquisizione dei dati e il sistema di controllo, (I-1) termocoppia per la misura della temperatura del campione, (I-2) termocoppia per la misura della temperatura ambiente, (I-3, I-4) trasmettitori di pressione, (R) relè di sicurezza per l'alimentazione del forno.

### 2.1.6 Procedura di prova della stabilità termochimica

Ogni prova di stabilità termica è normalmente preceduta dalle seguenti operazioni:

Pulizia e preparazione del circuito Per assicurare un'accurata pulizia del sistema, l'intero circuito (Figura 2) viene disassemblato e ogni componente posto in un bagno di acetone per circa 30 minuti. Successivamente, tutti i componenti sono posti in forno a una temperatura di 80 °C per circa 90 minuti e, una volta raffreddati, sottoposti ad un flussaggio con azoto a circa 10 bar.

Per evitare la presenza di eventuali residui di acetone nel cilindro di prova, questo è sottoposto ad aspirazione diretta (ovvero senza la connessione al circuito) tramite la pompa del vuoto. Una volta completata la fase di pulizia, l'intero circuito è riassembleato e tutte le guarnizioni sono sostituite. Infine, completato l'assemblaggio, il circuito è sottoposto a cicli di aspirazione con la pompa del vuoto finché non si raggiunge un livello di vuoto soddisfacente definito da un valore di pressione inferiore all'incertezza di misura del sensore di pressione a minore fondo scala disponibile.

Verifica della tenuta del circuito Per verificare la tenuta del circuito ed evitare che durante le successive prove di stabilità termica si verifichino fuoriuscite di fluido e/o rientri di aria ambiente si effettua: (i) una

prova di tenuta in “vuoto” (qualche millibar) solitamente di durata di almeno 50 ore; (ii) una prova di tenuta in pressione ottenuta caricando il circuito con elio ad elevata pressione (valore massimo 50 bar) e monitorando la pressione almeno, solitamente, per le successive 50 ore. Eventuali difetti di tenuta vengono rilevate dall’analisi dell’andamento della pressione durante le due prove. La prova di tenuta con elio in pressione si è sempre rivelata più significativa della prova di tenuta in “vuoto”.

Calcolo della quantità di fluido campione da introdurre nel circuito La quantità di fluido da caricare nel circuito viene calcolata in modo da ottenere condizioni bifase almeno nell’intervallo di temperatura definito per la valutazione della tensione di vapore di riferimento. In particolare, si opera in modo che: (a) la pressione alla massima temperatura di prova non superi il fondo scala dei trasmettitori di pressione installati; (b) il volume specifico del fluido sia il più possibile prossimo al suo valore critico, compatibilmente con i limiti imposti dalla condizione precedente, in modo tale che il campione si trovi in condizione bifase anche per valori di temperatura prossimi alla temperatura critica.

Si assume inoltre che durante le prove di stress termico, solo una porzione del circuito, ovvero il cilindro ed un breve tratto del tubo di caricamento, siano alla temperatura di prova, mentre la rimanente parte sia a temperatura ambiente. Le numerose analisi effettuate in passato hanno confermato la bontà di tale ipotesi.

Procedura di caricamento Nel caso specifico il campione di  $TiCl_4$  da caricare nel circuito viene prelevato con una siringa in vetro graduato, pesato e quindi immesso nel circuito, attraverso un tubo connesso al condotto di caricamento.

Prima della procedura di caricamento, il circuito è sottoposto ad una rapida aspirazione per generare la necessaria condizione di vuoto.

Successivamente il fluido è sottoposto a degassaggio, al fine di rimuovere eventuali gas disciolti nel campione. La presenza di tali gas, infatti, potrebbe nascondere gli effetti di un eventuale degrado del fluido, tipicamente evidenziato da scostamenti di pressione causati dai gas incondensabili che vengono prodotti durante la decomposizione, misurabili soprattutto a bassi valori di temperatura. A tal fine, il circuito, nel caso specifico, è posto nel bagno termostatico ad una temperatura di circa 25 °C (tensione di vapore circa 0.013 bar) e mantenuto in tale condizione per circa 1 ora, al fine di favorire l’espulsione dei gas eventualmente disciolti nel campione. L’operazione di degassaggio avviene attraverso alcune rapide aspirazioni con la pompa a vuoto. A degassaggio completato, il circuito viene pesato per evidenziare eventuali riduzioni di massa del fluido.

### 2.1.7 I risultati delle misure

12-15 maggio 2014 Dopo le prove di tenuta (il 9 maggio 2014), il primo caricamento del fluido in autoclave (secondo le modalità descritte in 2.1.6) è avvenuto il 12 maggio 2014. Sono stati caricati nel circuito  $44.7 \pm 0.2$  g di tetracloruro di titanio. I risultati delle misure di tensione di vapore sono in Figura 5.

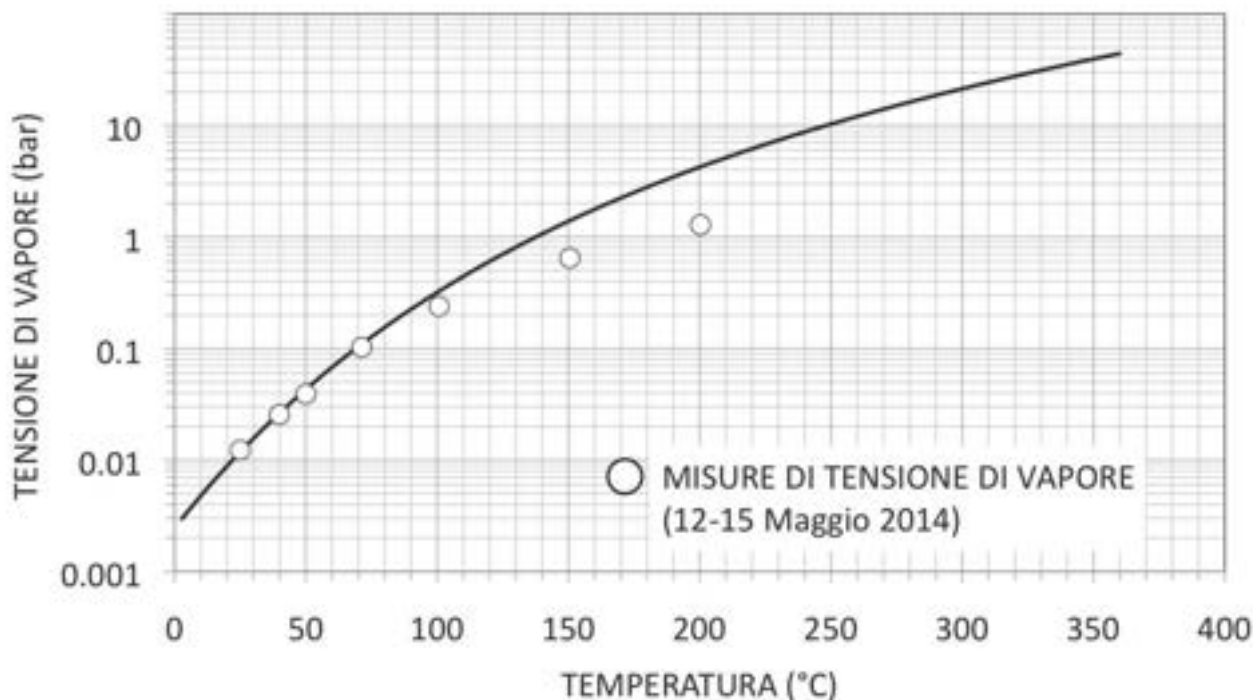
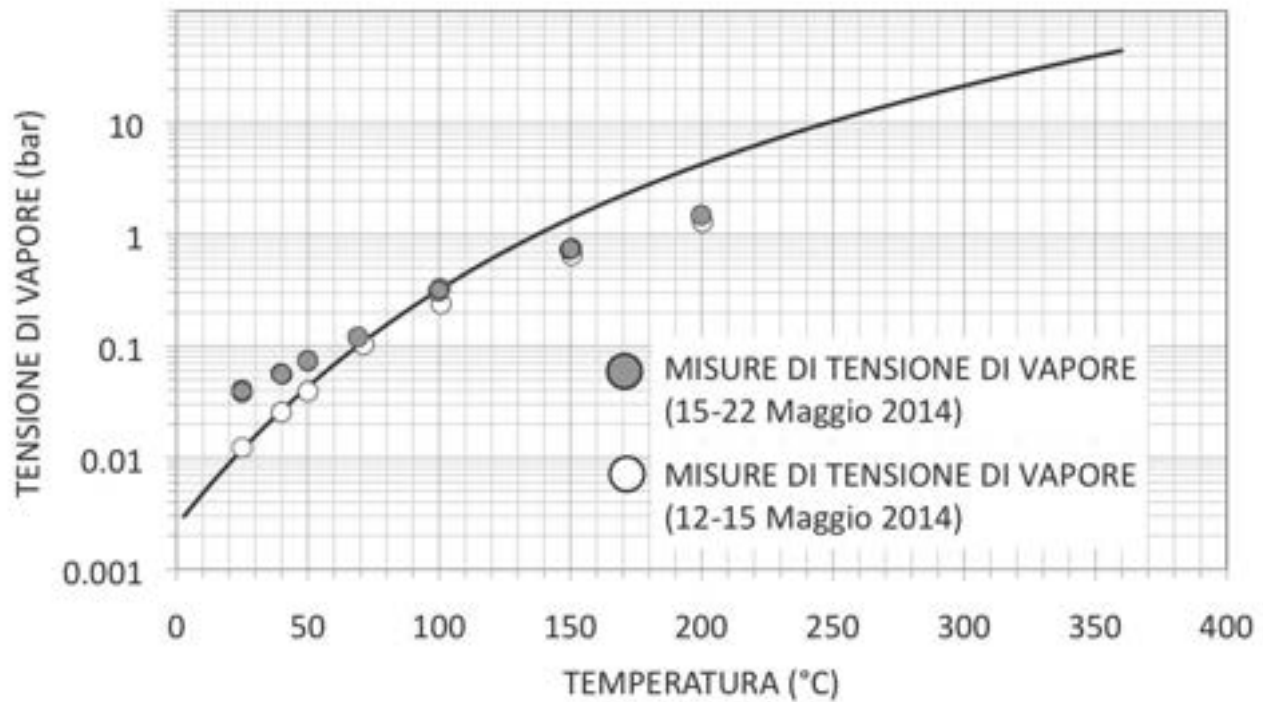


Figura 5 Risultati della prima serie di misure della tensione di vapore

A partire dalla temperatura di 100 °C la pressione misurata è costantemente inferiore al corrispondente valore di tensione di vapore. A 200 °C la pressione misurata è 1.28 bar anziché 4.26 bar. Essendo il sistema a volume costante, il risultato, inaspettato, equivale a una situazione in cui la massa di fluido presente nel cilindro, tutta in fase vapore, sia apparentemente pari a 1 g circa. Il peso conferma però la presenza di  $44.7 \pm 0.2$  g totali, dei quali circa 20 g nel circuito alla temperatura ambiente (in fase liquida durante le misure in forno).

Sembra ragionevole ipotizzare che circa 23 - 24 g di tetracloruro di titanio, per una qualche ragione, siano solidificati. Rimanendo nel cilindro essi non contribuiscono alla tensione di vapore. La prova non è stata interrotta.

15 - 30 maggio 2014 Fra il 15 e il 22 maggio sono state ripetute misure di tensione di vapore variando la temperatura fra 25 e 200 °C. Nell'intervallo 25 - 50 °C con circuito nel criostato; nell'intervallo 100 - 200 °C con circuito in forno. Si veda la Figura 6.



**Figura 6 Seconda serie di misure della tensione di vapore**

A basse pressioni i nuovi valori di tensione di vapore si discostano sensibilmente dalla prima serie di misure: a 200 °C il fluido ha generato prodotti incondensabili il cui effetto è ben visibile per pressioni inferiori a 0.1 bar.

A questo punto, con circuito nel criostato, a bassa temperatura, i gas incondensabili sono stati aspirati e i valori di tensione di vapore di nuovo misurati sono riportati in Figura 7 (terza serie): in accordo con i risultati forniti dalla prima serie di misure.

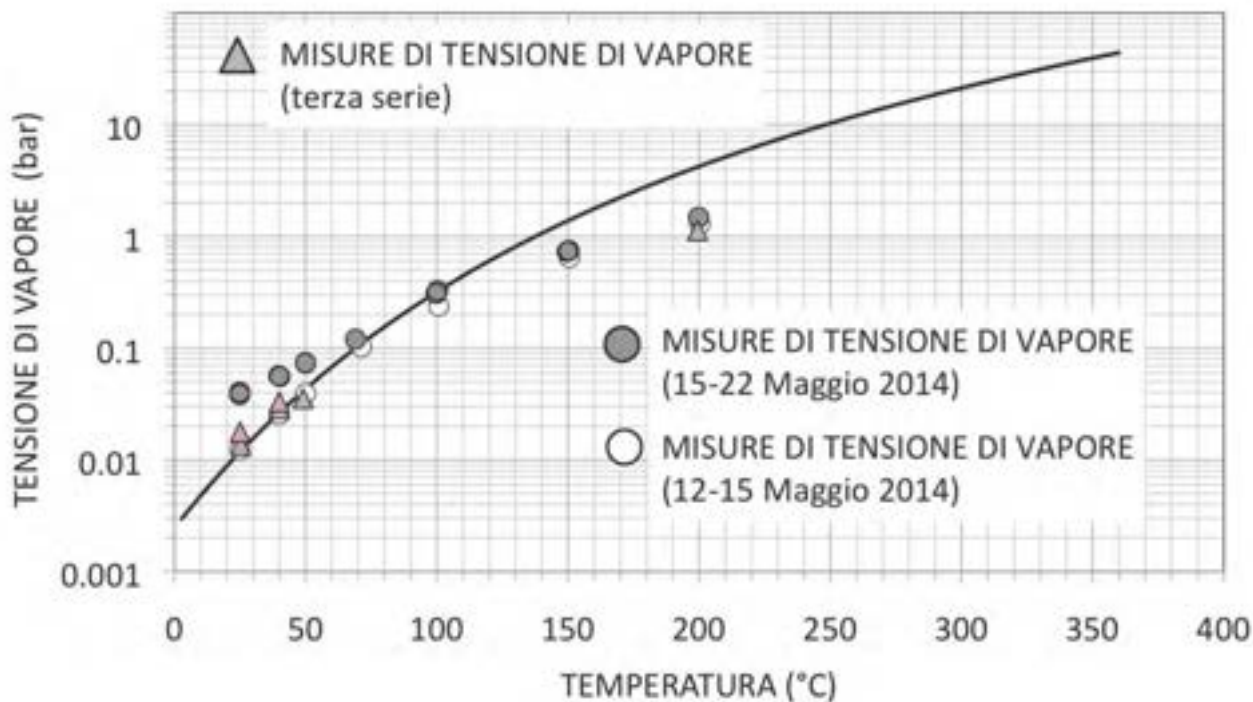
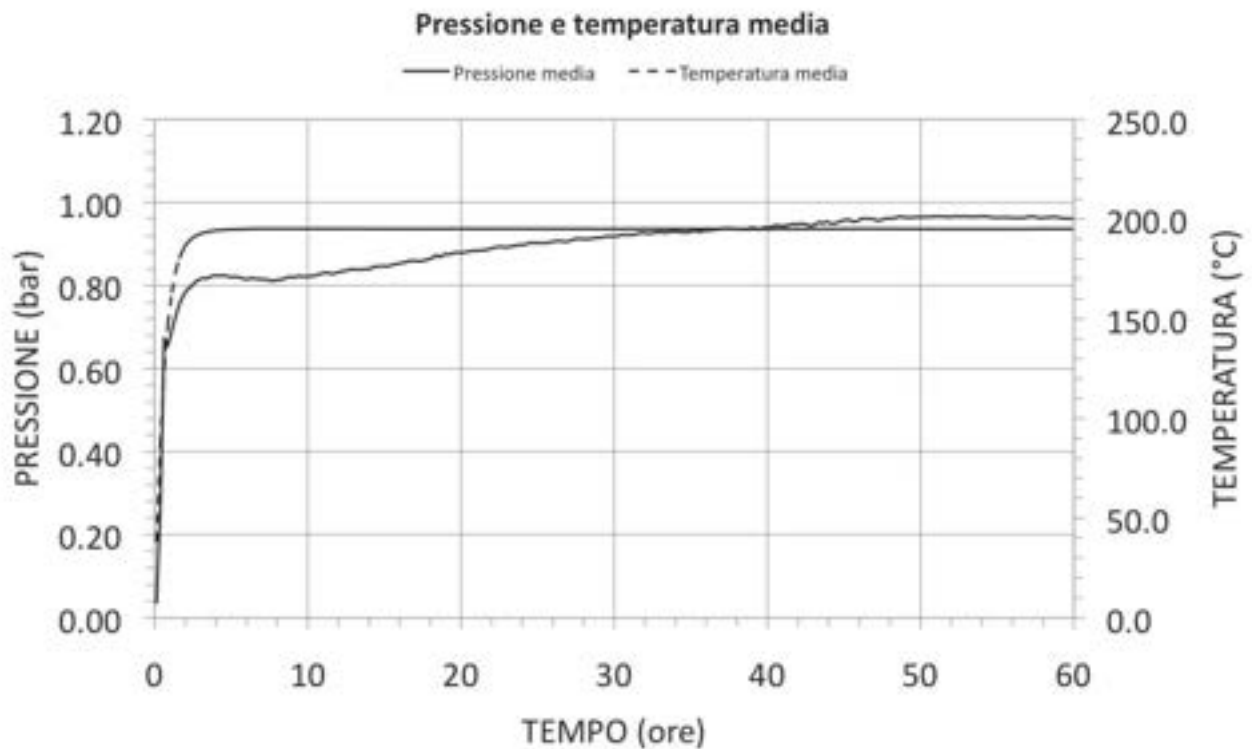


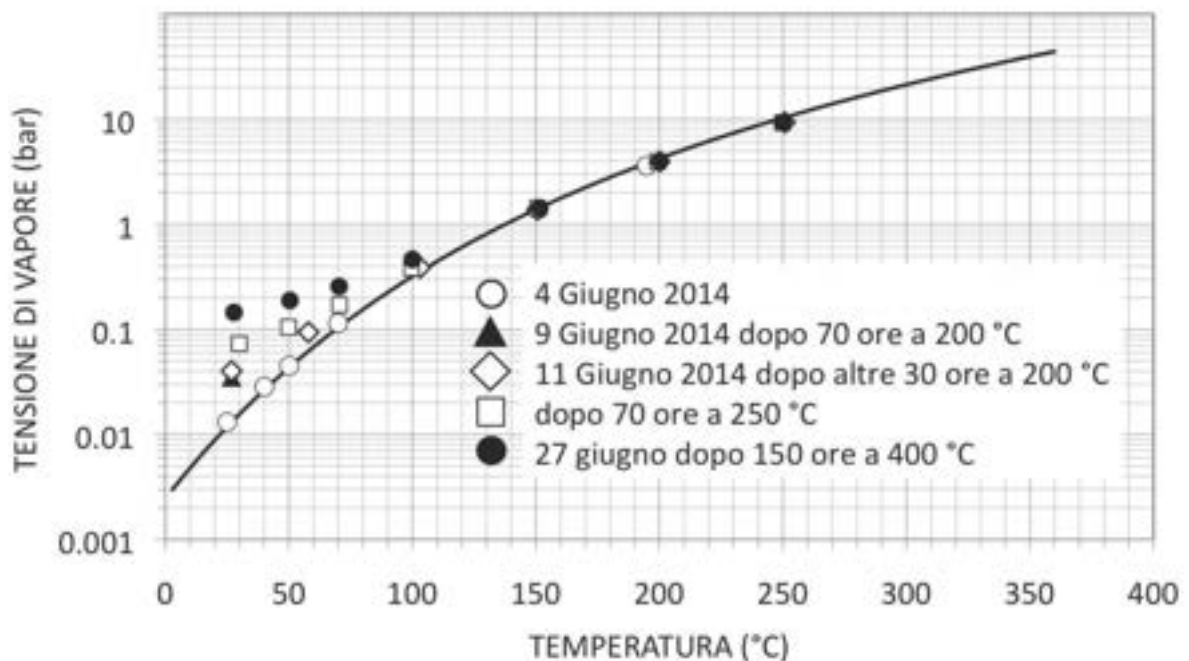
Figura 7 Terza serie di misure della tensione di vapore dopo aspirazione degli incondensabili

Il fluido è stato a questo punto riportato a 200 °C per 60 ore. L'andamento della pressione nel tempo durante le 60 ore di prova è in Figura 8. Dopo circa 10 ore la pressione, a temperatura costante, è progressivamente aumentata passando da circa 0.82 bar a circa 0.96 bar, in 40 ore. Poi, nelle le rimanenti 10 ore sembra si sia stabilizzata.



**Figura 8 Andamento della pressione in 60 ore alla temperatura di 200 °C**

aggiunta supplementare di fluido e misure del 4 - 27 giugno 2014 Il 4 giugno 2014, dopo degassaggio, sono stati aggiunti 25.9 g di fluido che sommati ai precedenti portano la massa totale caricata a  $70.6 \pm 0.2$  g. In Figura 39 sono raccolti i risultati delle varie serie di misure eseguite dal 4 giugno sino ad oggi con circuito nel forno, sempre in posizione orizzontale.



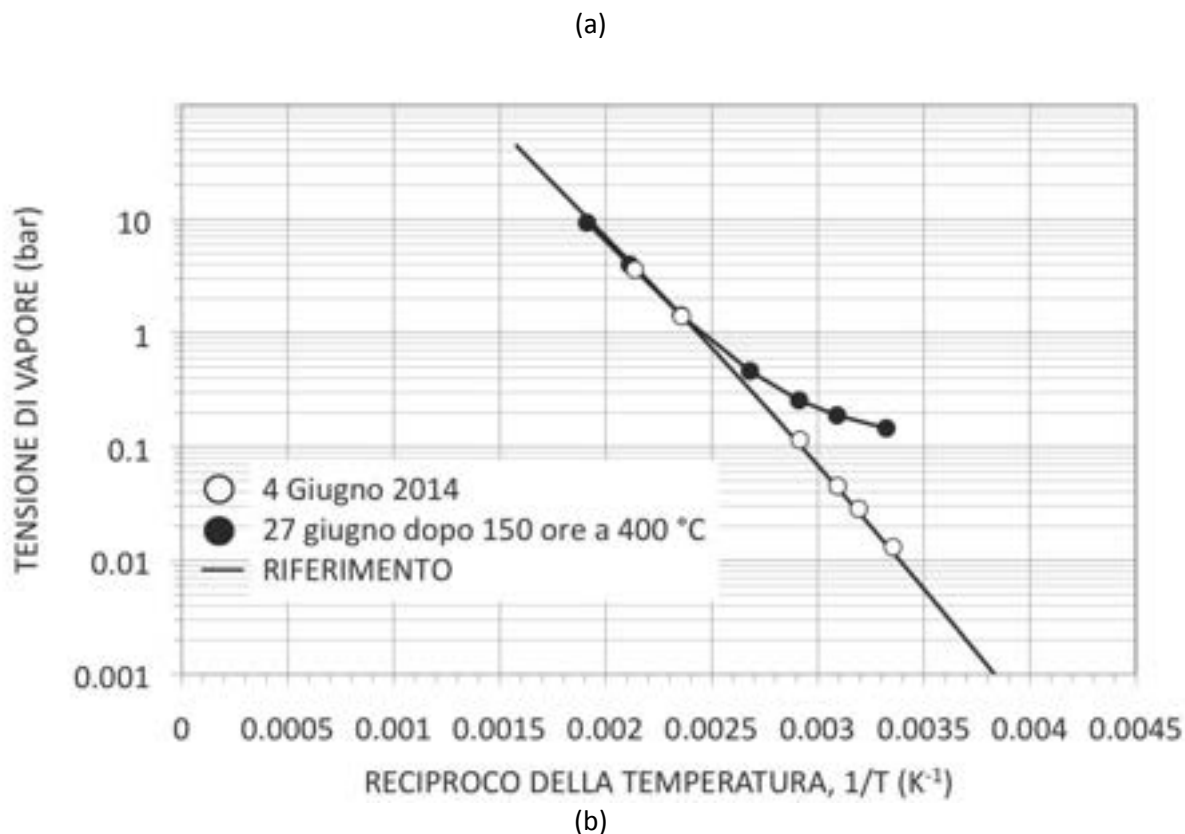


Figura 9 Serie di risultati di tensione di vapore dopo l'aggiunta supplementare di fluido: (a) Tutte le serie di misura; (b) Confronto fra i valori di riferimento e due serie di misura

**4 giugno 2014** Tensione di vapore dalla temperatura dell'ambiente sino a 200 °C. La curva della tensione di vapore di riferimento è ben descritta.

**Fluido a 200 °C** Per 70 ore il fluido è rimasto a 200 °C. L'andamento della pressione durante le 70 ore è in Figura 10(a).

**9 giugno 2014** Tensione di vapore alla temperatura dell'ambiente: 0.035 bar a circa 27 °C (contro circa 0.014 bar del riferimento).

**Fluido a 200 °C** Per altre 30 ore il fluido è stato riportato a 200 °C. L'andamento della pressione è in Figura 10(b).

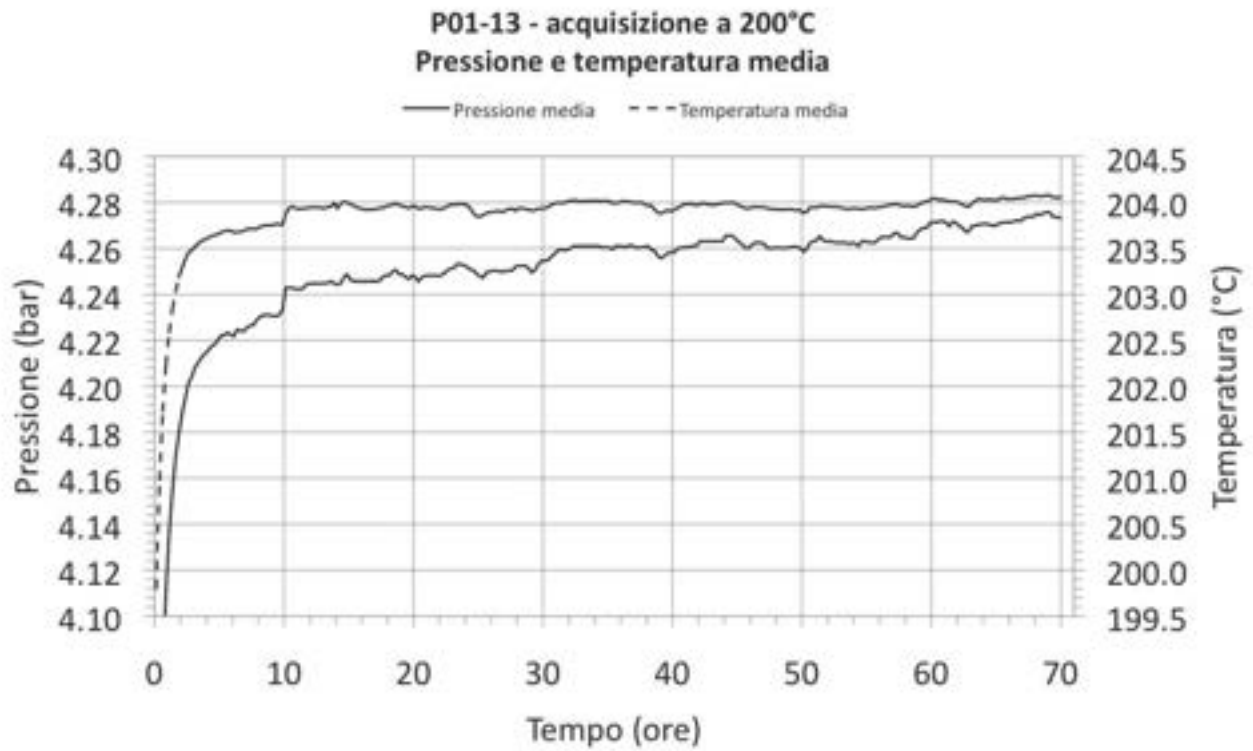
**11 giugno 2014** Misure di tensione di vapore dalla temperatura dell'ambiente sino a 250 °C.

**Fluido a 250 °C** Per 70 ore il fluido è rimasto a 250 °C. La variazione della pressione nel tempo è in Figura 11.

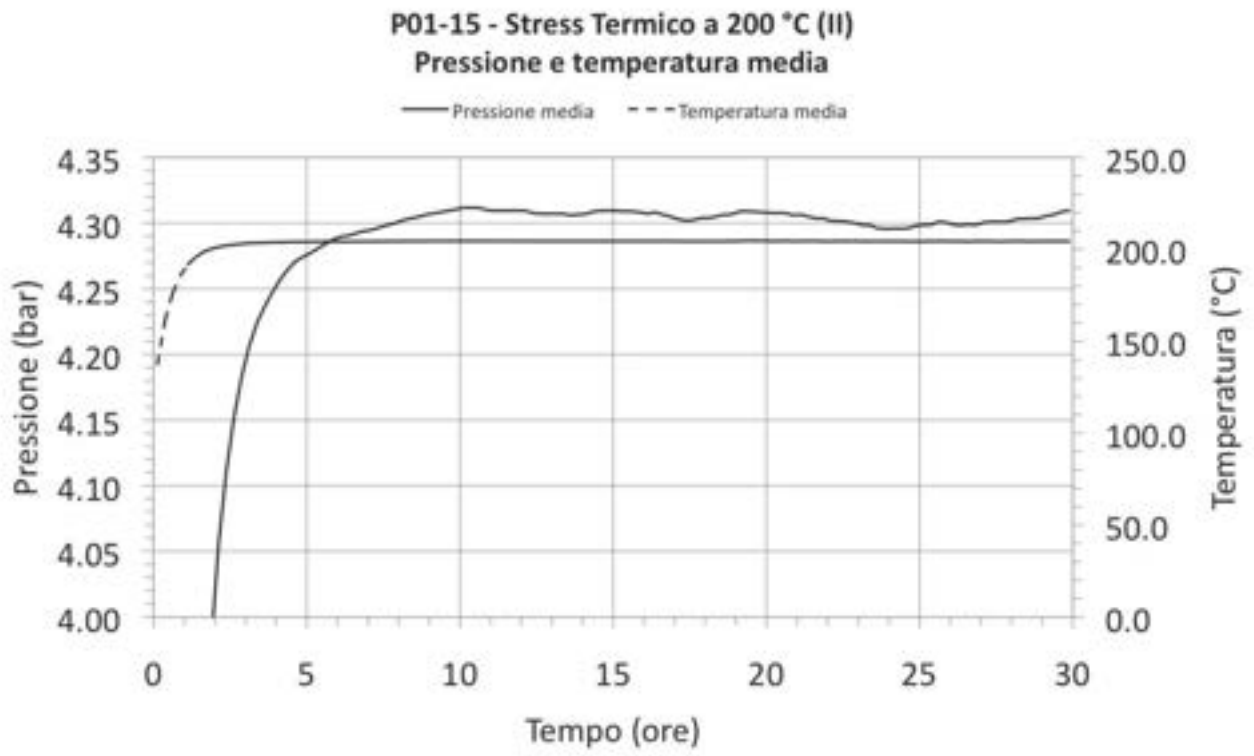
**16 giugno 2014** Nuova serie di misure della tensione di vapore dalla temperatura dell'ambiente sino a 250 °C.

Ogniqualevolta si manifesta una, sia pur minima, variazione della pressione media ad elevata temperatura si generano prodotti di decomposizione: si vedano, per esempio, come controprova, la Figura 10(b) e i risultati in Figura 9(a) (tensione di vapore dell'11 giugno).

La Figura 8 e la Figura 10(b) sembrano indicare che, dopo un opportuno numero di ore ad elevata temperatura, la pressione si stabilizzi e il fluido raggiunga una sorta di “equilibrio”.

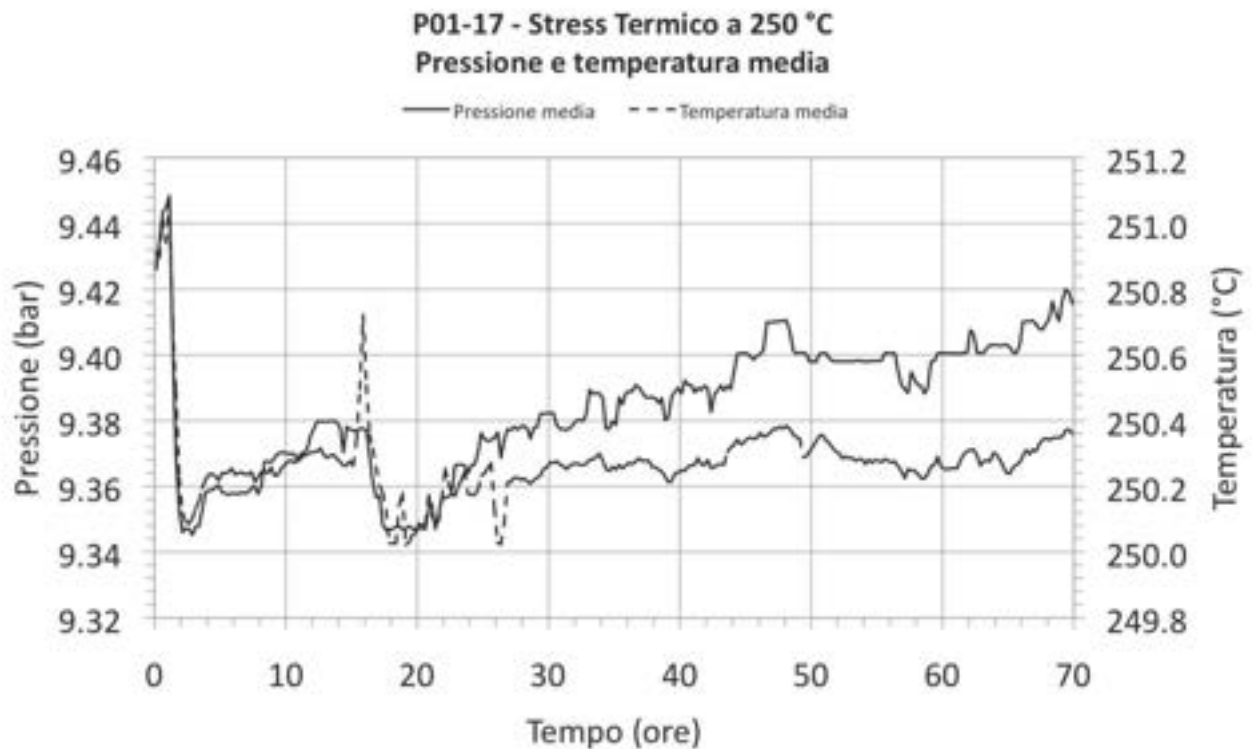


(a)



(b)

Figura 10 Andamenti nel tempo della pressione alla temperatura di 200 °C in due intervalli successivi dopo l'aggiunta di fluido, (a) Nelle prime 70 ore, (b) nelle successive 30 ore



**Figura 11 Andamento della pressione in 70 ore alla temperatura di 250 °C**

Per verificare l'ipotesi il fluido è stato portato a 400 °C per 150 ore. Gli andamenti della pressione e della temperatura sono in Figura 12. Da subito si vede una riduzione della pressione e un corrispondente aumento della temperatura. A partire dalle 70 ore iniziano oscillazioni di temperatura (di circa 2.5 - 3 °C, circa il doppio della tolleranza della termocoppia) e di pressione, che, in aggiunta, con continuità diminuisce sino al valore finale di 33.3 bar.

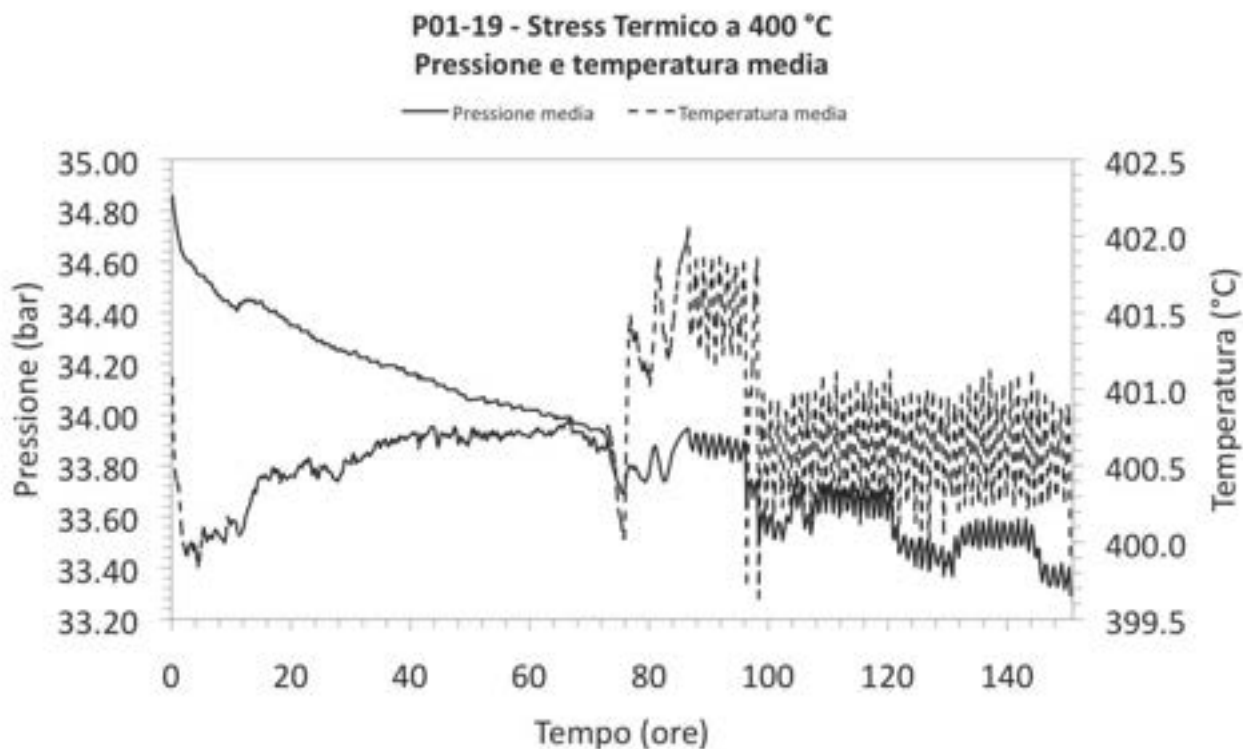


Figura 12 Andamento della pressione in 150 ore alla temperatura di 400 °C

Dopo le 150 ore a 400 °C, la tensione di vapore alla temperatura dell’ambiente (27.8 °C) e alla temperatura di 50.4 °C (si veda la Figura 9(a), la serie “27 giugno dopo 150 ore a 400 °C”) risultano rispettivamente: 0.145 bar e

0.188 bar: sensibilmente al di sopra dei valori di riferimento. All’aumentare della temperatura, i valori della pressione si avvicinano alla curva della tensione di vapore di riferimento. L’andamento della pressione, in scala logaritmica, in funzione del reciproco della temperatura di Figura 9(b) bene evidenzia l’effetto degli incondensabili.

Purtroppo, in seguito ad un’ispezione del circuito dopo la prova a 400 °C si è trovata una colatura sul trasduttore TP2. Probabilmente durante la prova, in prossimità del trasduttore, la temperatura ha compromesso una buona tenuta e il fluido è fuoriuscito reagendo formando una patina biancastra e un alone verde sulla parte metallica come mostrato in Figura 13.

Il trasduttore TP1 appare indenne: avendo fondo scala inferiore (v. la Tabella 2) è stato escluso durante le 150 ore a 400 °C.



**Figura 13 Evidenza di fuoriuscita di fluido sul trasduttore di pressione TP2**

### 2.1.8 Conclusioni preliminari

Dopo l'esperienza e le impreviste difficoltà iniziali incontrate, una prima osservazione è che, essendo il tetracloruro di titanio molto reattivo, sarebbe molto utile individuare un laboratorio sufficientemente attrezzato che, operando in condizioni realmente inerti, sia in grado di caricare nel cilindro di prova la necessaria quantità di fluido. In questa fase, purtroppo, un laboratorio adeguato non è stato identificato.

Nelle condizioni operative delle misure svolte:

- il fluido sembra reagire con acciaio inossidabile (AISI 316L) già a partire da 200 °C.
- Da alcune evidenze sperimentali sembra che (almeno sino a 200 °C) dopo un opportuno numero di ore si raggiunga una sorta di "equilibrio" termochimico.

Alla temperatura di 400 °C il comportamento del fluido sembra apparentemente di difficile interpretazione:

- la diminuzione di pressione può essere conseguenza della reazione del fluido con la guarnizione di tenuta sul trasmettitore di pressione TP2. Il risultato della pesata ( $70.4 \pm 0.2$  g), vista l'incertezza sulla misura, non pare confermare una notevole perdita di massa. Fatto confermato anche dall'andamento dei valori di pressione della serie "27 giugno dopo 150 ore a 400 °C" di Figura 9.
- Le oscillazioni di pressione e di temperatura (sebbene di modesta entità, ma mai verificatesi) potrebbero far pensare a reazioni chimiche esotermiche.

- A bassa pressione, la tensione di vapore mostra sensibili scostamenti rispetto ai valori di riferimento. Ciò di solito è indice della formazione gas incondensabili (in aggiunta a quelli prodotti a 250 °C). A partire da 0.47 bar (temperatura  $\approx$  100 °C) la pressione risulta in linea con tutti i valori prima misurati.

La perdita di massa del fluido durante le 150 ore a 400 °C non sembra comunque aver influito sul comportamento tendenziale di stabilità termochimica del fluido racchiuso nel cilindro nel forno.

A questo punto potrebbe essere utile un'analisi della composizione del fluido residuo nel cilindro (analisi sia della fase liquida sia della fase gassosa) e una ispezione dello stato superficiale del cilindro.

Appare opportuna anche una ispezione dello stato dei trasmettitori di pressione e, prima di continuare, il reperimento di nuove guarnizioni.

## 2.2 Parte II

In Figura 14 è una fotografia della superficie interna del cilindro utilizzato per le prove descritte in 2.1.7. L'ispezione visiva della superficie non rivela particolari effetti di corrosione, il che farebbe escludere una qualche possibile reazione con AISI 316L, ma senza analisi metallografica e analisi chimica dei residui del fluido, nulla si può affermare con certezza.



Figura 14 Particolare della superficie interna del cilindro dopo il taglio

Analisi chimiche del fluido residuo non sono state eseguite e non è stato possibile individuare un laboratorio che si facesse carico del caricamento del fluido nel recipiente per la seconda serie di prove.

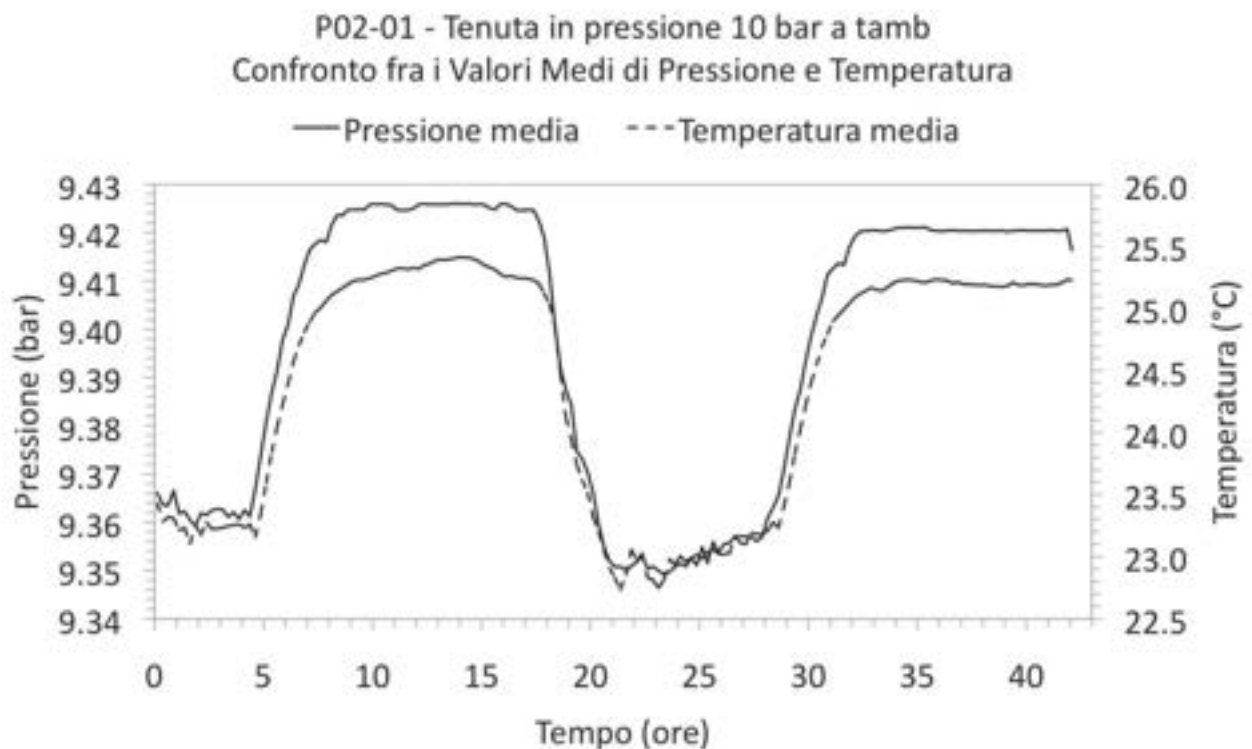
In Figura 15 è raffigurato il sistema predisposto per il raffreddamento del misuratore TP2, l'unico attivo durante le misure di stabilità termochimica. Il raffreddamento continuo della connessione fra trasmettitore di pressione e circuito serve per evitare problemi di tenuta e perdite (si veda, in proposito la Figura 13).



Figura 15 Il sistema allestito per il raffreddamento della sezione di connessione al circuito del trasmettore di pressione TP2

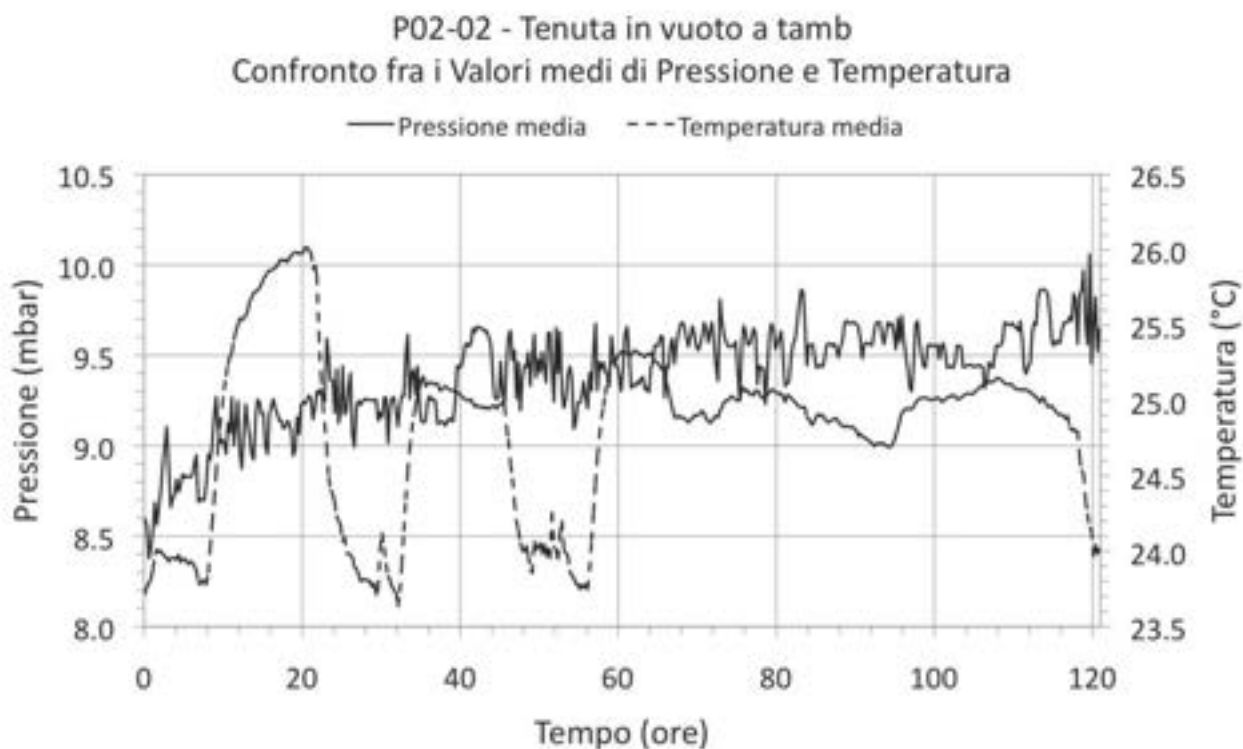
### 2.2.1 La nuova serie di misure

Una prova di tenuta in pressione è stata effettuata, prima del caricamento, il 23 luglio 2014. I risultati sono in Figura 16. Durante le circa 42 ore di prova la pressione si è mantenuta su un valore medio di  $9.396705 \pm 0.012$  bar con la temperatura dell'ambiente mediamente pari a  $24.380432 \pm 1.05$  °C.



**Figura 16 Andamenti della pressione e della temperatura durante la prova di tenuta del circuito con elio alla temperatura dell'ambiente**

Per scrupolo, per 121 ore, prima del caricamento del fluido è stata eseguita anche una verifica della tenuta del circuito in "vuoto" (a circa 9 - 10 mbar). Il tracciato della pressione è in Figura 17. La tenuta a bassa pressione sembra del tutto soddisfacente.



**Figura 17** Andamenti della pressione e della temperatura (ambiente) durante la prova di tenuta del circuito in “vuoto”

Il caricamento e la tensione di vapore di riferimento Il caricamento del fluido è stato preceduto da (1) ripetute aspirazioni del circuito; (2) riscaldamento con un “phon”, durante le fasi di aspirazione, dei raccordi, delle valvole; (3) successivi lavaggi con azoto. Caricati  $46.1 \pm 0.2$  g, il fluido è stato sottoposto a brevi degassaggi alla temperatura ambiente.

I valori di tensione di vapore misurati, da 25 °C sino a 300 °C, sono in Figura 18. In discreto accordo con i valori di letteratura. Non si sono questa volta apparentemente manifestati i problemi evidenziati in 2.1.7.

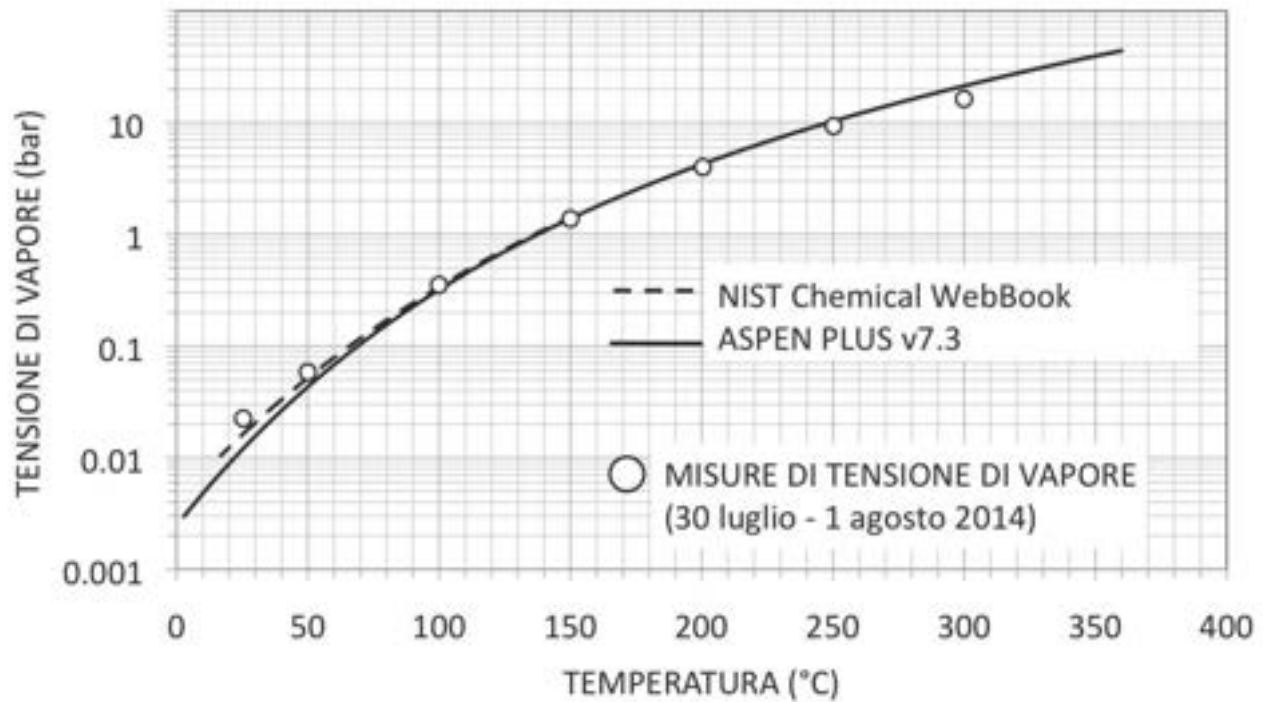
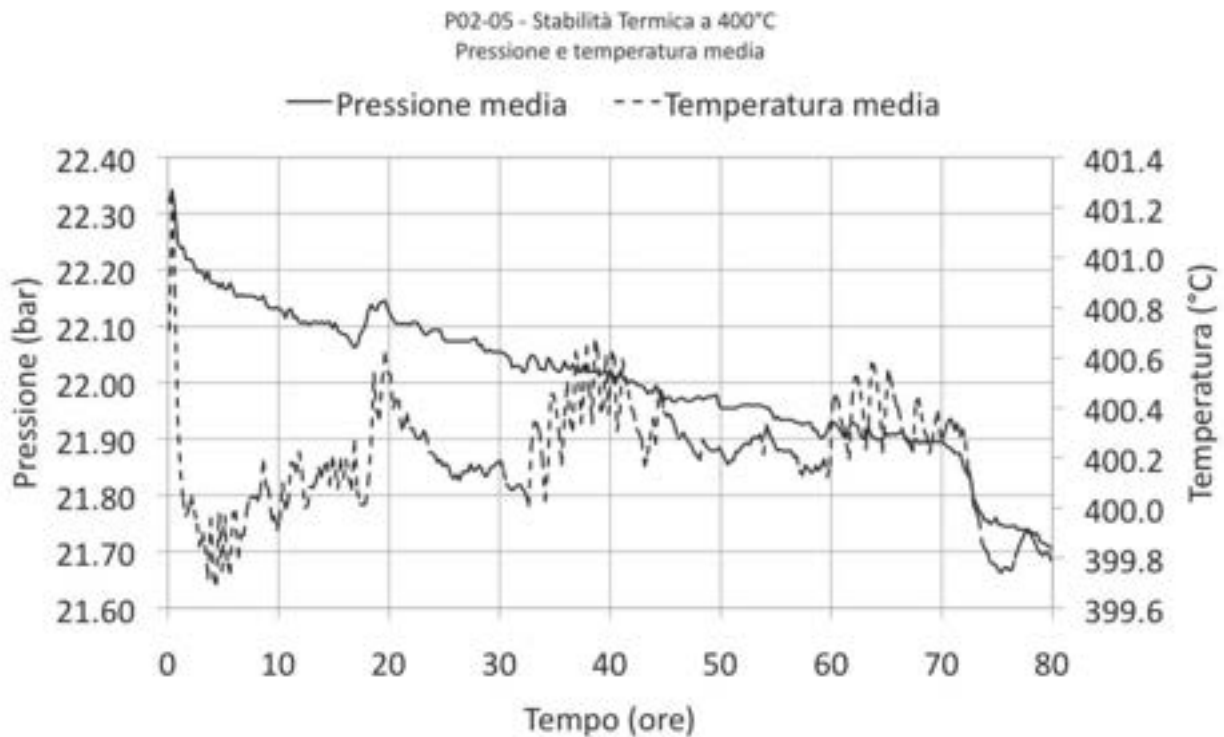
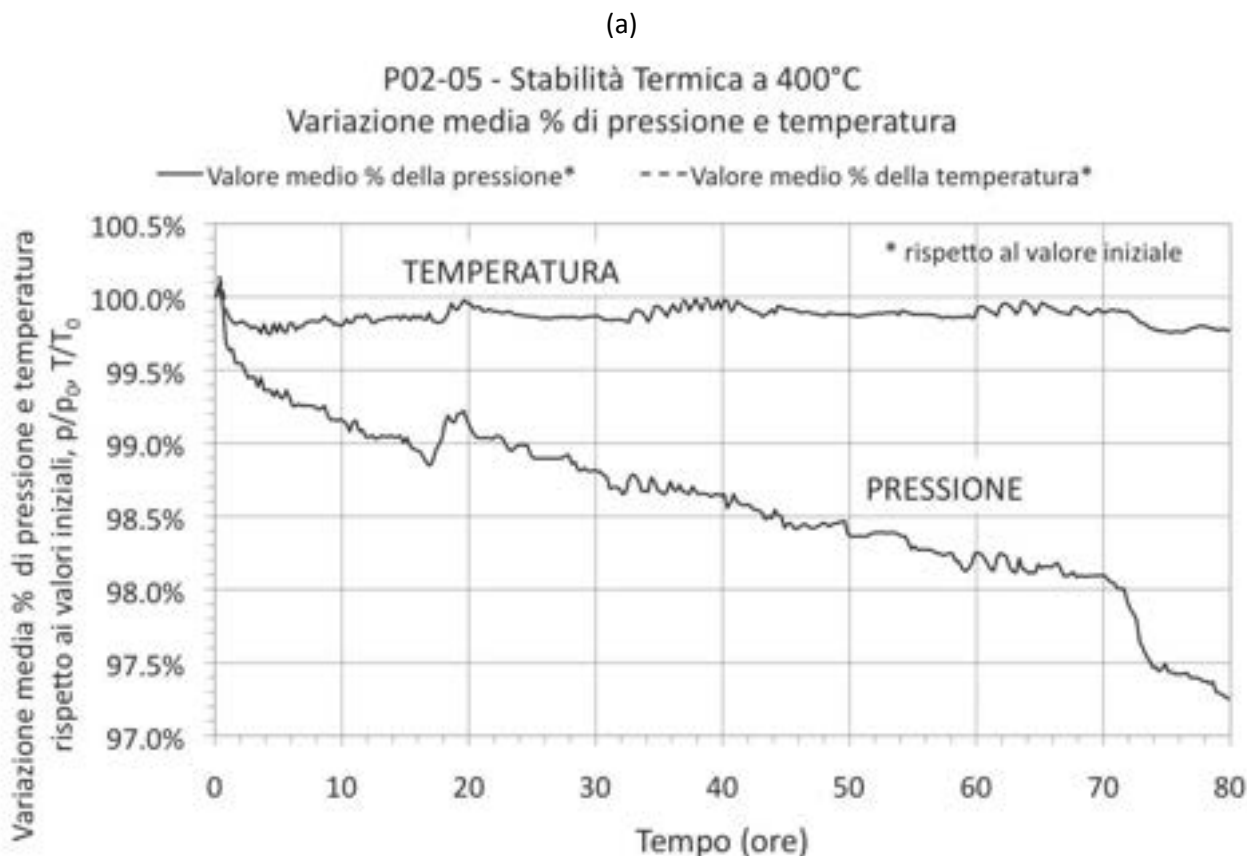


Figura 18 Valori di tensione di vapore misurati il 30 luglio – 1 agosto e, per confronto, risultati di letteratura

stabilità termica a 400 °C – 8 agosto 2014 Il campione di fluido è stato portato a  $400.2 \pm 1.5$  °C per 80 ore. Gli andamenti della pressione e della temperatura nel tempo sono in Figura 19 (a) e (b).





(b)

Figura 19 Andamenti della pressione e della temperatura nel tempo con il fluido a 400 °C per 80 ore: (a) valori di pressione e temperatura; (b) variazioni in percento rispetto ai valori di inizio prova

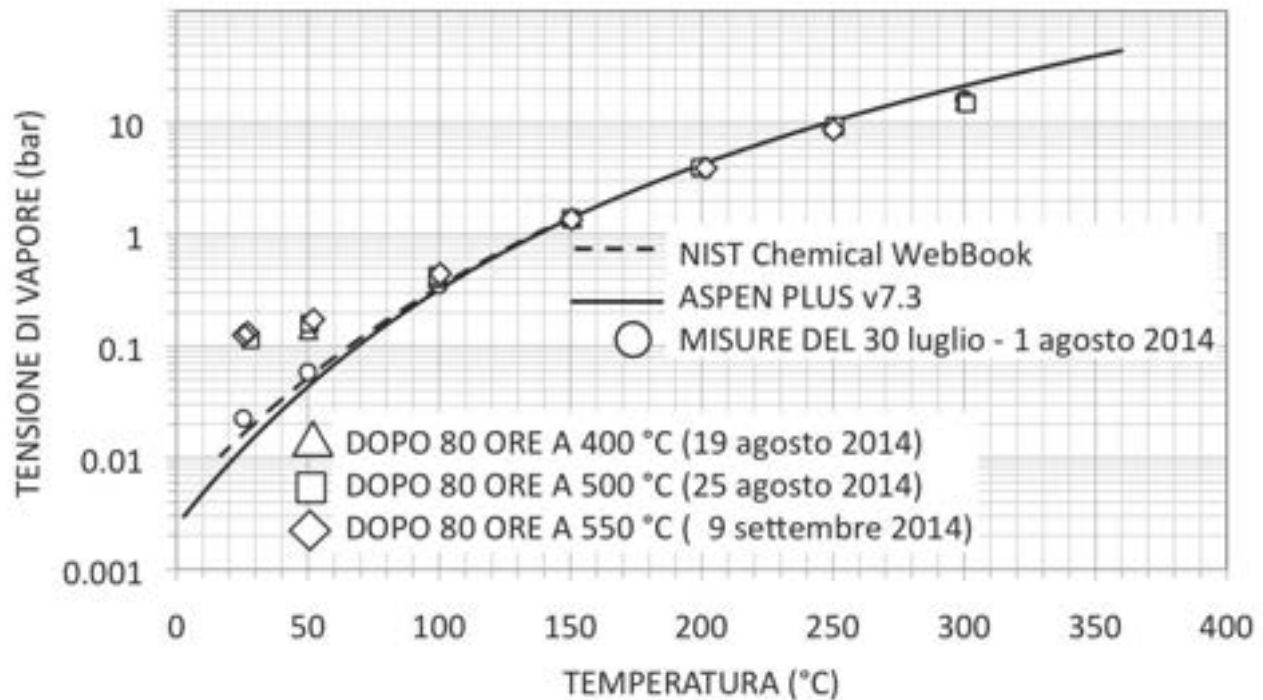
Appare evidente, durante le 80 ore, una graduale diminuzione della pressione dal valore massimo di  $22.34 \pm 0.03$  bar sino al valore di  $21.71 \pm 0.03$  bar:

una diminuzione di  $0.635 \pm 0.06$  bar, sensibilmente superiore all'incertezza di misura.

Non sono visibili evidenti segni esterni di perdita di fluido (per esempio, del tipo di quelli in Figura 13). La massa contenuta, dopo pesatura, risulta pari a  $46.0 \pm 0.2$  g, del tutto comparabile con quella ottenuta dalla pesatura prima dell'inizio delle misure.

tensione di vapore dopo la stabilità termica a 400 °C – 19 agosto 2014 In Figura 20 sono messi a confronto i valori di tensione di vapore del fluido dopo la permanenza a 400 °C per 80 ore con i corrispondenti valori del fluido integro (i valori in Figura 18).

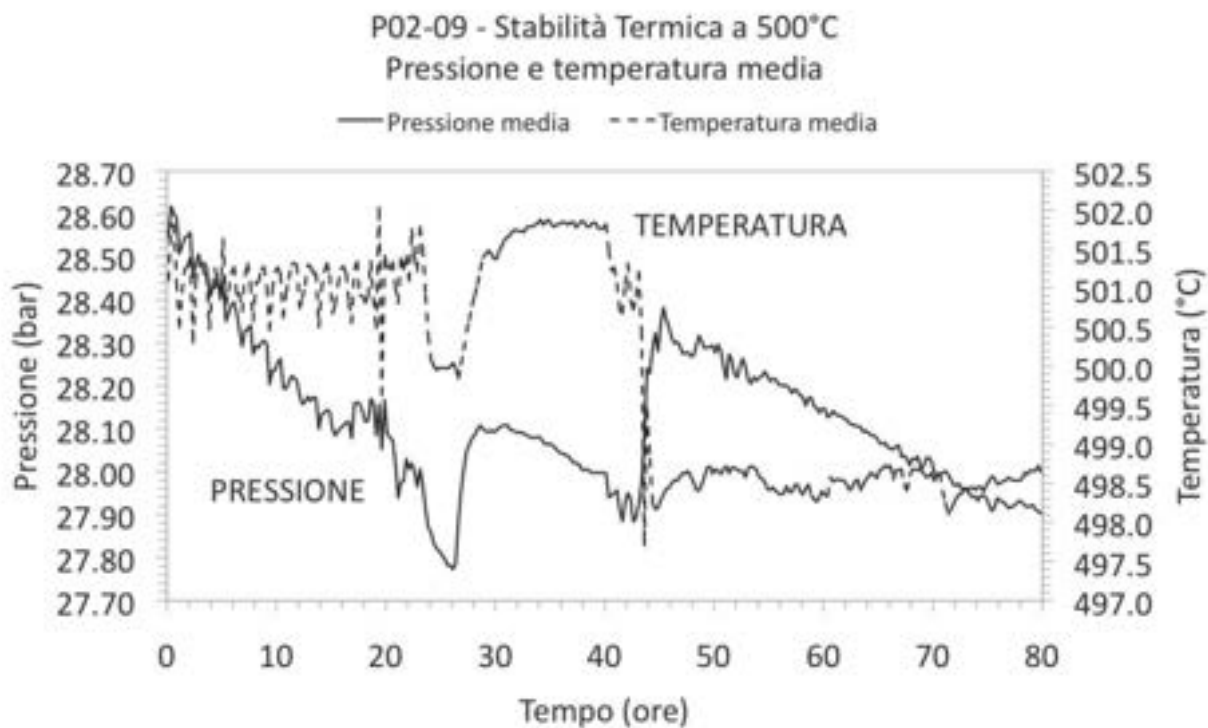
A 50 °C la sovrappressione risulta di circa 81 mbar; da 100 °C la tensione di vapore misurata bene ricalca i valori di riferimento del fluido integro.



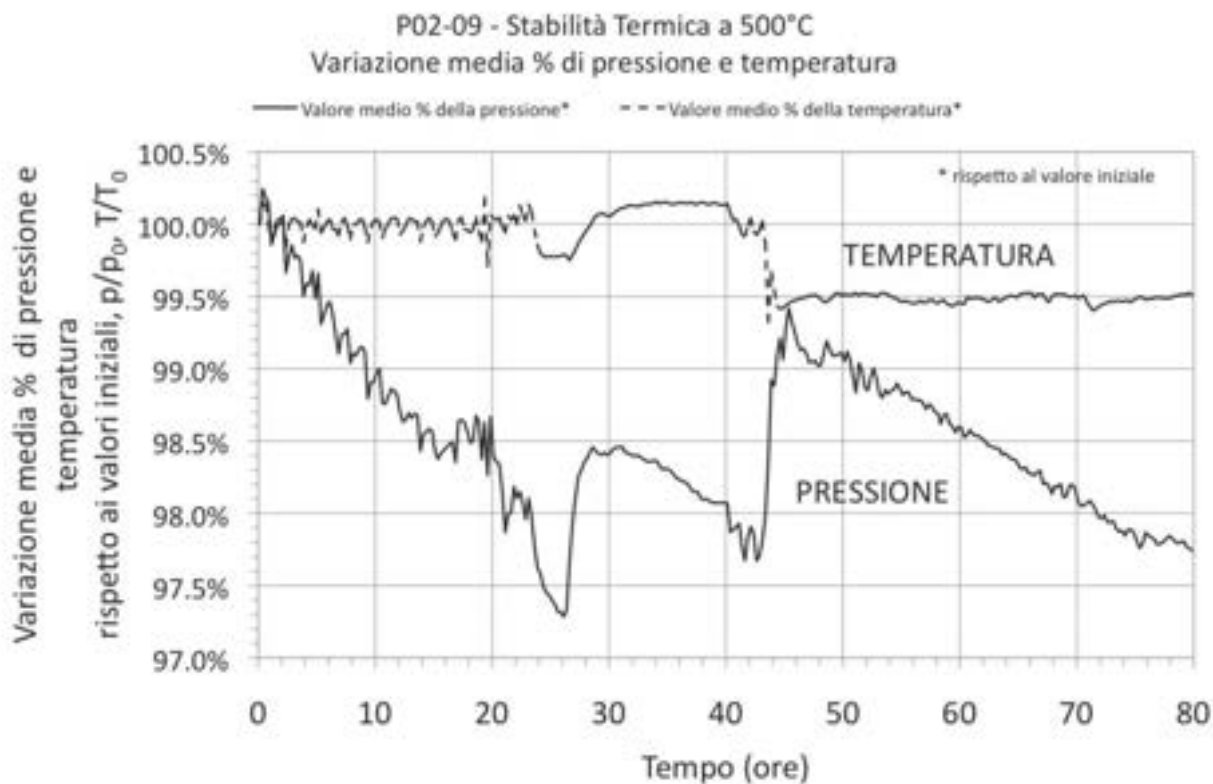
**Figura 20 Tensione di vapore dopo la permanenza del campione di fluido a 400, 500 e 550 °C per 80 ore; confronto con i valori di riferimento**

stabilità termica a 500 °C – 20 agosto 2014 Gli andamenti della pressione e della temperatura nel tempo durante le 80 ore di permanenza del fluido a 500 °C sono in Figura 21 (a) e (b).

Durante le 80 ore è visibile una diminuzione della pressione media, da un valore di  $28.548 \pm 0.03$  bar a un valore finale di  $27.90 \pm 0.03$  bar: una diminuzione di pressione di  $0.648 \pm 0.06$  bar. Il peso è risultato  $45.9 \pm 0.2$  g. Apparentemente vi è stata dunque una perdita di massa di 0.1 g, ma il valore è da confrontare con un'incertezza di misura di circa 0.2 g. Una ispezione visiva del circuito non mostra evidenti segni di perdita di fluido.



(a)



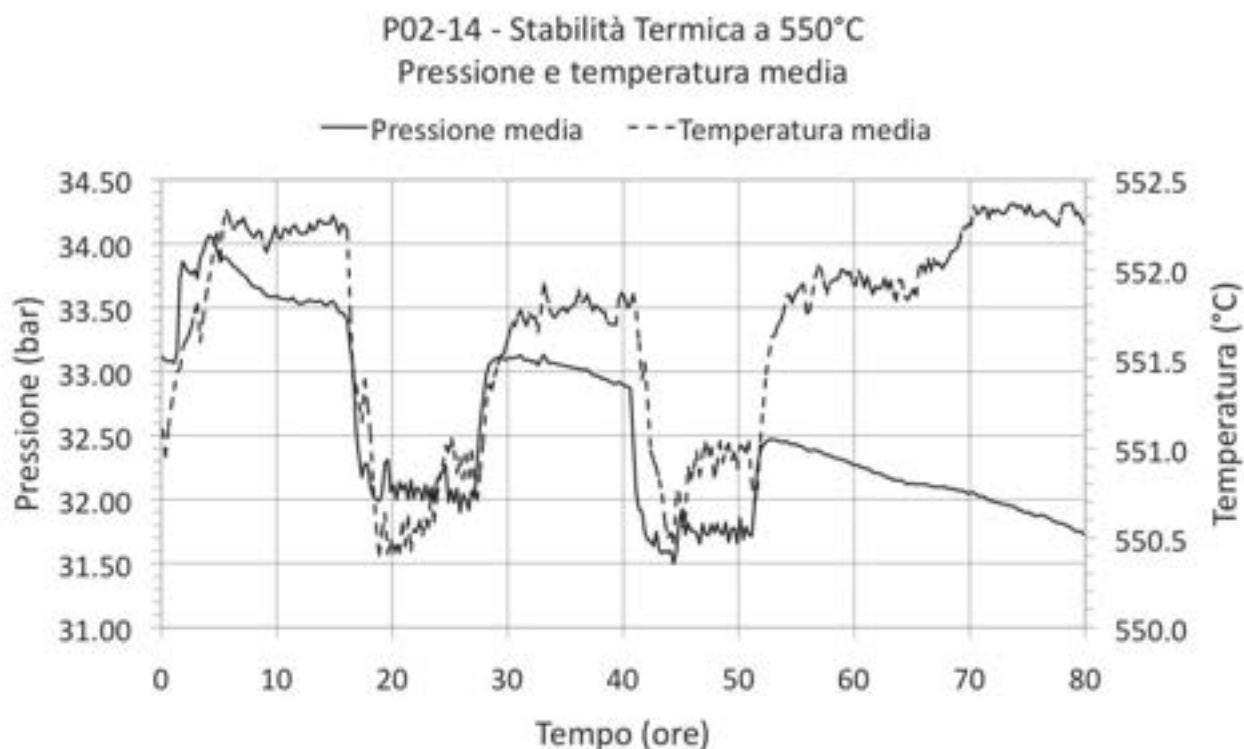
(b)

Figura 21 Andamenti della pressione e della temperatura nel tempo con il fluido a 500 °C per 80 ore: (a) valori di pressione e temperatura; (b) variazioni in percento rispetto ai valori di inizio prova

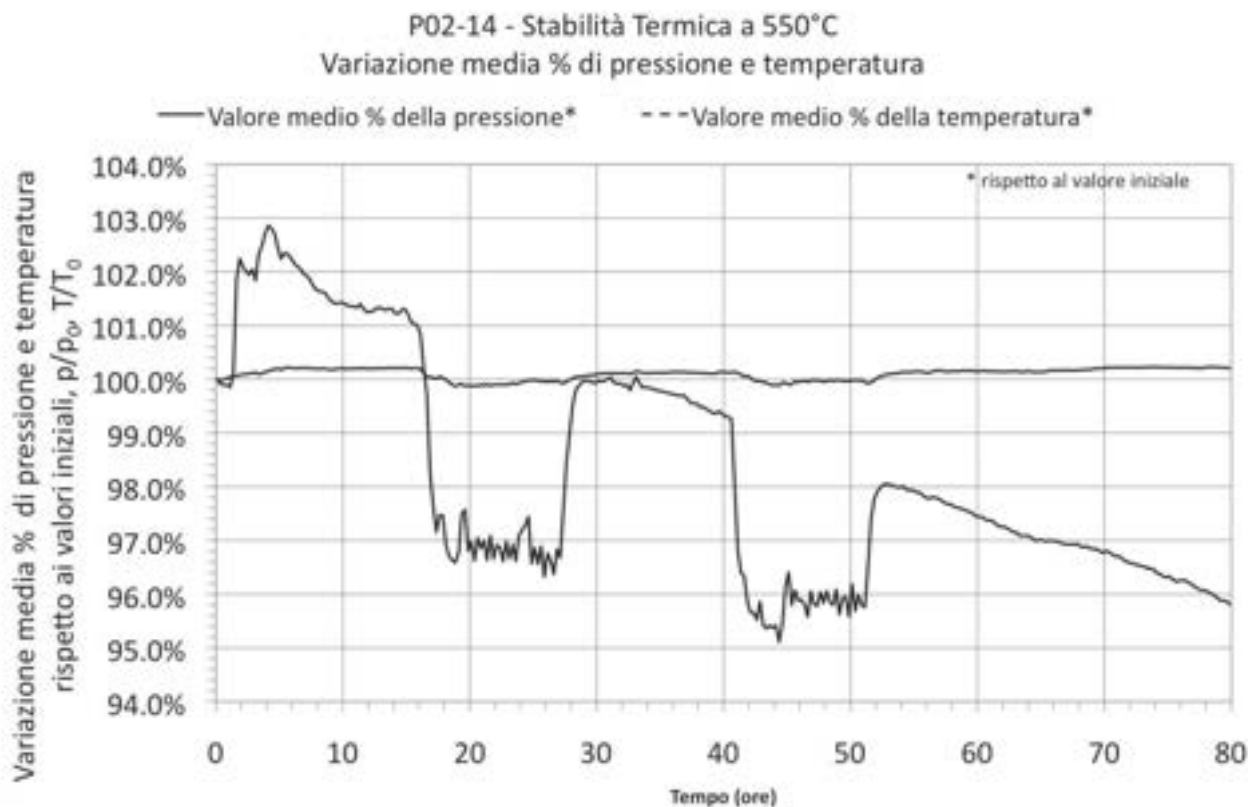
tensione di vapore dopo la stabilità termica a 500 °C – 25 agosto 2014 In Figura 20 sono riportati i valori di tensione di vapore del fluido dopo la permanenza a 500 °C per 80 ore. I corrispondenti valori del fluido integro (i valori in Figura 18).

I valori di tensione di vapore si sovrappongono ai valori precedentemente misurati (quelli rilevati dopo la stabilità a 400 °C) indicando, almeno apparentemente, sola una minima non apprezzabile decomposizione indotta durante le 80 ore a 500 °C.

stabilità termica a 550 °C – 3 settembre 2014 Gli andamenti della pressione e della temperatura nel tempo durante le 80 ore di permanenza del fluido a 550 °C sono in Figura 22 (a) e (b). La pressione durante le 80 ore è diminuita di circa il 4% (da 33.12 bar a 31.75 bar). Il peso del fluido contenuto è risultato  $45.7 \pm 0.2$  g.



(a)



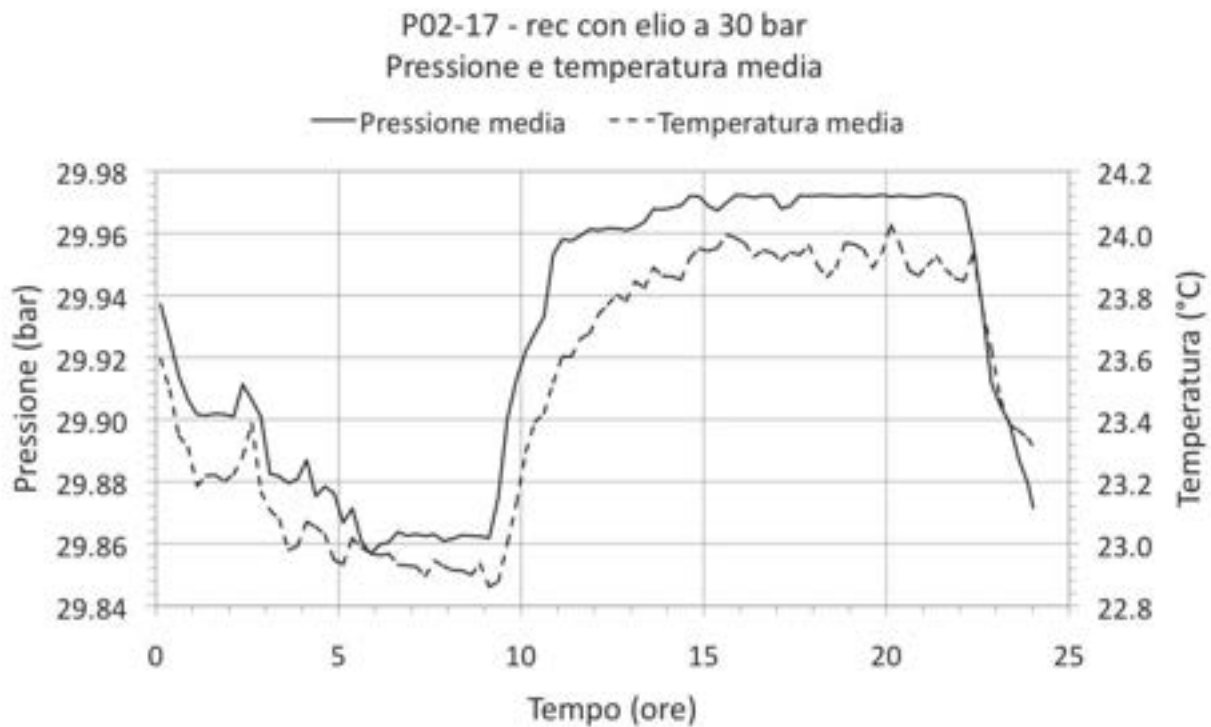
(b)

**Figura 22 Andamenti della pressione e della temperatura nel tempo con il fluido a 550 °C per 80 ore: (a) valori di pressione e temperatura; (b) variazioni in percento rispetto ai valori di inizio prova**

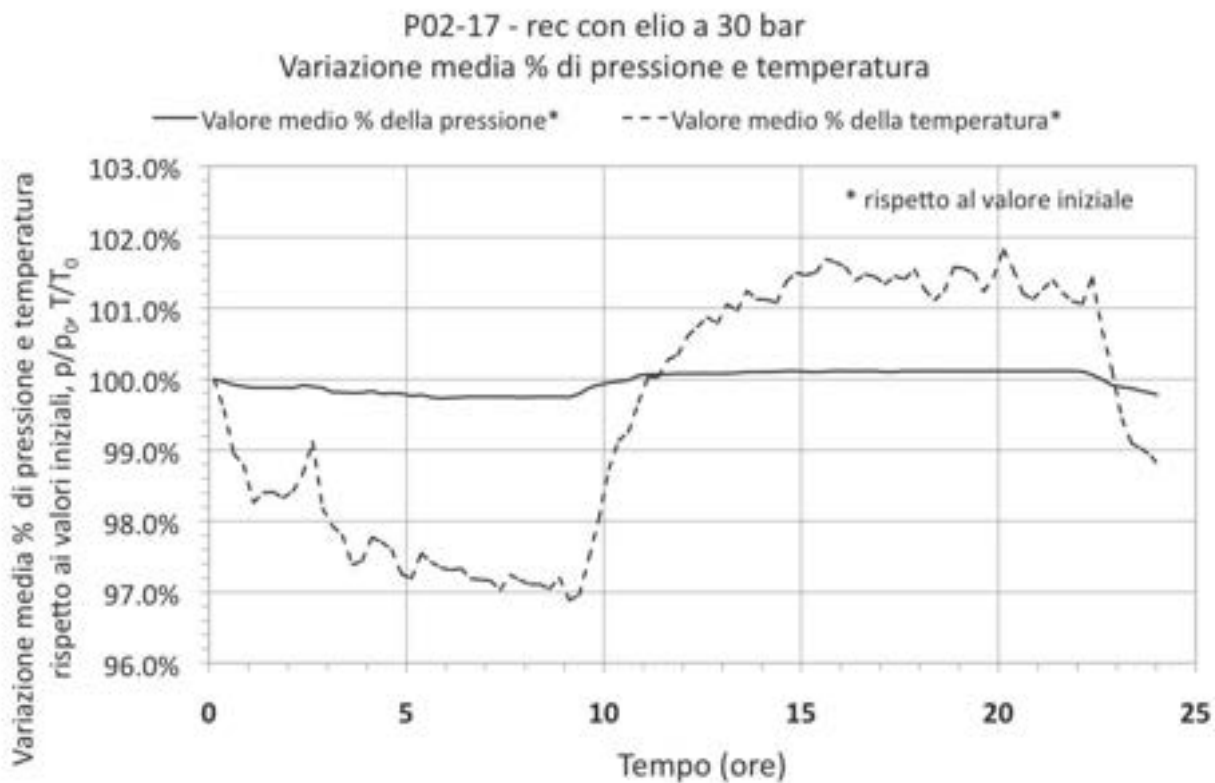
tensione di vapore dopo la stabilità termica a 550 °C – 9 settembre 2014 In Figura 20 sono riportati i valori di tensione di vapore del fluido dopo la permanenza a 550 °C per 80 ore.

I valori di tensione di vapore si sovrappongono ai valori precedentemente misurati (quelli rilevati dopo la stabilità a 400 °C e a 500 °C) indicando, almeno apparentemente, sola una minima non apprezzabile decomposizione indotta durante le 80 ore a 550 °C.

Per fugare dubbi sulla tenuta del circuito, per 24 ore, dopo la misura della tensione di vapore, è stata condotta una prova (senza svuotare e aprire il circuito) di tenuta con elio a circa 30 bar, con circuito in ambiente in posizione verticale. In sono i risultati. Dalla analisi degli andamenti della pressione e della temperatura ambiente si può ragionevolmente escludere una qualche possibilità il circuito perda.



(a)



(b)

Figura 23 Prova di tenuta con elio del circuito dopo la stabilità termica a 550 °C. (a) Pressione e temperatura (dell'ambiente) durante le 24 ore di prova. (b) Le variazioni in percento rispetto ai valori di inizio prova

Le diminuzioni di pressione verificatesi durante la permanenza del fluido a 400, 500 e 550 °C potrebbero essere dunque imputabili a effetti di una possibile minima decomposizione del fluido con riduzione delle moli nella fase gassosa. Il cilindro utilizzato, contenente il fluido e l'elio, è a disposizione per eventuali analisi chimiche.

### 2.2.2 Conclusioni seconda parte sperimentale

Dai risultati presentati in 2.2, dopo la permanenza del campione di fluido a 400, 500 e 550 °C, il fluido non sembra essersi decomposto in misura massiccia: in Figura 20 si notano sensibili scostamenti nella tensione di vapore sino a 100 °C, di poi la curva della tensione di vapore del fluido coincide con quella di riferimento (relativa al fluido integro).

Si ritrovano sostanzialmente, in 2.2.1, gli stessi risultati riportati in 2.1.7 dopo l'aggiunta di fluido: si veda la Figura 9(a).

In Figura 20 si nota pure come le tensioni di vapore, dopo le prove di stabilità a 400, 500 e 550 °C, tutte coincidano, testimoniando del fatto che, probabilmente, passando da 400 a 550 °C il fluido non sembra subire un aumento della frazione degradata.

Le diminuzioni di pressione evidenti durante le 80 ore di durata delle varie prove di stabilità (esclusa la perdita di fluido dal circuito, v. la Figura 23) potrebbero essere dovute alla formazione, in seguito alle reazioni interne al cilindro, di una piccola frazione di sostanze solide.

Il cilindro e il suo contenuto sono a disposizione per eventuali analisi chimiche.

## 2.3 Parte III

Nella terza parte che segue sono descritti i risultati di misure di stabilità termica del tetracloruro di titanio in presenza di metalli.

### 2.3.1 Le misure di stabilità termochimica in presenza di provini metallici

Nel cilindro di prova, dopo le usuali procedure di pulizia e le prove di tenuta, sono stati inseriti, prima del caricamento del campione di fluido, due provini metallici, si veda la Figura 24: un provino in acciaio P91<sup>6</sup> e un provino in cupronichel<sup>7</sup>.

---

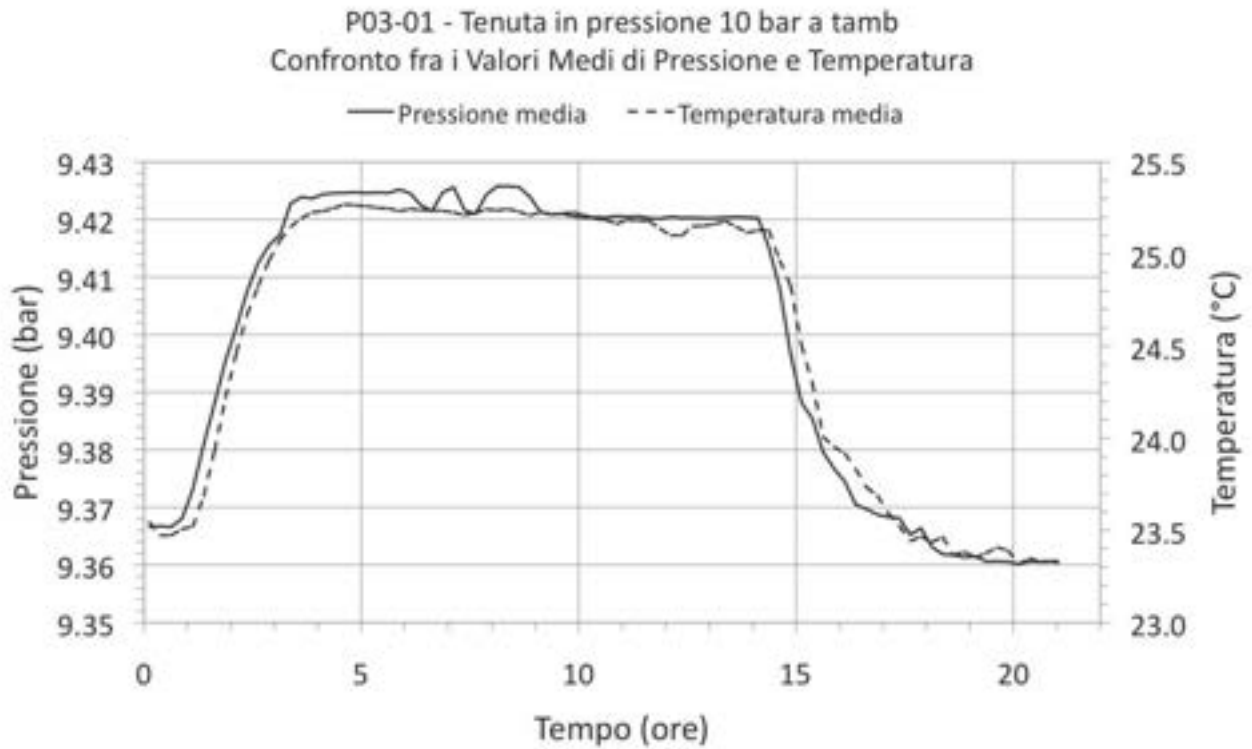
<sup>6</sup> Acciaio ferritico utilizzato nei generatori di vapore e nelle caldaie a recupero, ad alta temperatura ( 500 - 600 °C) e pressione (sino a 150 - 200 bar)

<sup>7</sup> Lega di rame in cui il nichel è il principale elemento aggiunto (nel nostro caso la lega è la CUNI10FE1MN con il 10% di nichel e l'88% di rame). Il cupronichel ha ottima resistenza alla corrosione e trova largo impiego in condensatori e scambiatori di calore

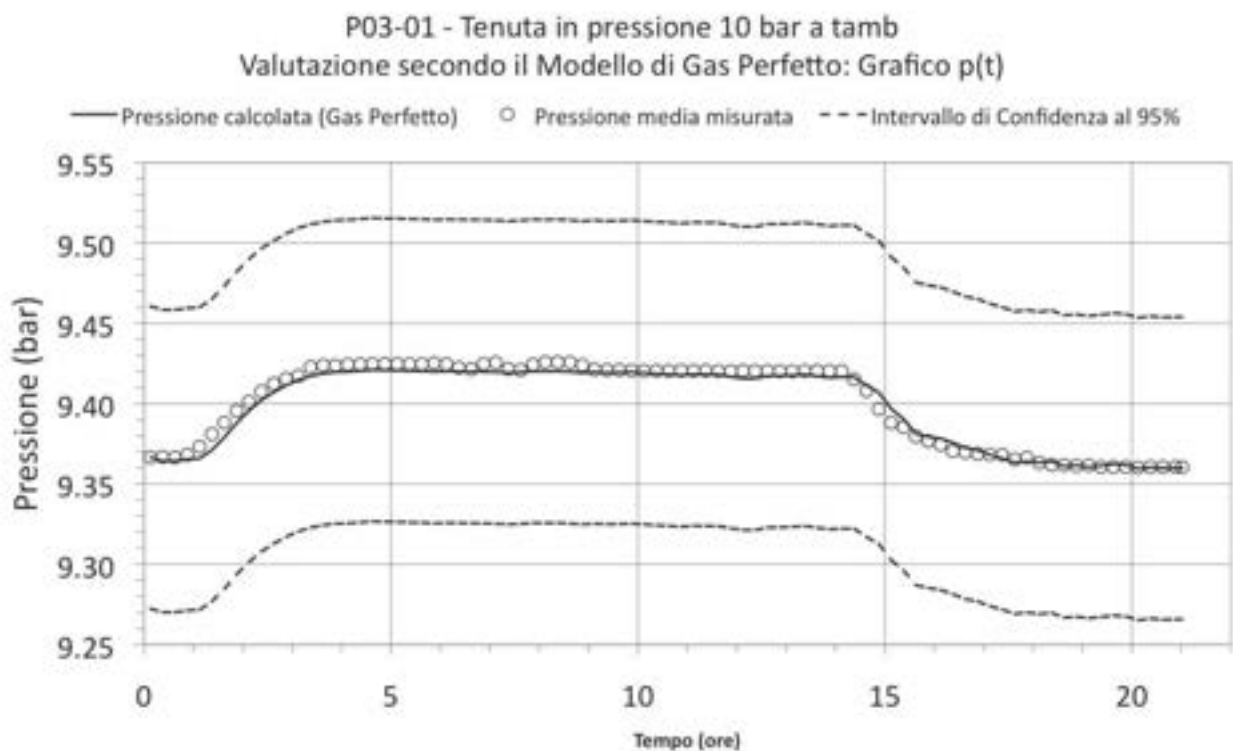


**Figura 24 I due provini metallici inseriti nel cilindro, a sinistra il campione di forma parallelepipedica del P91 e a destra un pezzo di tubetto di lega cupronichel**

Verifica in pressione della tenuta del circuito e caricamento I risultati della verifica di tenuta in pressione con elio a circa 9 bar sono in Figura 25. La pressione segue, in fase, le variazioni della temperatura dell'ambiente e, apparentemente, non si notano perdite di fluido. Dopo la prova di tenuta sono stati caricati nel circuito  $46 \pm 0.2$  g di tetracloruro di titanio.



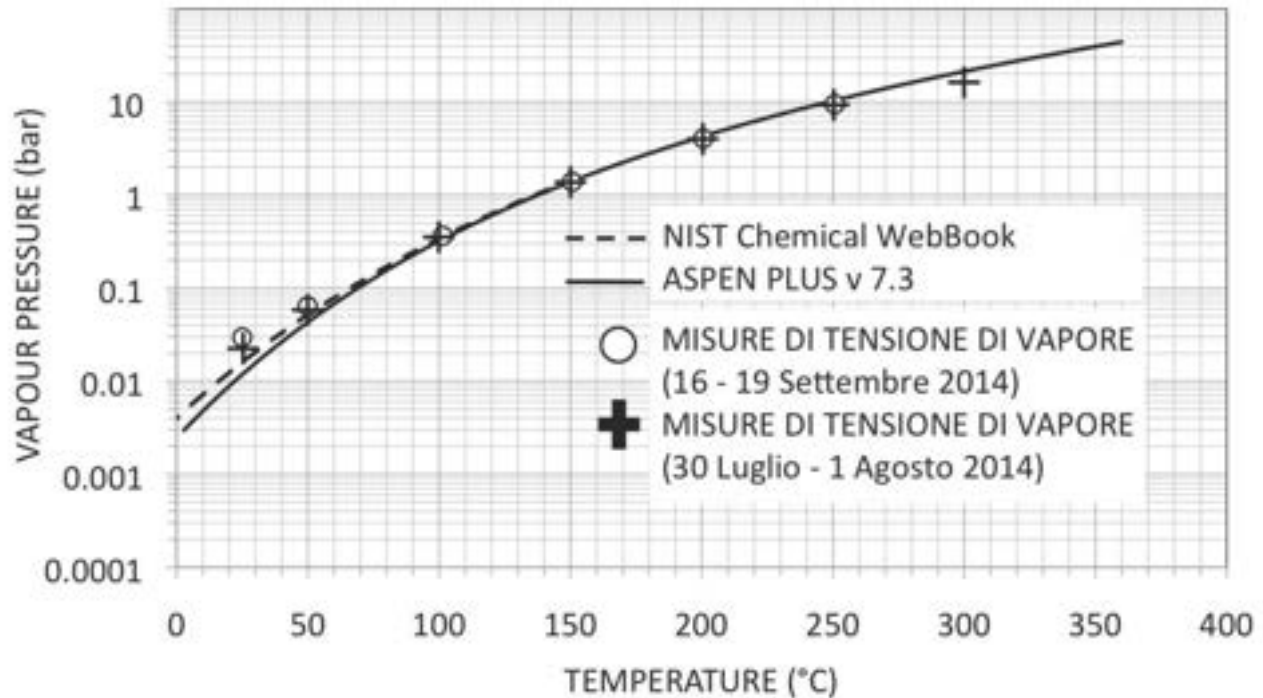
(a)



(b)

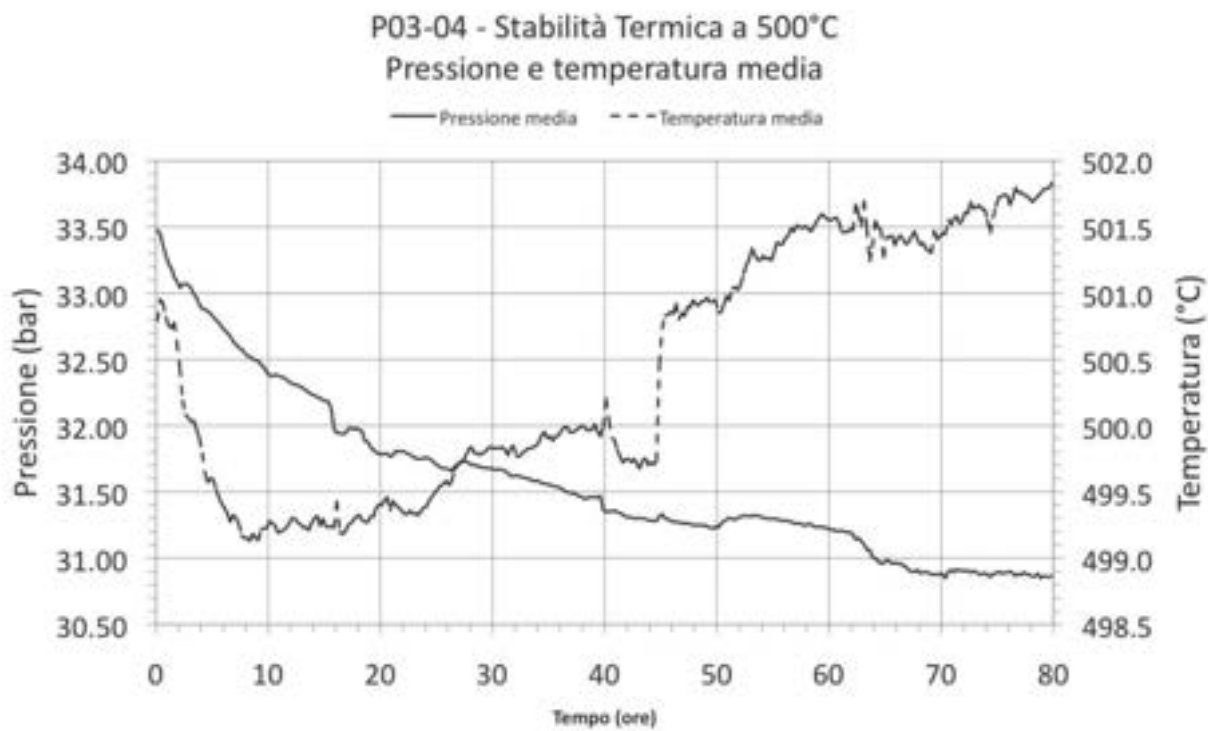
Figura 25 Prova di tenuta con elio del circuito prima di avviare la stabilità termica a 500 °C con provini metallici: (a) Pressione e temperatura (ambiente) durante le 23 ore di prova; (b) variazioni della pressione misurate e calcolate secondo il modello di gas perfetto

La tensione di vapore La tensione di vapore misurata dopo brevi degassaggi è in Figura 26; per confronto, sono riportate anche le misure effettuate nel periodo 30 Luglio - 1 Agosto 2014 (si veda la Figura 18).

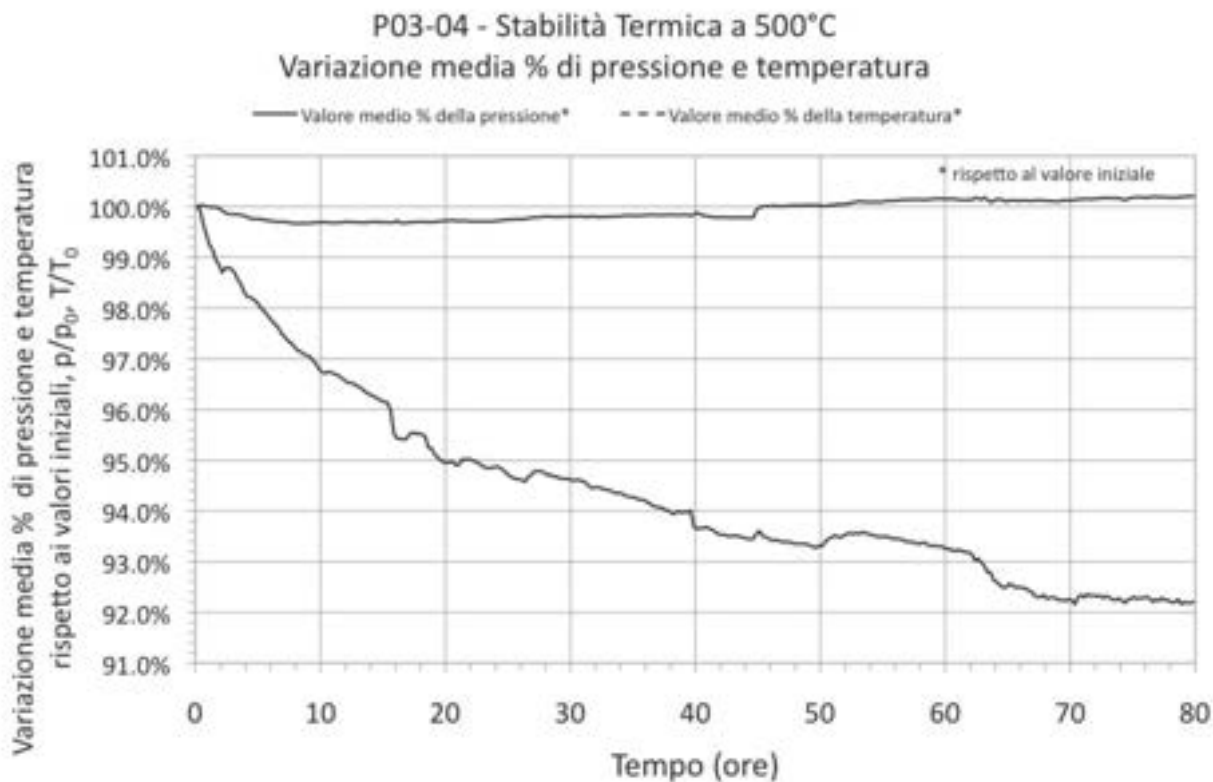


**Figura 26 Tensione di vapore di riferimento per il fluido con provini metallici nel cilindro (misure del 16-29 Settembre 2014) e, per confronto, le misure del 30 Luglio -1 Agosto 2014**

Stabilità termica a 500 °C In Figura 27 (a) e (b), sono raffigurati gli andamenti della pressione e della temperatura durante le 80 ore della prova.



(a)



(b)

Figura 27 Andamenti della pressione e della temperatura nel tempo con il fluido a 500 °C per 80 ore. (a) I valori di pressione e temperatura. (b) Le variazioni in percento rispetto ai valori di inizio prova.

La tensione di vapore dopo le 80 ore a 500 °C è in Figura 28. La pesata dà  $45.6 \pm 0.2$  g (da confrontare con i  $46 \pm 0.2$  g iniziali). Come verifica della tenuta del circuito, in Figura 29. La pressione segue le variazioni della temperatura dell'ambiente (il circuito durante le 45 ore di prova si trovava in ambiente) senza variazione della pressione media. Ciò testimonia la buona tenuta ed esclude la possibilità che durante le 80 ore a 500 °C si sia perso massa di fluido.

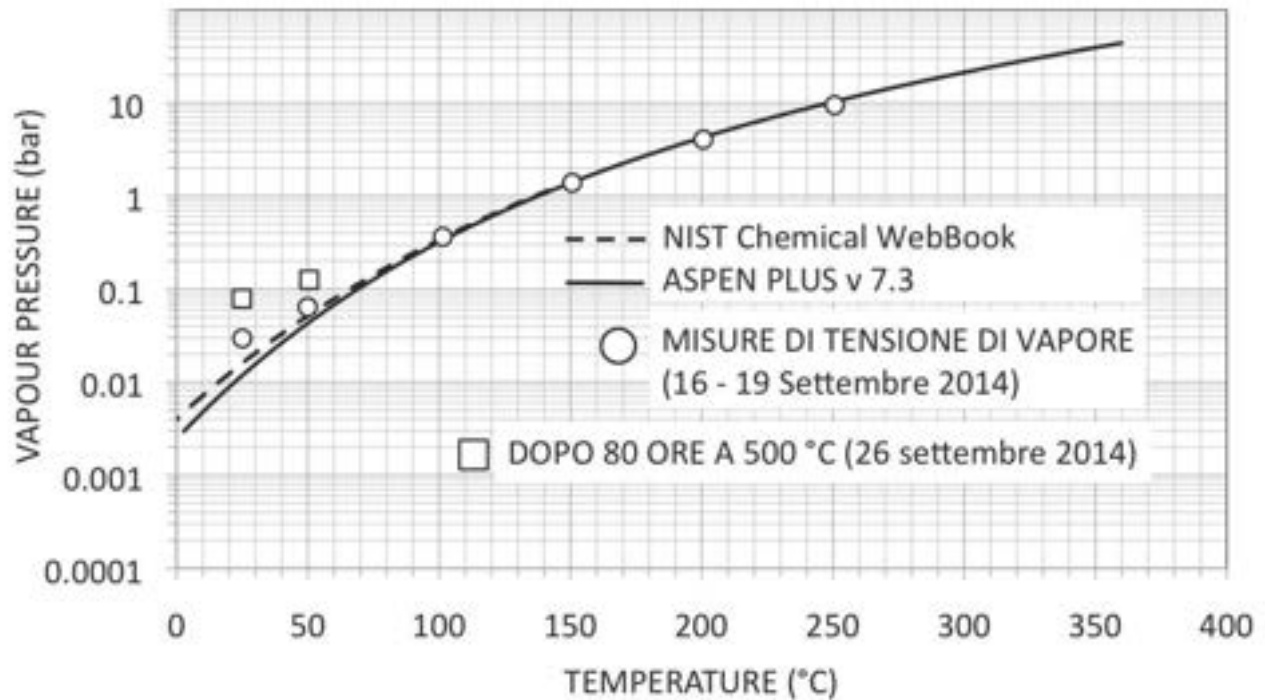
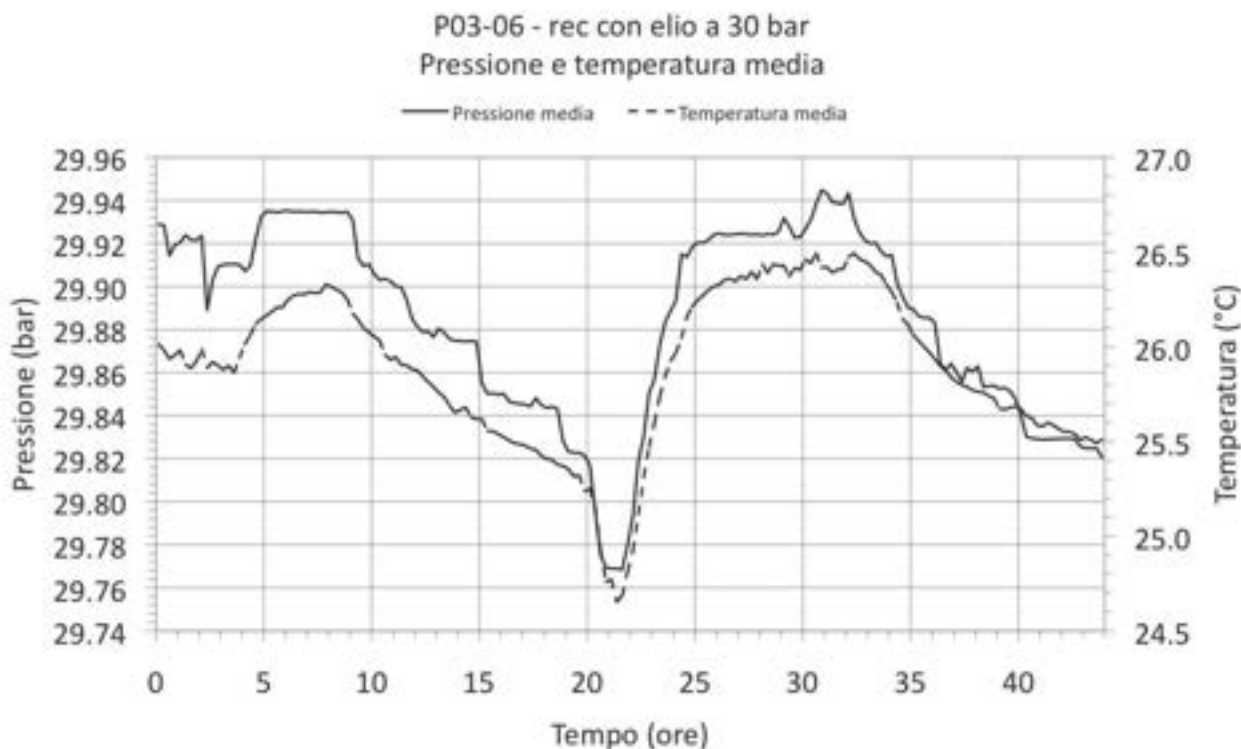


Figura 28 Tensione di vapore del campione di fluido dopo le 80 ore a 500 °C, per confronto in sono riportati anche i valori di riferimento e di letteratura



**Figura 29** Verifica di tenuta del circuito: andamenti della pressione e della temperatura nel tempo dopo aver caricato elio a circa 30 bar

### 2.3.2 Conclusioni III parte

Anche dai risultati sperimentali riportati in 2.3 si può dedurre, nelle condizioni delle prove, una notevole resistenza termochimica dei campioni di fluido considerati.

La Figura 31 riassume i risultati di tensione di vapore misurati dopo varie prove di stabilità termica: in ogni caso, nelle varie e differenti condizioni operative, i valori tendono a ripetersi.

Per temperature al di sopra di circa 100 °C la tensione di vapore ricalca quella del fluido non decomposto, ovvero, anche dopo la permanenza a 500 °C per 80 ore si è mai manifestata un'alterazione massiccia dei differenti campioni di fluido.

Le sovrappressioni visibili a bassa temperatura (sino a 50 °C sono tutte dello stesso ordine di grandezza, il che sembra indicare che a partire da 400 °C, di fatto, i vari campioni di fluido non subiscano più un evidente degrado.

L'analisi metallografica dei provini metallici non è ancora disponibile, ma, alla luce dei risultati ottenuti, in 2.1, 2.2, 2.3, sembra ragionevole concludere che il tetracloruro di titanio ha dimostrato una eccezionale stabilità termochimica sino a 500 °C.

### 3 Scelta dei materiali per i componenti dell'impianto

Dall'analisi sperimentale sono state confermate le deduzioni fatte in seguito ad un'attenta indagine bibliografica.

L'acciaio AISI 316L, noto come acciaio ad altissima resistenza a corrosione e dotato di prestazioni elevate anche per impieghi ad alte temperature, ha permesso di eseguire la prova di stabilità termo-chimica del  $TiCl_4$  senza compromettere la curva di tensione di vapore costruita dai punti sperimentali.

#### 3.1 Indagini sperimentali su campioni di acciaio P91 e lega cupronichel

I campioni dopo essere stati immersi nel tetracloruro di titanio fino a  $500^\circ C$  sono stati estratti dal cilindro di prova e analizzati nel Dipartimento di Meccanica al polo di Lecco del Politecnico di Milano.

Una volta estratti presentavano un colore tendente al verde. Una volta esposti all'aria il colore è diventato tendente al marrone.

##### 3.1.1 Campione di P91

In Figura 30 sono proposte diverse viste laterali del campione di P91.



Figura 30 Diverse prospettive del parallelepipedo di P91 introdotti nel cilindro di prova con  $TiCl_4$  fino a  $500^\circ C$

Il campione è stato sezionato ed è stata osservata in sezione con microscopio ottico (dopo preparazione metallografica) della superficie preventivamente lucidata.

Di seguito le foto a diversi ingrandimenti. In Figura 31 l'ingrandimento x100.



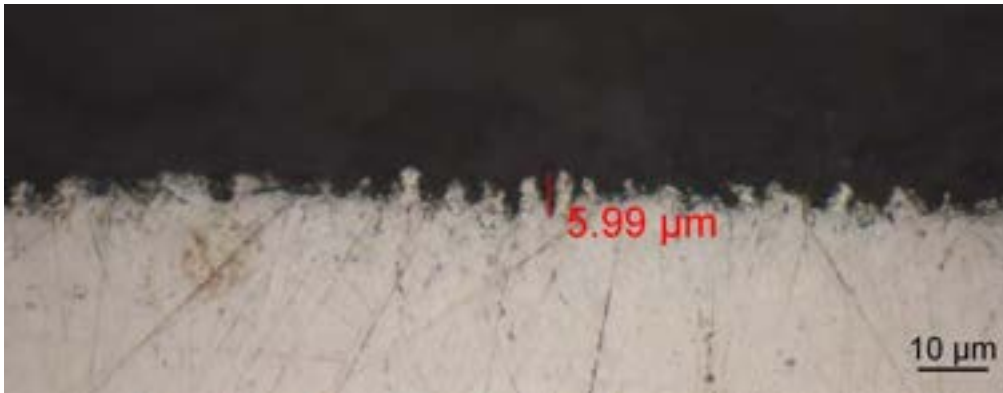
**Figura 31** Immagine della sezione del campione dopo sezionamento, ingrandimento x100

Nella Figura 32 è proposto un ingrandimento x1000 che mette in evidenza delle irregolarità della superficie.



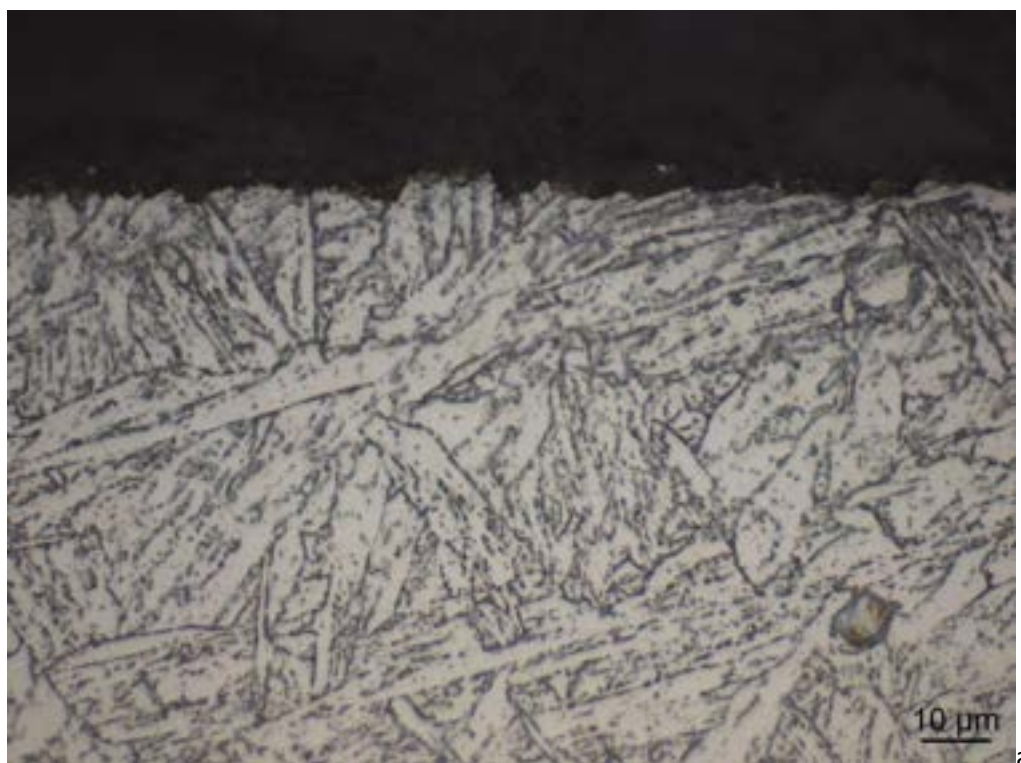
**Figura 32** Immagine della sezione del campione dopo sezionamento, ingrandimento x1000

In Figura 33 è riportato l'ingrandimento x1000 ed è stato riportata la misurazione della massima profondità dell'irregolarità presente sulla superficie.

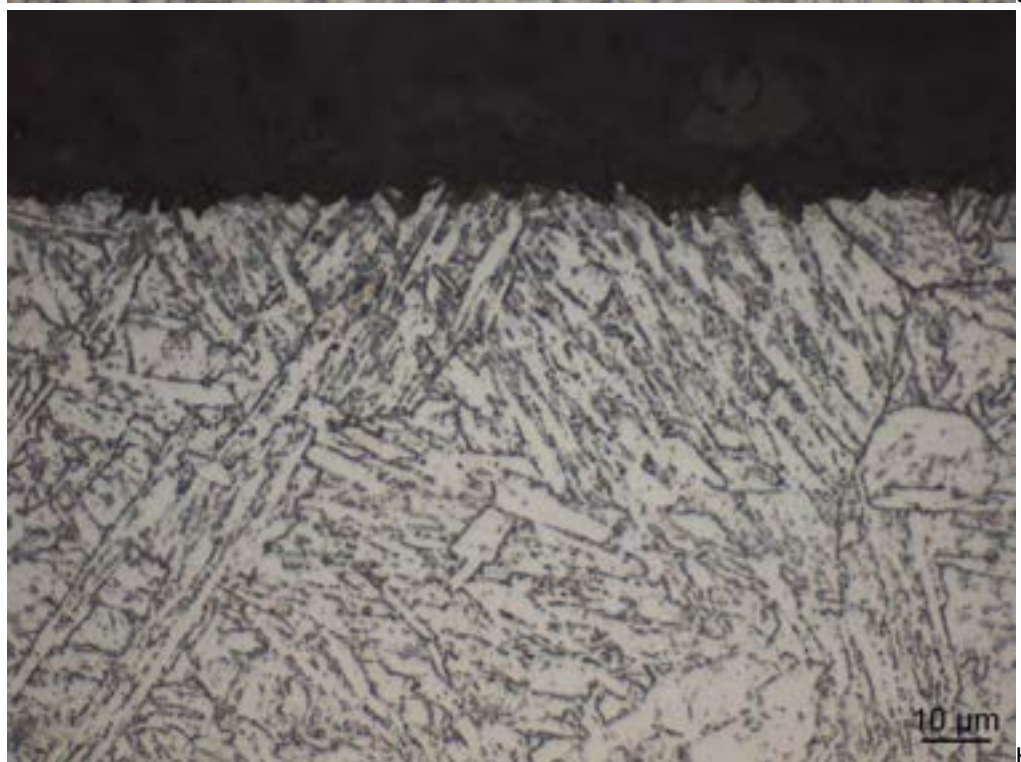


**Figura 33** Ingrandimento x1000 del campione di P91 con riportata la misurazione della massima irregolarità

Il campione di P91 è stato immerso in acido ossalico, come da procedura nota da diversi riferimenti bibliografici, per evidenziare la morfologia granulare. Le immagini sono riportate in Figura 34 e l'analisi dell'ingrandimento ha permesso di individuare un attacco inter-granulare.



a



b

**Figura 34** Ingrandimenti x1000 della sezione del campione di P91 dopo attacco ossalico per mettere in mostra i grani della struttura metallica

### 3.1.2 Campione di Cupronichel

In Figura 35 sono proposte diverse viste del campione cilindrico del cupronichel.



**Figura 35** Diverse prospettive del cilindro di cupronichel introdotti nel cilindro di prova con il  $TiCl_4$  fino a  $500^\circ C$

Il tubetto di cupronichel è stato lucidato e sezionato. L'immagine ingrandita 25 volte è proposta in Figura 35. Si notano delle irregolarità non solo sulla superficie, ma anche all'interno dello spessore del tubo dovute alla qualità costruttiva.

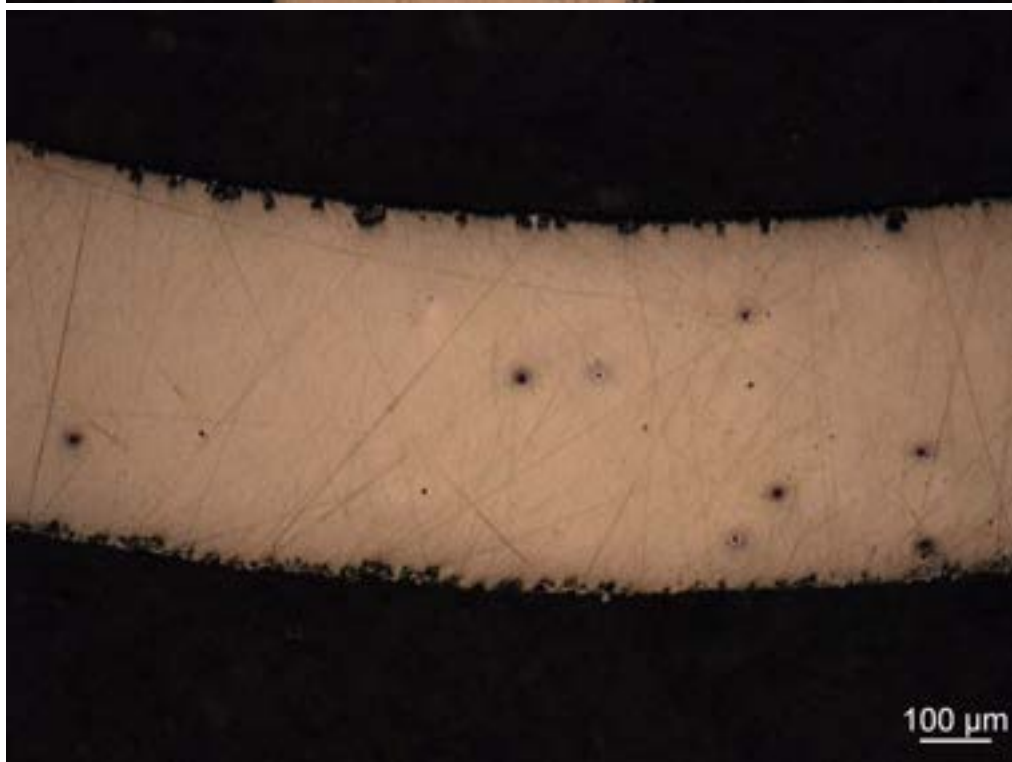


**Figura 36** Ingrandimento x25 del tubo di cupronichel dopo immersione in  $TiCl_4$  fino a  $500^\circ C$

Nella figura sono riportati gli ingrandimenti x100 in diverse posizioni del campione di cupronichel.



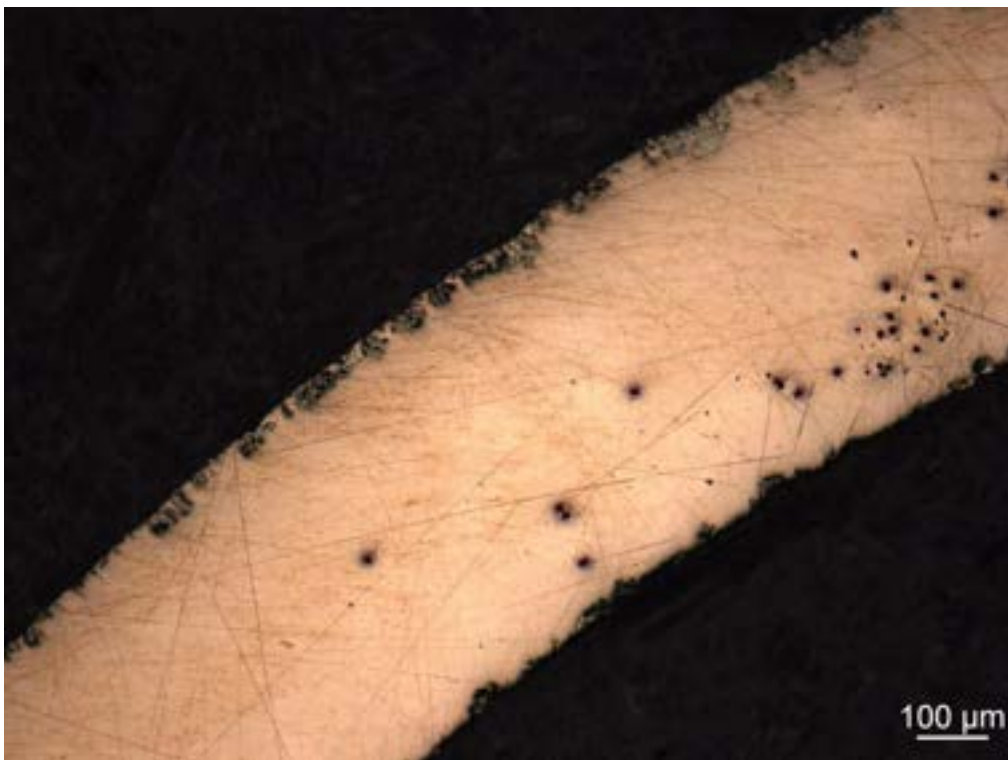
Posizione A



Posizione B

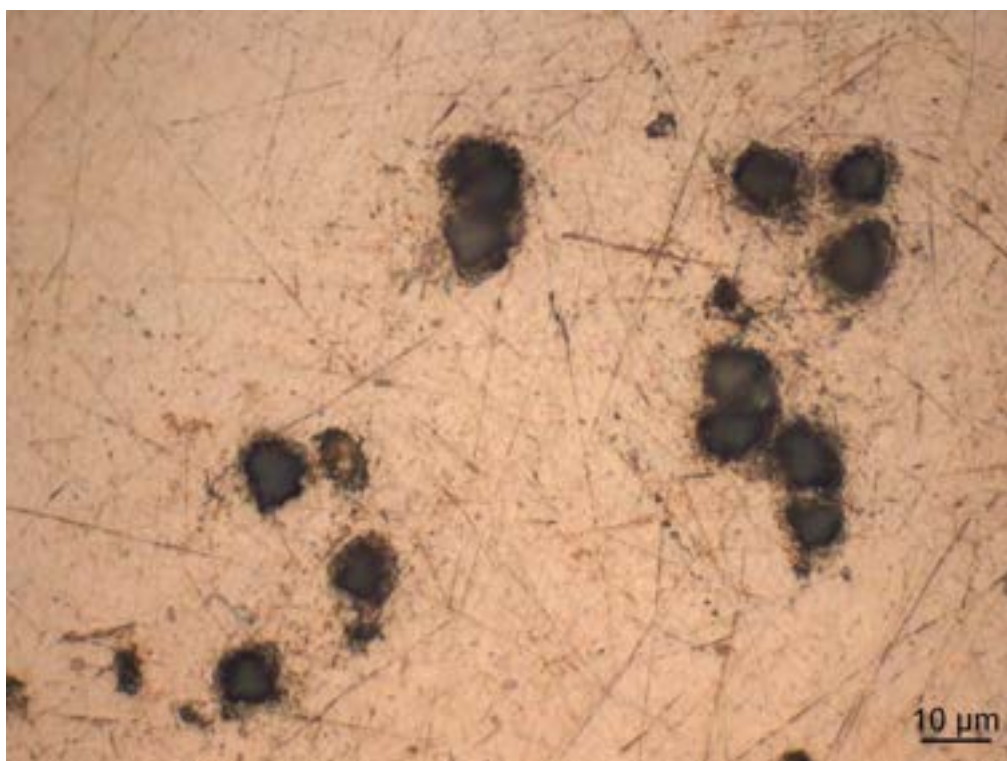


Posizione C

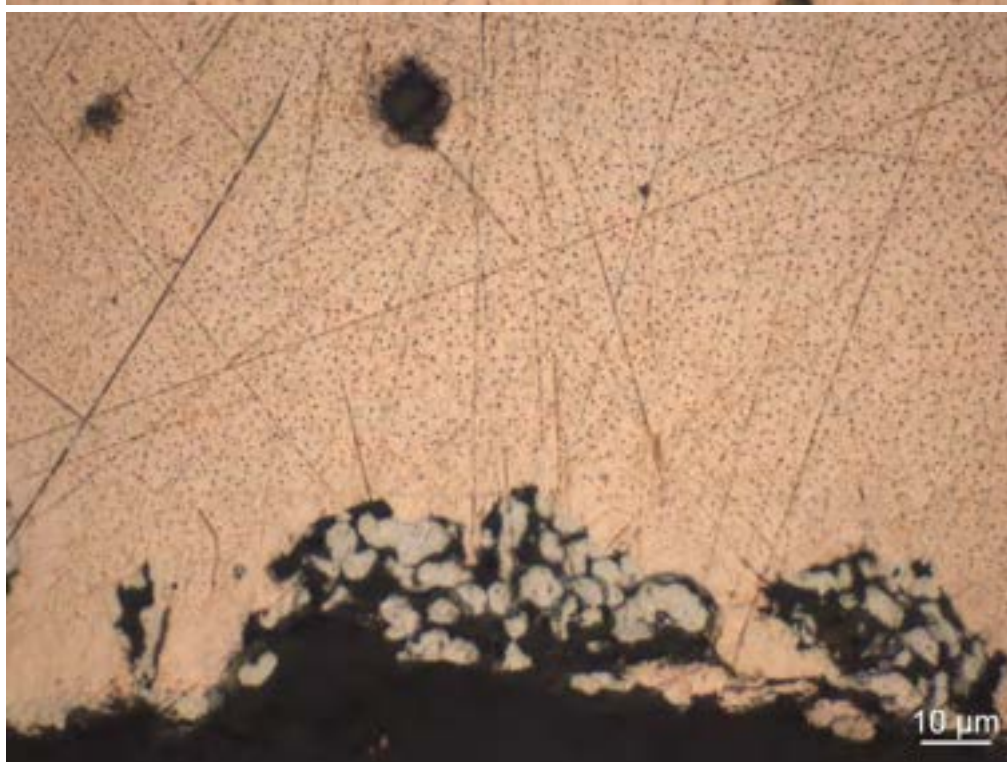


Posizione D

In Figura 37 sono riportati gli ingrandimenti x1000 che mettono in evidenza un attacco selettivo.



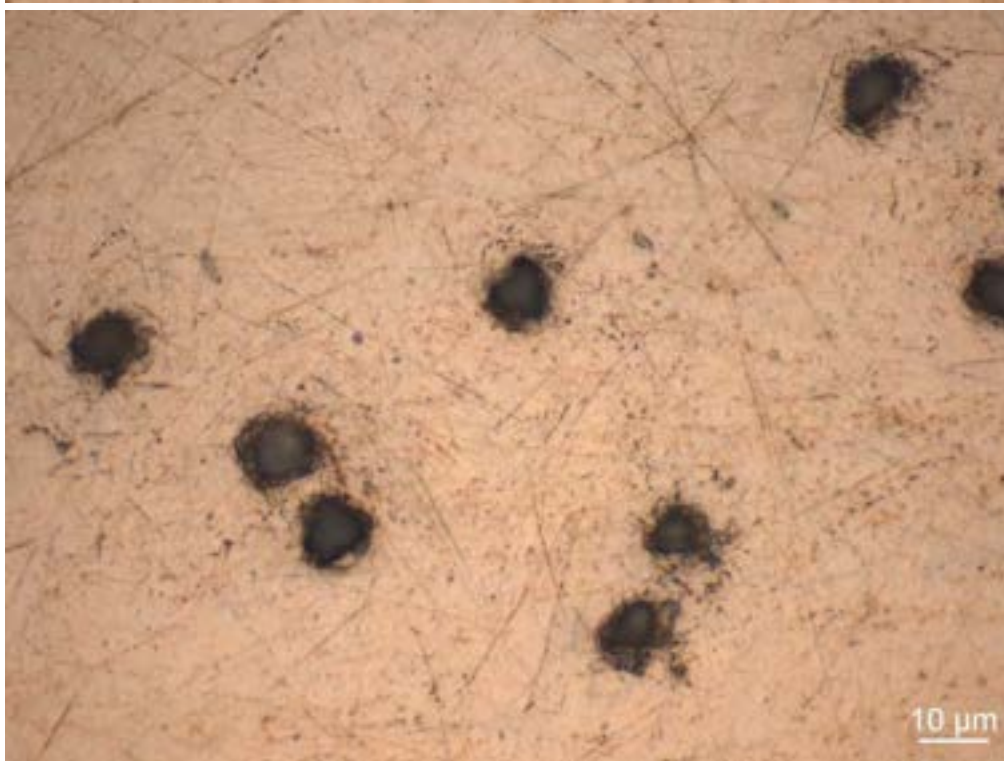
Posizione C



Posizione C



Posizione D



Posizione D

**Figura 37** Ingrandimento x1000 del campione di cupronichel che evidenzia un attacco selettivo

### *3.2 Considerazioni e scelta dei materiali*

La lega Cupronichel sottoposta ad attività sperimentale ha mostrato una scarsa compatibilità con il tetracloruro di titanio. La lega cupronichel era candidata per essere impiegata nello scambiatore

recuperativo a valle della turbina dato che è comunemente impiegato in scambiatori di calore alettati. Anche lo scambiatore recuperativo sarà prodotto in acciaio. Dato le basse temperature potrà essere impiegato un acciaio al carbonio.

In alternativa all'acciaio AISI 316 L è stato individuato l'acciaio P91. Questo materiale è comunemente impiegato in surriscaldatori di impianti di potenza operanti a ciclo a vapore acqueo [22]. Le temperature di comune impiego è di circa 620°C e pressioni di alcune centinaia di bar. Figura 38 mette in relazione le condizioni termodinamiche del vapore ai materiali di costruzione delle condotte dell'impianto.

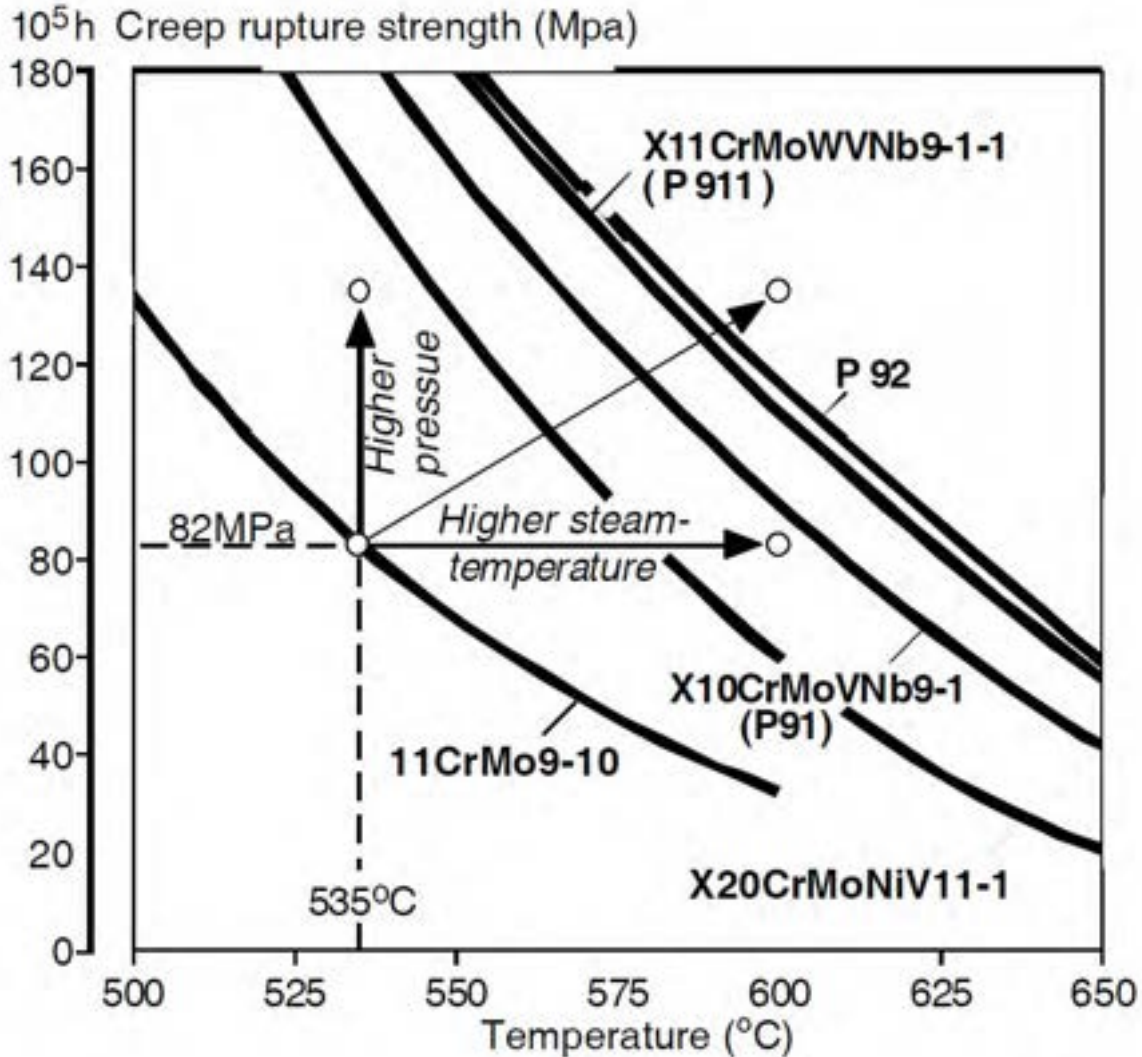


Figura 38 Resistenza a creep in funzione di pressione e temperatura di diversi acciai tra cui il P91

Le parti a temperature inferiori ai 300°C saranno proposte in acciaio al carbonio (un acciaio della categoria equivalente al P11).

Nel documento del TDMA [10] per il sistema di pompaggio è consigliato di interpellare i fornitori di pompe specializzati prendendo in considerazione sia pompe ad immersione che pompe centrifughe. Per le pompe centrifughe sono indicate anche quelle a trascinamento magnetico. In commercio sono disponibili costruttori che forniscono pompe specifiche per il TiCl<sub>4</sub> [14]. In seguito alle indagini sperimentali svolte il materiale individuato per la pompa di alimento dell'impianto a ciclo Rankine sarà di acciaio al carbonio dato che le temperature considerate alle quali è sottoposta sono di circa 100-120°C. Per la lubrificazione sono compatibili con il TiCl<sub>4</sub> oli paraffinici. Le tenute saranno meccaniche.

Le condotte che uniscono lo scambiatore recuperativo con lo scambiatore primario sono pensate in acciaio al carbonio dato che le temperature raggiunte sono inferiori ai 300°C.

Lo scambiatore primario raggiunge temperature ben superiori ai 300°C, quindi il materiale utilizzato sarà acciaio P91. Il quale è utilizzato per temperature e pressioni superiori a quelle previste in questo rapporto.

La turbina costituita da 3 stadi è una macchina composta da più componenti. La cassa è pensata in P91 dato che le temperature di introduzione del  $TiCl_4$  proposte in questa attività di ricerca sono superiori ai 400°C. La palettatura è anch'essa prevista in acciaio P91. Il rotore e l'albero, che è in connessione con il generatore elettrico, non sono a diretto contatto con il fluido di lavoro, il materiale proposto è acciaio al carbonio.

Il condensatore lavora con il fluido a temperature relativamente basse. Nei casi studiati l'ingresso con vapore surriscaldato è a circa 110-130°C e la condensazione è prossima a 80-110°C. Le pressioni operative sono di circa 0.2-0.4 bar. L'acciaio considerato è un acciaio al carbonio.

Tubazioni saranno in acciaio al carbonio forgiato a caldo e formati senza riduzione dello spessore delle pareti e il materiale indicato è funzione della temperatura di impiego: per temperature inferiori a 300°C si indica l'impiego con acciaio al carbonio e per temperature superiori a 300°C acciaio P91.

In caso di necessità di guarnizioni o di tenute in materiale polimerico sono proposti i materiali individuati dall'analisi dalle fonti bibliografiche [18] e [10], che oltre al PTFE, indicano il Novatec Premium e il Kingersil C4400.

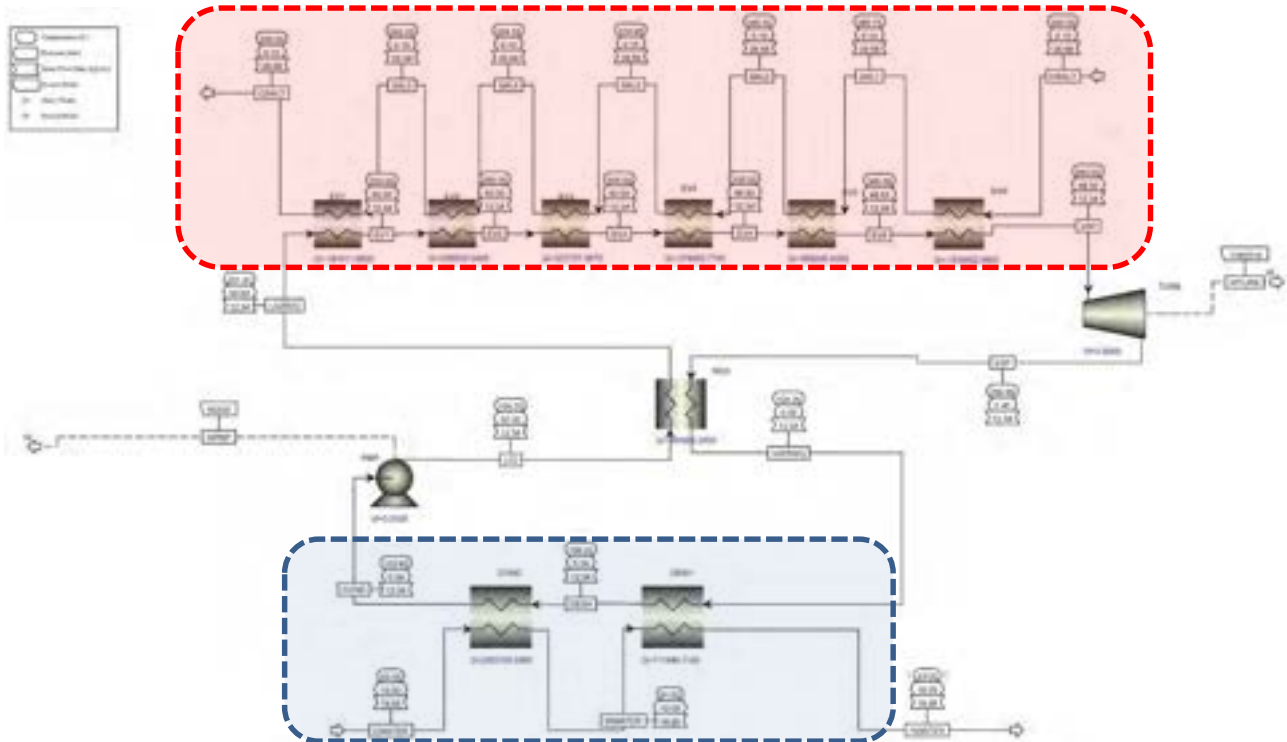
## 4 Approfondimento tecnico economico

Dai risultati sperimentali sulla stabilità termica del  $TiCl_4$  si è compreso che esso può lavorare a temperature superiori ai 500°C. Nell'impianto a ciclo Rankine studiato la sorgente di calore è rappresentata dai sali fusi. La temperatura massima degli stessi è limitata a 500°C per evitare la degradazione termica degli stessi. Quindi la temperatura massima del ciclo termodinamico è limitata a 480°C. Rispetto all'indagine eseguita nel 2013 [23] la temperatura risulta più alta della massima indagata. È stata eseguita una nuova valutazione delle prestazioni dell'impianto di potenza per due configurazioni: con e senza circuito di condensazione a olio. I calcoli sono stati eseguiti con il programma Aspen Plus V7.3, usando come equazione di stato la Peng-Robinson, la quale ha riprodotto con soddisfacente accuratezza i valori sperimentali della tensione di vapore, come mostrato in 2.1.1 del presente rapporto. La potenza di riferimento per l'impianto considerato è di 1000 kWe in assetto cogenerativo e per tale configurazione è stata eseguita un'analisi economica.

### 4.1 Simulazione impianto di potenza

L'impianto di potenza è stato simulato con il software Aspen Plus adottando i valori contenuti nella libreria del programma stesso specifici per il  $TiCl_4$ . In Figura 39 è riportato lo schema di impianto implementato nel software. Lo scambiatore primario è stato simulato impiegando 6 scambiatori di calore per avere un miglior controllo degli andamenti della temperatura del  $TiCl_4$  durante lo scambio termico con i sali fusi, in figura è rappresentato dalla zona evidenziata in rosso. Il componente a valle dello scambiatore primario è la turbina che è connessa allo scambiatore recuperativo che precede il condensatore. Questo componente è stato studiato usando due scambiatori di calore per poter meglio monitorare le temperature in gioco separando

la fase di desurriscaldamento del fluido da quella di condensazione. In figura il condensatore è evidenziato dalla colorazione blu. A seguire la pompa di alimento.



**Figura 39** Schema di impianto definito in Aspen Plus. Si notano i 6 scambiatori nella parte alta che rappresentano lo scambiatore primario. La turbina sulla destra, lo scambiatore recuperativo a valle della turbina. A seguire due scambiatori di calore rappresentanti il condensatore. Sulla sinistra la pompa di alimento.

Nelle successive tabelle come indici di merito per i casi analizzati sono stati definiti i seguenti rendimenti:

$$\eta_{\text{Ciclo,lordo}} = \frac{P_{\text{pale,turbina}}}{\dot{Q}_{\text{in ciclo}}}$$

$$\eta_{\text{Ciclo,netto}} = \frac{\dot{m}(\Delta h_{\text{turbina}} - \Delta h_{\text{pompa}})}{\dot{Q}_{\text{in ciclo}}}$$

$$\eta_{\text{el,Ciclo,netto}} = \frac{P_{\text{el,turbina}} - P_{\text{el,pompa ciclo}}}{\dot{Q}_{\text{in ciclo}}}$$

Lo schema base analizzato prevede un impianto cogenerativo. Data l'elevata reattività del  $\text{TiCl}_4$  con l'acqua è proposto, come nel report dello scorso anno, un circuito ad olio che permette di non mettere direttamente in contatto la condotta contenente  $\text{TiCl}_4$  con l'ambiente. Sarà infatti il circuito a olio che scambierà con l'ambiente esterno (in questo caso rappresentato dal circuito per produzione di acqua calda) raffreddandosi con esso e riscaldandosi con il  $\text{TiCl}_4$ . A causa di questo circuito aggiuntivo sono previste delle temperature di condensazione superiori di circa  $10^\circ\text{C}$  rispetto a un caso in cui lo scambio di calore avvenisse direttamente con dell'impianto per produzione di acqua calda.

Lo schema di impianto proposto è in Figura 40.

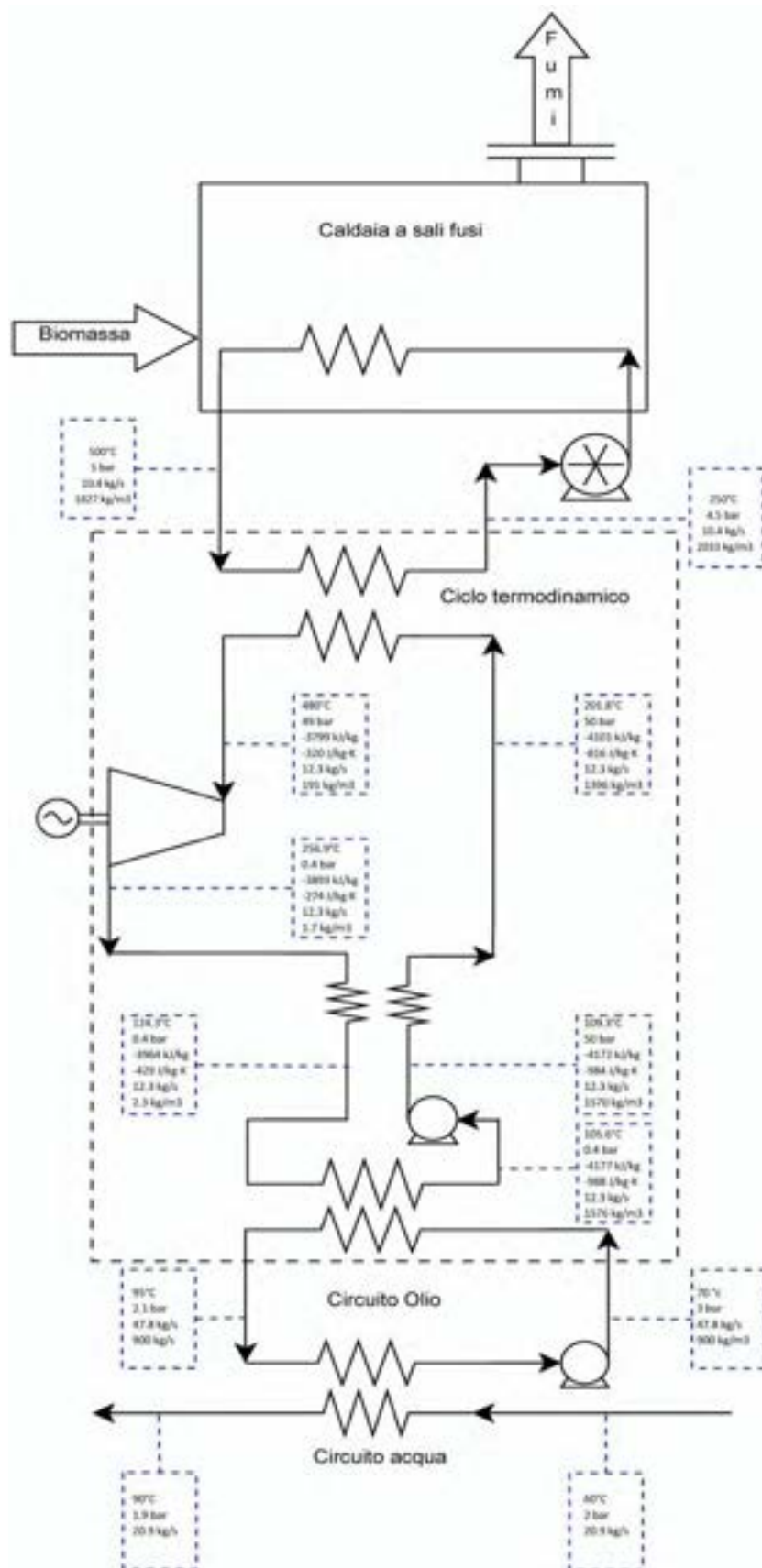
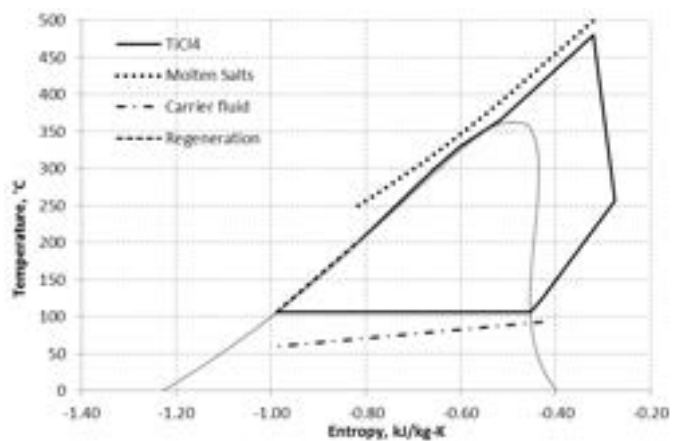


Figura 40 Schema di impianto operante a T max 480°C e P max 50 bar con condensazione con circuito ad olio

Le prestazioni dell'impianto sono riportate in Tabella 4.

**Tabella 4 Risultati dell'impianto operante con  $TiCl_4$  con circuito a olio per condensazione**

Caratterizzazione Impianto		
Variabili indipendenti		
P Max	bar	50.00
T Max	°C	480.00
T max Sali	°C	500.00
T min sali	°C	250.00
Potenza netta ciclo	kWe	1000.00
Ausiliari caldaia	%	1.5
Rendimento caldaia	%	80
Variabili dipendenti		
Potenza turbina	kWe	1060
Potenza pompa ciclo	kWe	60
Potenza pompa sali	kWe	3.9
Potenza pompa olio	kWe	2.9
Ausiliari caldaia	kWe	69.7
Potenza netta impianto	kWe	923.5
Q <sub>in</sub> ciclo	kWth	3718
Q biomassa	kWLHV	4648
Q utile	kWth	2621
η Ciclo netto	%	29.51
η <sub>el</sub> Ciclo lordo	%	28.52
η <sub>el</sub> Ciclo netto	%	26.90
η <sub>el</sub> lordo impianto	%	22.81
η <sub>el</sub> netto impianto	%	19.87
η <sub>th</sub> Impianto	%	56.40
η <sub>globale</sub> Impianto	%	76.27



Dalle esperienze del mondo industriali in impianti frigoriferi sono noti impianti a tenuta senza particolari preoccupazioni di fuoriuscita del fluido di lavoro. Per questo motivo è stato indagato il caso in cui il condensatore possa scambiare direttamente con l'ambiente esterno, in questo caso rappresentato dal circuito ad acqua della cogenerazione.

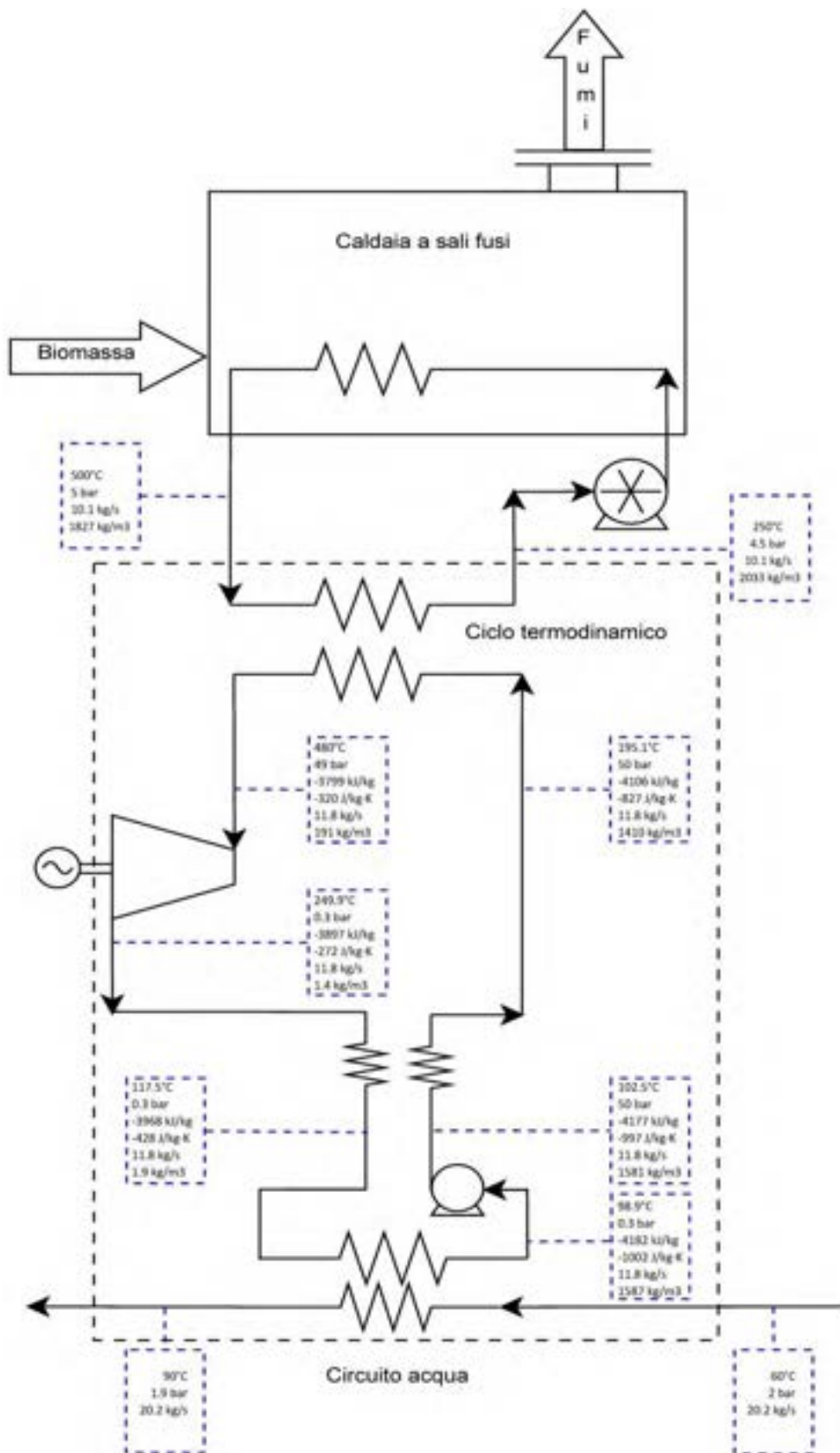
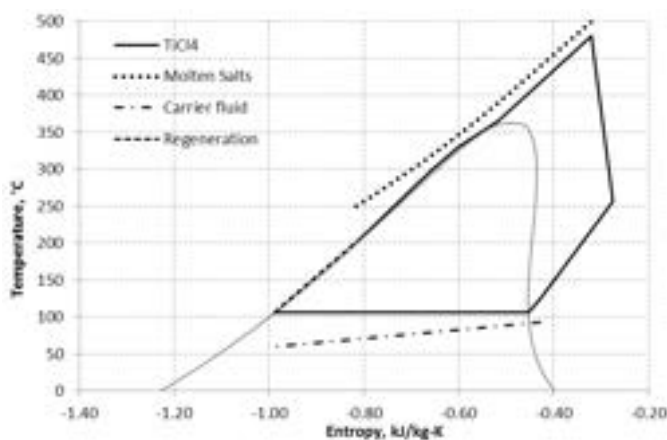


Figura 41 Schema di impianto operante a T max 480°C e P max 50 bar con condensazione con circuito ad acqua

Le prestazioni dell'impianto senza circuito intermedio a olio permettono di operare la condensazione a pressioni inferiori. Questo permette di ottenere prestazioni di impianto migliori. Evitando uno scambiatore aggiuntivo anche il capitale investito risulta essere inferiore. I risultati sono riportati in .

**Tabella 5 Risultati dell'impianto cogenerativo senza circuito intermedio ad olio.**

Caratterizzazione Impianto		
<b>Variabili indipendenti</b>		
P Max	bar	50.00
T Max	°C	480.00
T max Sali	°C	500.00
T min sali	°C	250.09
Potenza netta ciclo	kWe	1000.00
Ausiliari caldaia	%	1.5
Rendimento caldaia	%	80
<b>Variabili dipendenti</b>		
Potenza turbina	kWe	1058
Potenza pompa ciclo	kWe	58
Potenza pompa sali	kWe	4.4
Potenza pompa olio	kWe	0.0
Ausiliari caldaia	kWe	68.0
Potenza netta impianto	kWe	927.56
Q <sub>in</sub> ciclo	kWth	3628
Q biomassa	kWLHV	4535
Q utile	kWth	2532
η Ciclo netto	%	30.22
η <sub>el</sub> Ciclo lordo	%	29.15
η <sub>el</sub> Ciclo netto	%	27.56
η <sub>el</sub> lordo impianto	%	23.32
η <sub>el</sub> netto impianto	%	20.45
η <sub>th</sub> Impianto	%	55.82
η <sub>globale</sub> Impianto	%	76.27



## 4.2 Scelta dei componenti

Molte delle scelte tecniche presentate nel rapporto dello scorso anno sono riproposte anche in questo lavoro e sono di seguito riprese.

### Turbina

#### Scelte Preliminari

Le scelte preliminari effettuate possono essere riassunte nei punti seguenti:

- Si è presa in considerazione la tipologia di espansore più efficiente per l'applicazione in oggetto, vale a dire una turbina a flusso assiale multistadio, operante a numero di giri ottimale<sup>8</sup> (quindi, accoppiata a un riduttore di giri, che aziona a sua volta a un generatore elettrico a 3000 g/1<sup>9</sup>)
- Si è adottata una soluzione che prevede un primo stadio parzializzato, seguito da due stadi ad ammissione totale, vuoi per ottimizzare il rendimento in condizioni nominali, vuoi per ottenere una più semplice modalità di regolazione dell'impianto: al variare delle condizioni operative, si mantengono invariate le condizioni di ammissione in turbina, agendo sull'arco di ammissione della turbina per modificare la portata massica fluente nell'impianto.
- Si è limitato il dimensionamento dettagliato della turbina a una sola configurazione nominale di ciclo: le variazioni del livello di pressione e/temperatura di ammissione in turbina introdotte nell'analisi termodinamica non sono tali da modificare in misura significativa né l'architettura della macchina (servono sempre comunque tre stadi, di cui il primo parzializzato e conviene per tutti i casi interporre un riduttore di giri fra la turbina e il generatore), né i livelli di rendimento politropico ottenibili.
- Si sono valutate le variazioni di rendimento in condizioni fuori progetto e i limiti operativi (minima pressione allo scarico) della macchina con metodologie semplificate, che garantiscono comunque un livello di precisione sufficiente ai fini dell'analisi condotta.

#### Metodologie di progetto della turbina

La progettazione della turbina è stata effettuata adottando un codice di calcolo sviluppato dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, validato su decine di turbine assiali, realizzate per vari livelli di potenza, con vari fluidi di lavoro e diverse taglie. Il codice, denominato AXTUR, inizialmente nato per lo studio di turbine ORC, è stato successivamente utilizzato anche per turbine a vapor d'acqua e per stadi non raffreddati di turbine a gas, a ciclo aperto e chiuso.

In sintesi, il codice si basa sulla teoria monodimensionale delle turbomacchine e incorpora diverse opzioni per le correlazioni di perdite e di angoli di flusso, che consentono, per ognuna delle combinazioni di variabili progettuali che rispettano i vincoli geometrici e fluidodinamici, di ricostruire:

- i triangoli delle velocità,
- la geometria di ogni schiera della turbina (identificata dall'individuazione dei più significativi dati geometrici, quali passo, corda assiale, gola<sup>10</sup>, spessori, ecc.)

---

<sup>8</sup> La soluzione considerata è monoalbero, l'unica compatibile a livello di costi e di semplicità impiantistica con l'applicazione studiata.

<sup>9</sup> Non è stata qui approfondita l'eventuale convenienza economica di adottare un generatore a 1500 g/1'. Entrambe le soluzioni sono tecnicamente fattibili e garantiscono rendimenti elettrici analoghi.

<sup>10</sup> Nel caso di pale subsoniche o transoniche corrisponde con la sezione di uscita del canale interpalare, nel caso di pale supersoniche la sezione minima si sposta a monte e la sezione di scarico aumenta, in base al numero di Mach del flusso allo scarico

- l'andamento dell'espansione (pressione, temperatura, entalpia specifica) a monte e valle di ogni schiera, al diametro medio
- il profilo meridiano
- le prestazioni di ogni stadio e dell'intera macchina.

Essendo stato sviluppato per trattare anche fluidi a elevata massa molecolare e applicazioni per cicli a elevato rapporto di espansione, il codice AXTUR incorpora metodologie e correlazioni specializzate per flussi transonici e supersonici.

Il codice incorpora un *software* di ottimizzazione di funzioni multi-variabili con vincoli lineari e non lineari, che consente di individuare, fra tutte le possibili combinazioni delle variabili indipendenti, quella che fornisce il valore più elevato della funzione obiettivo, che, in genere, si assume pari al rendimento globale della macchina (dalle condizioni totali a monte a quelle statiche a valle dell'eventuale diffusore). Di fatto, il codice considera decine/centinaia di migliaia di diverse scelte progettuali, individuando, con metodi numerici di ottimizzazione, la soluzione migliore. La principale avvertenza nel suo utilizzo, che richiede una certa esperienza all'utilizzatore, è di partire da una combinazione di variabili da ottimizzare che dia luogo a una soluzione che rispetti i vincoli. Una descrizione dettagliata delle metodologie adottate nel codice può essere trovata in numerose pubblicazioni [24] [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31] [32] [33] [34].

Nel caso particolare esaminato, si sono ottimizzate 27 variabili, e il programma di ottimizzazione ha individuato la soluzione ottimale dopo circa 30.000 tentativi.

Dati termodinamici per simulazione della turbina

Poiché l'espansione in una zona del diagramma di stato che non può essere assimilata a un gas perfetto, la trattazione delle proprietà termodinamiche è stata effettuata in due tempi:

- I. si è calcolata l'espansione isoentropica con il codice Aspen Plus
- II. si è costruito un fluido di lavoro reale in AXTUR con la metodologia semplificata illustrata nelle referenze sopra citate

**Tabella 6 Fluido reale modellizzato in AXTUR per mezzo di coefficienti  $\gamma_{PT}$ ,  $\gamma_{PV}$ , Cx e Z per ogni stadio**

<b><math>\gamma_{PT}</math> medio</b>	<b>1.103</b>	<b>costante per tutti gli stadi</b>
<b><math>\gamma_{PV}</math> medio</b>	1.026	costante per tutti gli stadi
<b>Cx</b>	418	costante per tutti gli stadi
<b>Z</b>	0.72(1st) – 0.93(3st)	ricavati note le densità in ingresso e allo scarico. Per lo stadio intermedio si è assunto un valore di 0.81 in input

**Tabella 7 Input AXTUR e verifica dei risultati**

	Aspen	Axtur
<b>MM g/mol</b>		190
<b>M kg/s</b>		13.54
<b>Pin bar</b>		48.5
<b>Tin °C</b>		450
<b>Pout bar</b>		0.45
<b>Dh isoentropico J/kg/K</b>	107000	107021
<b>rho inlet kg/mc</b>	212.327	212.874
<b>rho outlet kg/mc</b>	2.218	2.197
<b>Toutlet reale °C</b>	Circa 230	230.8

## Scambiatore di calore primario

Lo scambiatore di calore primario è uno scambiatore *shell and tube*, con il fluido di lavoro ad alta pressione nei tubi e i sali caldi a bassa pressione nel mantello. Lo scambiatore è stato calcolato e selezionato con il programma AspenTech “Exchanger Design and Rating V8.4” in modalità di calcolo “Design”. Tale modalità di calcolo seleziona la geometria più economica per soddisfare la prestazione richiesta all’interno della classe di scambiatori selezionata dall’utente. Assegnate quindi le condizioni di portata, temperatura e pressione dei fluidi in ingresso e in uscita derivanti dai calcoli delle simulazioni di processo e assegnate le perdite di carico ammissibili, il programma seleziona la geometria ottima e fornisce una stima del costo dello scambiatore. Nel caso le dimensioni dello scambiatore superino limiti legati alla pratica industriale sulla lunghezza complessiva massima e sul diametro della shell, il programma propone soluzioni con scambiatori in serie o in parallelo.

Dal momento che le minime differenze di temperatura nello scambiatore primario sono sempre piccole, è importante che lo scambiatore realizzi un buon controcorrente. Di conseguenza, sono state considerate come possibili classi di scambiatori quelle a singolo passaggio, a doppio passaggio e di tipo “hairpin”. Quest’ultima geometria, da un punto di vista termofluidodinamico, non è molto diversa dalle precedenti, essendo di fatto un lungo scambiatore a singolo passaggio “ripiegato” a metà lunghezza e riportato in Figura 42. In tutti i casi esaminati, le geometrie a doppio passaggio ed *hairpin* si sono dimostrate più convenienti rispetto a quella a singolo passaggio, per la possibilità di mantenere velocità dei fluidi più elevate a pari numero di unità e loro dimensione e quindi coefficienti di scambio termico globali più elevati.

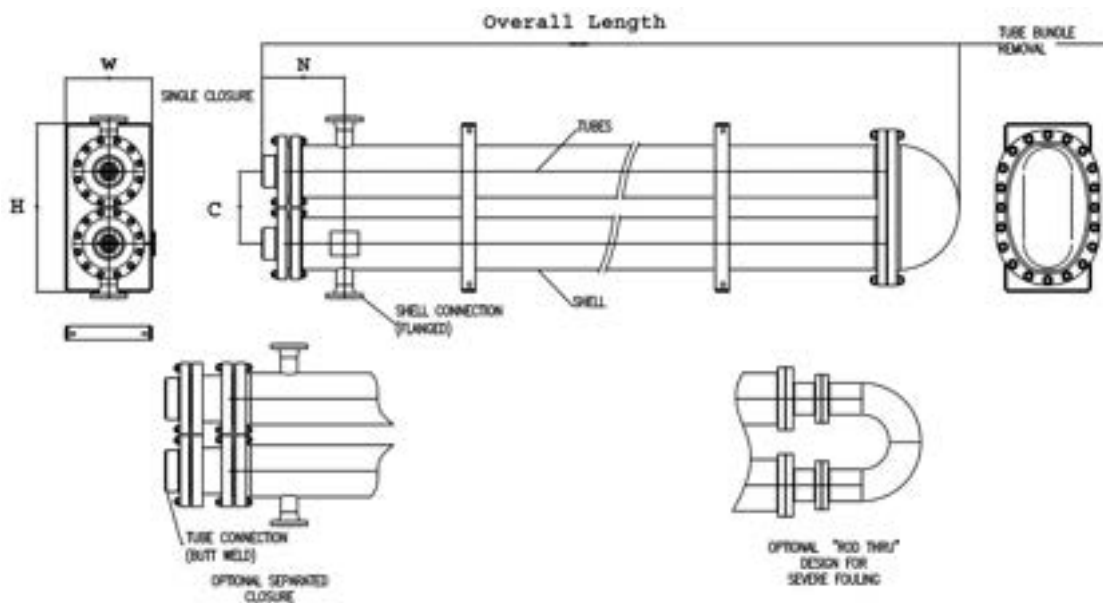


Figura 42 Generica geometria di scambiatori “hairpin” [35].

I dettagli dello scambiatore primario del ciclo di potenza nel caso in cui si adotti il circuito di condensazione ad olio sono riportati in Figura 43. Mentre per il caso con condensazione diretta ad acqua del circuito di teleriscaldamento in .

PAR_ORC													
TICH SuperCritico													
Size	305 /	6000 mm	Type	AMU	Hor	Connected in	1	parallel	4	series			
Surf/unt(eff.)	225.6	m2	Shells/unit	4		Surf/shell (eff.)	56.4			m2			
<b>PERFORMANCE OF ONE UNIT</b>													
Fluid allocation			Shell Side				Tube Side						
Fluid name			Molten Salt				TICH						
Fluid quantity, Total			kg/s				10.4082						
Vapor (In/Out)			kg/s				0						
Liquid			kg/s				10.4082						
Noncondensable			kg/s				0						
Temperature (In/Out)			C				500 / 250						
Dew / Bubble point			C				201.81 / 480.95						
Density (Vap / Liq)			kg/m3				/ 1828.5 / 2033.25 / 1395.64 / 195.18 /						
Viscosity			mPa's				/ 1.0979 / 11.75 / 0.28 / 0.0295 /						
Molecular wt. Vap							189.69						
Molecular wt. NC													
Specific heat			kJ/(kg*K)				/ 1.39 / 1.455 / 0.801 / 0.675 /						
Thermal conductivity			W/(m*K)				/ 0.519 / 0.519 / 0.1266 / 0.0177 /						
Latent heat			kJ/kg				20.9 / 20.9						
Pressure (abs)			bar				5 / 4.65259 / 50 / 49.40129						
Velocity			m/s				0.32 / 3.64						
Pressure drop, allow./calc.			bar				0.5 / 0.34741 / 1.5 / 0.59872						
Fouling resistance (min)			m2*K/W				0.0001 / 0.0001 / 0.00013 / No based						
Heat exchanged		3718.3	KW		MTD corrected			25.02	C				
Transfer rate, Service		658.9	Dirty		602.7	Clean		698.7	W/(m2*K)				
<b>CONSTRUCTION OF ONE SHELL</b>													
<b>Sketch</b>													
Design/vac/test pressure/g			bar				8.4 / / 60 / /						
Design temperature			C				500 / 450						
Number passes per shell							1 / 1						
Corrosion allowance			mm				1.59 / 1.59						
Connections		In	mm		1	203.2 / -		1		152.4 / -			
Sizing		Out	mm		1	203.2 / -		1		152.4 / -			
Nominal		Intermediate	mm		1	203.2 / -		1		152.4 / -			
Tube No.	56	OD	25.4	Tks- Avg	2.77	mm	Length	6000	mm	Pitch	31.75	mm	
Tube type	Plain		Material				Carbon Steel		Tube pattern			30	
Shell	Carbon Steel		ID	304.8	OD	323.85	mm	Shell cover	Carbon Steel				
Channel or bonnet	Carbon Steel				Channel cover	Carbon Steel							
Tube-sheet-stationary	Carbon Steel				Tube-sheet-floating	-							
Floating head cover	-				Impingement protection	None							
Baffle-cross	Carbon Steel		Type	Single segmen		Cut(%d)	40.95 H	Spacing: o/c	310			mm	
Baffle-long	-		Seal type	inlet								642.48	mm
Supports-tube	U-bend				Type								
Bypass seal	Tube-tubesheet joint				Exp. 2 grv								
Expansion joint	-				Type								
RhoV2-Inlet nozzle	54	Bundle entrance			26	Bundle exit			23	kg/(m*s2)			
Gaskets - Shell side	Flat Metal Jacket Fibe				Tube Side	Flat Metal Jacket Fibe							
Floating head	-												
Code requirements	ASME Code Sec VII Div 1					TEMA class			C - general service				
Weight/Shell	2788	Filled with water				3104.3	Bundle		1203.1	kg			
Remarks													

Figura 43 Specifiche dello scambiatore primario per il ciclo di potenza con il condensatore con circuito ad olio

PAR_ORC												
TICI4 SuperCritico												
Size	305 /	6000 mm	Type	AMU	Hor	Connected in	1	parallel	4	series		
Surfunt(eff.)	225.6	m2	Shells/unit	4	Surf/shell (eff.)	56.4	m2					
PERFORMANCE OF ONE UNIT												
Fluid allocation	Shell Side				Tube Side							
Fluid name	Molten Salt				TICI4							
Fluid quantity, Total	kg/s				13.541							
Vapor (In/Out)	kg/s				0							
Liquid	kg/s				13.541							
Noncondensable	kg/s				0							
Temperature (In/Out)	C				195.1 / 480.75							
Dew / Bubble point	C				366.35 / 360							
Density (Vap / Liq)	kg/m3				/ 1826.5 / 2033.25 / 1409.46 / 191.13 /							
Viscosity	mPa*s				/ 1.0979 / 11.76 / 0.2872 / 0.0291 /							
Molecular wt, Vap					169.69							
Molecular wt, NC												
Specific heat	kJ/(kg*K)				/ 1.39 / 1.465 / 0.797 / 0.647 /							
Thermal conductivity	W/(m*K)				/ 0.519 / 0.519 / 0.1272 / 0.0177 /							
Latent heat	kJ/kg				20.9 / 20.9							
Pressure (abs)	bar				5 / 4.57568 / 50 / 49.27389							
Velocity	m/s				0.36 / 4.06							
Pressure drop, allow./calc.	bar				0.5 / 0.42432 / 1.5 / 0.72612							
Fouling resistance (min)	m2*K/W				0.0001 / 0.0001 / 0.0013 / As based							
Heat exchanged	4159.1 kW				MTD corrected 27.68 C							
Transfer rate, Service	661.5 Dirty				631.1 Clean 737 W/(m2*K)							
CONSTRUCTION OF ONE SHELL							Sketch					
		Shell Side			Tube Side							
Design/vac/test pressure g	bar	8.4 /	/	60 /	/	/						
Design temperature	C	500			450							
Number passes per shell		1			1							
Corrosion allowance	mm	1.59			1.59							
Connections	In	mm	1	203.2 /	-	1	152.4 /	-				
	Out	mm	1	203.2 /	-	1	152.4 /	-				
	Nominal	mm	1	203.2 /	-	1	152.4 /	-				
Tube No.	55	OD	25.4	Tks. Avg	2.77	mm	Length <td>6000</td> <td>mm</td> <td>Pitch <td>31.75</td> <td>mm</td> </td>	6000	mm	Pitch <td>31.75</td> <td>mm</td>	31.75	mm
Tube type	Plain	Material	Carbon Steel			Tube pattern	30					
Shell	Carbon Steel	ID	304.8	OD	323.85	mm	Shell cover	Carbon Steel				
Channel or bonnet	Carbon Steel	Channel cover	Carbon Steel									
Tubesheet-stationary	Carbon Steel	Tubesheet-floating	-									
Floating head cover	-	Impingement protection	None									
Baffle-cross	Carbon Steel	Type	Single segmen	Cut(%d)	40.96 H	Spacing: c/c	310	mm				
Baffle-long	-	Seal type	Inlet 640.48								mm	
Supports-tube	U-bend			Type								
Bypass seal	Tube-tubesheet joint			Exp.	2 grv							
Expansion joint	Type											
RhoV2 Inlet nozzle	68	Bundle entrance	32	Bundle exit	29	kg/(m*s2)						
Gaskets - Shell side	Flat Metal Jacket Fibe			Tube Side	Flat Metal Jacket Fibe							
Floating head	-											
Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1				TEMA class	C - general service						
Weight/Shell	2788		Filled with water	3104.3		Bundle	1203.1			kg		
Remarks												

Figura 44 Specifiche dello scambiatore primario per il ciclo di potenza con condensazione diretta ad acqua

## Recuperatore

I rigeneratori sono costituiti da batterie con alettatura continua e tubi mandrinati, ispirati dai prodotti del produttore LU-VE [36], e sono calcolati con il codice di calcolo utilizzato dall'azienda. Il vapore, che per le basse densità e conducibilità è caratterizzato da coefficienti di scambio termico ridotti, fluisce sulla parte alettata, mentre il liquido fluisce all'interno dei tubi. Per massimizzare il flusso termico e considerando la mancanza di impurità nel fluido, è stata utilizzata una geometria con passo aletta ridotto (1.8 mm) e geometria ondulata. Per le temperature di funzionamento, il materiale selezionato per tubi e aletta un comune acciaio al carbonio. I calcoli sono stati eseguiti con il software dell'azienda sopracitata, che come impostazione predefinita prevede un calcolo con una lega di Cupronichel, la quale presenta caratteristiche di scambio termico molto simili a quelle del comune acciaio al carbonio. I dettagli dei rigeneratori per i cicli con  $TiCl_4$  sono riportati nella Figura 45 e nella 68Figura 46. Il vantaggio di poter usare un acciaio al carbonio invece che la lega cupronichel risiede in un minor costo del materiale.

Nel rapporto dello scorso anno la lunghezza dei tubi e il loro numero in direzione trasversale erano stati definiti in modo da mantenere dimensioni frontali simili a quelli del condensatore. In questo rapporto sono state modificate le condizioni operative del ciclo di potenza e di conseguenza le dimensioni degli scambiatori. Di fatto si è preferito dimensionare lo scambiatore recuperativo in modo indipendente dagli ingombri del condensatore, che per il ciclo proposto, presenta 3 moduli in parallelo dalle misure compatte che possono comunque essere disposti in maniera strategica con lo scambiatore recuperativo al fine di contenere i volumi complessivi. Per il caso con condensazione indiretta (tramite circuito ad olio) la lunghezza dei tubi risulta essere di 7000 mm mentre per il caso con condensazione diretta ad acqua la lunghezza dei tubi risulta 6900 mm. L'ingombro trasversale risulta in entrambi i casi di 500 mm.

Customer : LUVE - Contardo  
 Reference: Date: 03-10-2014  
 Ver. 5.07

FLUID OUTSIDE TUBES: TiCl4-G  
 Mass Flow Q = 12.340 kg/s  
 Average volume flow Qin= 22368.1 mc/h  
 Temperature (inlet/outlet) TS1= 256.950 C TS2= 124.435 C  
 Velocity (std/real) Vst= 2.878 m/s Vef= 1.775 m/s  
 Pressure loss Dpa= 169.571 Pa = 17.296 mm ca

FLUID INSIDE TUBES: TiCl4-L  
 Mass Flow Qw = 12.340 kg/s = 29838.9 lt/h  
 Temperature (inlet/outlet) Te = 109.250 C Tu = 201.934 C  
 Velocity vw = 1.057 m/s  
 Pressure loss Dpw= 44.568 kPa = 4.546 m ca  
 (includes 13.6 kPa in headers)

CAPACITY : P = 884.532 kw = 760697.1 kcal/h

DIMENSIONS: Fin pack 7000x500x260 - Frame 7000x500x260  
 Coil weight est.= 765.94 kg (216.41 Tube; 541.94 Fin; 7.58 Head)  
 External surface= 904.01 m2 Internal volume = 118.907 lt  
 Ext/int surface = 18.781 Tube SMOOTH  
 Tube int. diam. = 9.120 !NS! Tube thickness = 0.500 !NS!  
 Fin spacing = 1.800 Fin thickness = 0.120  
 Tubes spacing = 25.000 Rows spacing = 21.650

----- Additional information: -----  
 HT coeff. kw/m2K ext/int= 0.7930 2.3672 Liq.temp.ED = 30.0000  
 Fouling m2K/kw ext/int= 0.0000 0.0000 LMTD (DTm) = 30.9409  
 C.molt heat tr. ext/int= 1.0000 1.0000 Intern.DTmin= 0.0000  
 C.molt pr.loss ext/int= 1.0000 1.0000 Corr.by-pass= 1.0000  
 Dp headers kPa in/out= 6.7802 6.7802 Sizing coeff= 1.2500  
 Vel.connect. m/s in/out= 0.9953 0.9953 Excess surf.= 0.0000  
 Fin efficiency 1/3 m/s= 0.9590 0.9292 Fsup notube = 0.1500  
 Coeff. HF1,HF2 kw/m2K= 0.5002 0.5066 Miss.tubes = 0

TDN prop.: ro,kg/m3 cp,kJ/kgK k,w/mK mu,mPas RoL= 1488.795  
 External: 1.986 0.5405 0.0108 0.0152 Gms= 1574.181  
 Internal: 1488.795 0.7735 0.1310 0.3394 Re = 42294.6

3

Figura 45 Recuperatore per il caso a condensazione tramite circuito ad olio

Customer :	LUVE - Contardo				
Reference:	Date: 03-10-2014 Ver. 5.07				
FLUID OUTSIDE TUBES: TiCl <sub>4</sub> -G					
Mass Flow	Q =	11.830	kg/s		
Average volume flow	Q <sub>in</sub> =	26400.0	mc/h		
Temperature (inlet/outlet)	TS1=	249.940	C	TS2=	117.649 C
Velocity (std/real)	Vst=	2.799	m/s	Vef=	2.126 m/s
Pressure loss	Dpa=	196.922	Pa	=	20.086 mm ca
FLUID INSIDE TUBES: TiCl <sub>4</sub> -L					
Mass Flow	Q <sub>w</sub> =	11.830	kg/s	=	28364.8 lt/h
Temperature (inlet/outlet)	Te =	102.490	C	Tu =	195.223 C
velocity	V <sub>w</sub> =	1.005	m/s		
Pressure loss	D <sub>pw</sub> =	40.701	kPa	=	4.152 m ca
					(includes 12.4 kPa in headers)
CAPACITY :					
	P =	844.988	kw	=	726689.6 kcal/h
DIMENSIONS: Fin pack 6900x500x260 - Frame 6900x500x260					
Coil weight est.=	755.12	kg		(213.34 Tube; 534.20 Fin; 7.58 Head)	
External surface=	891.10	m <sup>2</sup>		Internal volume =	117.339 lt
Ext/int surface =	18.781			Tube SMOOTH	
Tube int. diam. =	9.120	!NS!		Tube thickness =	0.500 !NS!
Fin spacing =	1.800			Fin thickness =	0.120
Tubes spacing =	25.000			Rows spacing =	21.650
----- Additional information: -----					
HT coeff. kw/m <sup>2</sup> K ext/int=	0.7760	2.2624		Liq.temp.ED =	30.0000
Fouling m <sup>2</sup> K/kw ext/int=	0.0000	0.0000		LMTD (DTm) =	30.8188
C.molt heat tr. ext/int=	1.0000	1.0000		Intern.DTmin=	0.0000
C.molt pr.loss ext/int=	1.0000	1.0000		Corr.by-pass=	1.0000
Dp headers kPa in/out=	6.1789	6.1789		Sizing coeff=	1.2500
Vel.connect. m/s in/out=	0.9461	0.9461		Excess surf.=	0.0000
Fin efficiency 1/3 m/s=	0.9592	0.9296		Fsup notube =	0.1500
Coeff. HF1,HF2 kw/m <sup>2</sup> K=	0.4969	0.5067		Miss.tubes =	0
TDN prop.:	ro,kg/m <sup>3</sup>	cp,kJ/kgK	k,w/mK	mu,mPas	RoL= 1501.440
External:	1.613	0.5395	0.0106	0.0150	Gms= 1509.122
Internal:	1501.440	0.7704	0.1317	0.3510	Re = 39206.5

Figura 46 Recuperatore per caso con condensazione ad acqua

## Condensatore

Analogamente a quanto fatto per lo scambiatore primario, anche il condensatore è stato calcolato con il programma AspenTech "Exchanger Design and Rating V8.4". La geometria selezionata è quella a flusso incrociato, che massimizza la superficie frontale di attraversamento del fascio tubiero e quindi permette di limitare le perdite di carico del vapore. Nei casi a TiCl<sub>4</sub>, il fluido di raffreddamento del condensatore è olio Mobiltherm 605, usualmente utilizzato come fluido intermedio per il riscaldamento del TiCl<sub>4</sub> in processi industriali. Questa scelta è stata fatta per evitare rischi connessi al miscelamento del fluido di lavoro con acqua nel caso di rottura accidentale dei tubi. Il contatto tra TiCl<sub>4</sub> e acqua deve infatti essere evitato in ogni modo, come discusso in precedenza. D'altra parte, il migliore tipo di olio da utilizzare nel condensatore dovrebbe garantire alto scambio termico a bassa temperatura, altri olii in commercio hanno proprietà termofisiche migliori, ma dai fornitori contattati non ci è stata data una indicazione precisa di alcun prodotto tranne che per il menzionato Mobiltherm 605. Il raffreddamento dell'olio caldo uscente dal condensatore andrà poi a sua volta raffreddato con l'acqua della rete di teleriscaldamento, come discusso nel paragrafo successivo. Ad ogni modo in questo rapporto anche il condensatore con scambio diretto ad

acqua è stato preso in considerazione, prendendo ispirazione dagli impianti frigoriferi completamente sigillati.

I dettagli del condensatore di  $TiCl_4$  con circuito ad olio sono riportati in Figura 47. In Figura 48 è invece riportato il condensatore del ciclo senza ciclo intermedio a olio, che utilizza direttamente l'acqua per il teleriscaldamento come fluido refrigerante.

Heat Exchanger Specification Sheet

PAR_ORC												
TiCl4 SuperCritico Condensatore												
Size	665 /	1650 mm	Type	AMU	Hor	Connected in	3	parallel	1	series		
Surf/unt(eff.)	332.3	m2	Shells/unt	3		Surf/shell (eff.)	110.8			m2		
<b>PERFORMANCE OF ONE UNIT</b>												
Fluid allocation			Shell Side				Tube Side					
Fluid name			Mobilthm 605				TiCl4					
Fluid quantity, Total			kg/s				49.5575					
Vapor (In/Out)			kg/s				0 / 0 / 12.34 / 0.0939					
Liquid			kg/s				49.5575 / 49.5575 / 0 / 12.2461					
Noncondensable			kg/s				0 / 0					
Temperature (In/Out)			C				70 / 83 / 124.26 / 103.61					
Dew / Bubble point			C				106.83 / 106.83					
Density (Vap / Liq)			kg/m3				/ 900 / 900 / 2.33 / 2.22 / 1570.48					
Viscosity			mPa's				/ 4.68 / 4.68 / 0.0131 / 0.0125 / 0.4264					
Molecular wt. Vap							189.69 / 189.69					
Molecular wt. NC												
Specific heat			kJ/(kg*K)				/ 2.3 / 2.3 / 0.531 / 0.528 / 0.758					
Thermal conductivity			W/(m*K)				/ 0.125 / 0.125 / 0.0091 / 0.0086 / 0.1356					
Latent heat			kJ/kg				201.7 / 201.7					
Pressure (abs)			bar				3 / 2.96159 / 0.4 / 0.35					
Velocity			m/s				0.54 / 17.28					
Pressure drop, allow./calc.			bar				0.5 / 0.03841 / 0.04 / 0.05754					
Fouling resistance (min)			m2*K/W				0.0001 / 0.0001 / 0.00013 / As based					
Heat exchanged			2621.6 kW				MTD corrected 22.06 C					
Transfer rate, Service			357.7 Dirty				349.8 Clean 380.1 W/(m2*K)					
<b>CONSTRUCTION OF ONE SHELL</b>										<b>Sketch</b>		
			Shell Side				Tube Side					
Design/wc/test pressure, g			bar				80 / / / 8.4 / / /					
Design temperature			C				450 / 500					
Number passes per shell							1 / 1					
Corrosion allowance			mm				1.59 / 1.59					
Connections			In mm				1 508 / / / 1 355.6 / / /					
Sizing			Out				1 508 / / / 1 355.6 / / /					
Nominal			Intermediate				/ / / / /					
Tube No	330	OD	25.4	Tks- Avg	2.77	mm	Length	1650	mm	Pitch	31.75	mm
Tube type	Plain			Material			Carbon Steel		Tube pattern			30
Shell	Carbon Steel			ID	665	OD	762	mm	Shell cover	Carbon Steel		
Channel or bonnet	Carbon Steel						Channel cover	Carbon Steel				
Tubesheet-stationary	Carbon Steel						Tubesheet-floating	-				
Floating head cover	-						Impingement protection	None				
Baffle cross	Carbon Steel			Type	Single segme	Cut(%id)	29.33 H	Spacing, c/c	235	mm		
Baffle-long	-			Seal type				Inlet	789.48	mm		
Supports-tube				U-bend	Type							
Bypass seal	Tube-tubesheet joint						Exp. 2 grv					
Expansion joint	-											
Type												
RhoV2-Inlet nozzle	13	Bundle entrance				32	Bundle exit		32	kg/(m*s2)		
Gaskets - Shell side	Flat Metal Jacket Fibe				Tube Side				Flat Metal Jacket Fibe			
Floating head	-											
Code requirements	ASME Code Sec VIII Div 1						TEMA class		C - general service			
Weight/Shell	8743.5	Filled with water				9186.2	Bundle		2851.7	kg		
Remarks												

Figura 47 Specifiche del condensatore ad olio del TiCl4

### Heat Exchanger Specification Sheet

PAR_ORC											
TIC4 SuperCritico Condensatore											
Size	621 /	1200 mm	Type	AMU	Hor	Connected in	4	parallel	1	series	
Surf/mtl(eff.)	287.9	m <sup>2</sup>	Shells/unit	4		Surf/mtl (eff.)	72			m <sup>2</sup>	
<b>PERFORMANCE OF ONE UNIT</b>											
Fluid allocation			Shell Side				Tube Side				
Fluid name			Water				TIC4				
Fluid quantity, Total			20.1618				11.8312				
Vapor (In/Out)			kg/s		0	0	11.8312		0.1139		
Liquid			kg/s		20.1618	20.1618	0		11.7193		
Noncondensable			kg/s		0		0				
Temperature (In/Out)			C		60	90	117.5		96.38		
Dew / Bubble point			C				99.52		99.52		
Density (Vap / Liq)			kg/m <sup>3</sup>		/ 983.37	/ 965.32	1.85 /		1.76 / 1501.72		
Viscosity			mPa*s		/ 0.4686	/ 0.3144	0.0129 /		0.0122 / 0.4613		
Molecular wt, Vap							189.69		189.69		
Molecular wt, NC											
Specific heat			kJ/(kg*K)		/ 4.178	/ 4.198	0.53 /		0.526 / 0.753		
Thermal conductivity			W/(m*K)		/ 0.6539	/ 0.6746	0.009 /		0.0084 / 0.1368		
Latent heat			kJ/kg				204.1		204.1		
Pressure (abs)			bar		3	2.99814	0.3136		0.2816		
Velocity			m/s		0.21		18.55				
Pressure drop, allow./calc.			bar		0.5	0.00166	0.032		0.04295		
Fouling resistance (min)			m <sup>2</sup> *K/W		0.0001		0.0001		0.00013 Ao based		
Heat exchanged			2531.9		kW		MTD corrected		19.89 C		
Transfer rate, Service			442.2		Dirty		770		Clean 933.9 W/(m <sup>2</sup> *K)		
<b>CONSTRUCTION OF ONE SHELL</b>						<b>Sketch</b>					
			Shell Side			Tube Side					
Design/vic/test pressure g			bar 60 / /			8.4 / /					
Design temperature			C 450			500					
Number passes per shell			1			1					
Corrosion allowance			mm 1.50			1.50					
Connections			In mm 1 457.2 / -			1 304.8 / -					
Sizing			Out 1 457.2 / -			1 304.8 / -					
Nominal			Intermediate / -			/ -					
Tube No.			278			OD 25.4			Tks- Avg 2.77 mm Length 1200 mm Pitch 31.75 mm		
Tube type			Plain			Material Carbon Steel			Tube pattern 30		
Shell			Carbon Steel			ID 621 OD 711.2 mm			Shell cover Carbon Steel		
Channel or bonnet			Carbon Steel						Channel cover Carbon Steel		
Tubesheet-stationary			Carbon Steel						Tubesheet-floating -		
Floating head cover			-						Impingement protection None		
Baffle-cross			Carbon Steel			Type Single segme			Cut(%d) 23.43 H Spacing o/c 185 mm		
Baffle-long			-			Seal type			Inlet 668.46 mm		
Supports-tube						U-bend			Type		
Bypass seal						Tube-tubesheet joint			Exp. 2 grv		
Expansion joint			-			Type					
RhoV2-Inlet nozzle			2			Bundle entrance			3 Bundle exit 3 kg/(m <sup>2</sup> *s)		
Gaskets - Shell side			Flat Metal Jacket Fibe			Tube Side			Flat Metal Jacket Fibe		
Floating head			-								
Code requirements			ASME Code Sec VIII Div 1			TEMA class			C - general service		
Weight/Shell			6268.3			Filled with water			6568.5 Bundle 1976.9 kg		
Remarks											

Figura 48 Specifiche del condensatore di TIC4 tramite acqua del circuito di teleriscaldamento

### Altri scambiatori per la dissipazione del calore

Per i cicli a  $TiCl_4$ , che utilizzano olio per il raffreddamento del condensatore, è necessario uno scambiatore per la cessione di calore dall'olio all'acqua per il teleriscaldamento. Uno scambiatore a piastre è stato selezionato a questo fine, che consente geometrie compatte ed è adatto per applicazioni con fluidi a bassa pressione. Anche in questo caso, per il calcolo è stato utilizzato il programma AspenTech "Exchanger Design and Rating V8.4". I dettagli geometrici selezionati sono riportati in Figura 49.

	Hot Side		Cold Side	
	In	Out	In	Out
Total mass flow rate	49.56 kg/s		19.1941 kg/s	
Vapour mass flow rate	0 kg/s	0 kg/s	0 kg/s	0 kg/s
Liquid mass flow rate	49.56 kg/s	49.56 kg/s	19.1941 kg/s	19.1941 kg/s
Vapour mass quality	0	0	0	0
Temperature	93 C	70 C	60 C	90 C
Pressure	3 bar	2.70101 bar	3 bar	2.96793 bar

Heat transfer coeff (mean)	647.1 W/(m <sup>2</sup> *K)	2974 W/(m <sup>2</sup> *K)
Fouling resistance	0 m <sup>2</sup> *K/W	0 m <sup>2</sup> *K/W
Velocity (Port/Plate)	1.12 m/s 0.18 m/s	0.42 m/s 0.07 m/s
Wall shear stress (mean)	7.42 N/m <sup>2</sup>	0.75 N/m <sup>2</sup>
Pressure drop (allow/calc)	0.3 bar 0.29899 bar	0.3 bar 0.03207 bar

Total heat exchanged	2621.7 kW	
Overall coef. (dirty/clean)	521.2 W/(m <sup>2</sup> *K)	521.2 W/(m <sup>2</sup> *K)
Effective surface area	1037.3 m <sup>2</sup>	
Effective MTD	5.81 C	
Actual/Reqd. area (dirty/clean)		1.2
Risk of maldistribution	No	

No of Exchangers	1	
No of Plates	721	
Passes (hot/cold)	3	3
Channels (hot/cold)	360	360
Plate length	2259.93 mm	
Plate width	725 mm	
Plate pitch	4.11 mm	
Plate thickness	0.6 mm	
Port diameter	250 mm	
Chewon angle	45 Degrees	

Figura 49 Scambiatore a piastre per lo scambio termico tra olio e acqua del circuito di teleriscaldamento

Per il funzionamento dell'impianto in piena produzione elettrica, è necessario un altro scambiatore per lo smaltimento del calore. In assenza dell'utenza termica, lo smaltimento del calore deve necessariamente avvenire verso l'ambiente. A questo fine, uno scambiatore ad aria ventilato "dry cooler" è stato selezionato, per raffreddare l'acqua calda prodotta dal raffreddamento dell'olio nello scambiatore a piastre. La geometria e il calcolo dello scambiatore derivano dal programma di selezione LU-VE [36].

Per il calcolo è stata assunta una temperatura ambiente nominale di 25°C. Per il mantenimento delle prestazioni a temperature ambiente più elevate, sarebbe possibile installare spruzzatori di acqua che aumentano la potenza scambiata.

Lo scambiatore selezionato è un modulo a "V" analogo a quello riportato nel rapporto dell'attività dello scorso anno [23], con 2 file di 7 ventilatori ciascuna. Il consumo elettrico dei ventilatori non è trascurabile e corrisponde a circa lo 0.7% della potenza termica smaltita.

### 4.3 Costi di investimento

Per confrontare gli impianti su una base economica sono stati utilizzati i dati e le funzioni che seguono per ciascun componente del ciclo:

- Scambiatore di calore primario, condensatore e scambiatore a piastre acqua-olio: per questi scambiatori, calcolati con il programma AspenTech “Exchanger Design and Rating V8.4”, i costi in US\$ sono forniti dal programma stesso. Considerando un cambio €/\\$=1.3 e aggiungendo ai costi indicati dal programma il 30% di overhead.
- Rigeneratore e dry cooler: per questi scambiatori, calcolati sulla base delle geometrie LU-VE, i costi sono stati definiti sulla base di offerte preliminari chieste al produttore.
- Turbina: per la turbina è stata utilizzata la correlazione seguente [37], funzione di potenza, numero di stadi e dimensione dell’ultimo stadio (size parameter, SP), definita sulla base dell’esperienza degli autori con costruttori di turbine.

$$C_{Tur} = C_0 \left( \frac{n}{n_0} \right)^{0.5} \left( \frac{SP}{SP_0} \right)^{1.1} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{0.7}$$

- dove  $C_0 = 1230$  k€,  $n_0 = 2$ ,  $SP_0 = 0.18$  m e  $P_0 = 10$  MW.
- Generatore elettrico e riduttore di giri: il costo del generatore è stato definito con la funzione seguente ( $P_{el,0} = 5000$  kW e  $C_0 = 200$  k€), che utilizza la potenza elettrica come parametro di scala. Il costo del riduttore di giri è stato assunto pari al 40% del generatore elettrico.

$$C_{Gen} = C_0 \cdot \left( \frac{P_{el}}{P_{el,0}} \right)^{0.67}$$

- Pompa: il costo della pompa del ciclo è stato definito con la funzione seguente ( $P_{el,0} = 200$  kW e  $C_0 = 14$  k€)

$$C_{pump} = C_0 \cdot \left( \frac{P_{el}}{P_{el,0}} \right)^{0.67}$$

- I costi BOP (balance of plant) di altri ausiliari, piping, struttura, etc... sono stati assunti pari al 60% del costo dei componenti del ciclo.

**Tabella 8 Costi di investimento assoluti e al kW installato degli impianti analizzati**

	Unità misura	Con circuito olio	Senza circuito olio
P Max	bar	50.00	50.00
T Max	°C	480.00	480.00
T max Sali	°C	500.00	500.00
T min sali	°C	250.09	250.09
<b>Costi assoluti</b>			
Scambiatore primario	€	179400	179400
Rigeneratore	€	14690	14479
Condensatore	€	260373	288512
Olio-Acqua a piastre	€	85481	0
Dry cooler	€	43100	41779
Turbina	€	333413	363219
Pompa	€	6271	6074
Generatore elettrico	€	70756	70630
Moltiplicatore giri	€	28302	28252
BOP	€	613072	595407
Fluido	€	6866	6866
Totale ORC	€	1641725	1594617
Impianto biomassa	€	3332700	3278656
Opere civili e ing.	€	600000	600000
<b>Costi specifici</b>			
PHE	€/kW	194	193
Rigeneratore	€/kW	16	16
Condensatore	€/kW	282	311
Olio-Acqua a piastre	€/kW	93	0
Dry cooler	€/kW	47	45
Turbina	€/kW	361	392
Pompa	€/kW	7	7
Generatore elettrico	€/kW	77	76
Moltiplicatore giri	€/kW	31	30
BOP	€/kW	664	642
Fluido	€/kW	7	7
Totale ORC	€/kW	1778	1719
Impianto biomassa	€/kW	3609	3535
Opere civili e ing.	€/kW	650	647
Totale	€/kW	7814	7620

#### 4.4 Costo dell'elettricità

Per questa parte dell'analisi sono state fatte altre assunzioni su costo e prestazioni della caldaia, su parametri finanziari e sulle ore di funzionamento in cogenerazione e in piena produzione elettrica. Il costo della caldaia a biomassa (inclusi sistemi ausiliari e trattamento fumi) è stato considerato pari a 3500 k€, per una taglia di 5 MW<sub>LHV</sub> di biomassa bruciata, come trasmesso da ENEA. Per taglie diverse è stata utilizzata la classica legge esponenziale, con fattore di scala 0.67 e Q<sub>LHV</sub> espresso in MW:

$$C_{caldaia} [k€] = 3500 \cdot \left( \frac{Q_{LHV}}{5} \right)^{0.67}$$

I costi per le opere civili e per l'ingegneria sono stati assunti pari a 600 k€ per gli impianti da 1 MW. Per stimare i costi associati al consumo della biomassa, è stato assunto un rendimento di caldaia dell'80%, indipendente dalla temperatura di ritorno dei sali. Per la biomassa è stato poi considerato un costo di 25 €/t, con un potere calorifico di 2.9 MWh<sub>LHV</sub>/t. Il fattore di utilizzo dell'impianto è stato assunto pari a 6000 h/anno, di cui 2500 in assetto cogenerativo e 3500 in piena produzione elettrica. Per il funzionamento cogenerativo sono stati assunti ricavi dalla vendita del calore di 30 €/MWh. L'analisi economica è stata svolta con l'obiettivo di calcolare il costo dell'energia elettrica al primo anno di funzionamento. Il contributo dei costi di investimento sul costo dell'energia elettrica prodotta è stato calcolato con il metodo del *Capital Carrying Charge*, assumendo un *First Year Carrying Charge Factor* del 13%. Questo significa che il primo anno (e analogamente gli anni successivi a meno dell'effetto di inflazione e altri parametri finanziari) deve essere ripagato il 13% del costo di investimento per rientrare dall'investimento stesso. Infine, per i costi O&M fissi si è considerato un costo annuale di 20 €/kW<sub>e, lordo</sub> e un ricambio del fluido del ciclo ogni 5 anni. I risultati dell'analisi economica sono riportati in Tabella 9. Rispetto ai casi investigati lo scorso anno, con costi dell'elettricità compresi tra 164 e 189 €/MWh, con i casi attualmente proposti si ottengono costi di 160 €/MWh con circuito ad olio e 156 €/MWh nel caso in cui il calore di condensazione sia direttamente scambiato con il circuito di produzione di acqua calda. Il contributo maggiore al costo dell'elettricità deriva dai costi di investimento, con i nuovi casi proposti si ha una modesta diminuzione rispetto ai casi proposti nel report del 2013, passando da valori di 153-155 €/MWh per i casi migliori a valori di 150 e 146 €/MWh. A sua volta, il costo di investimento complessivo è molto influenzato dalle assunzioni sulle voci di costo della caldaia e di opere civili e ingegneria. Confrontando i risultati relativi al costo totale degli impianti più favorevoli proposti lo scorso anno, di circa 7400-7540 €/kW, quest'anno i valori sono di 7848 €/kW per il caso con circuito ad olio e di 7655 €/kW per il caso senza circuito ad olio, con un contributo del ciclo ORC dell'ordine di 1700-1800 €/kW, circa il 23% del totale.

Tabella 9 Bilanci economici per stimare il costo dell'energia elettrica.

Variabili indipendenti	Unità misura	Con circuito olio	Senza circuito olio
Potenza netta ciclo	kWe	1000	1000
P Max	bar	50	50
T Max	°C	480	480
T max Sali	°C	500	500
T min Sali	°C	250	250
<b>Costi annuali</b>			
Consumo biomassa	MWh/y	27885	27213
Eel prodotta	MWh/y	6287	6314
Q prodotto	MWh/y	6552	6330
C investimento	€/kW	7814	7620
C inv, anno 0	€/kW-y	1016	991
C inv, anno 0	€/y	938099	918826
C O&M fissi	€/y	21206	21150
C biomassa	€/y	240389	234594
C ricarica fluido	€/y	1373	1373
Ricavo vendita calore	€/y	196574	189887
<b>Costi specifici</b>			
C inv	€/MWhe	149	146
C O&M fissi	€/MWhe	3	3
C biomassa	€/MWhe	38	37
C fluido	€/MWhe	0.2	0.2
Ricavo vendita calore	€/MWhe	31	30
C EE breakeven	€/MWhe	160	156

#### 4.5 Accorgimenti tecnici

Dalle attività sperimentali sono stati dedotti ed adottati alcuni accorgimenti utili anche alla condotta di eventuali impianti.

Data l'estrema reattività del  $TiCl_4$  con l'acqua, anche sotto forma di vapore, un primo accorgimento deve essere adottato nel caricamento del fluido all'interno dell'impianto. Si propone di impiegare un eiettore a  $N_2$  per tirare il vuoto nell'impianto in modo da evitare che dell'acqua, sotto forma di umidità, possa rimanere nelle condotte. Un'eventuale presenza di acqua creerebbe un deposito di solido, dovuto alla formazione di biossido di titanio, e un'indesiderata produzione di acido cloridrico. Quest'ultimo potrebbe essere rimosso dall'impianto in forma gassosa, ma a sua volta potrebbe reagire dando problemi di corrosione.

Dato che il condensatore lavora a pressioni sub-atmosferiche si può prevedere che, seppur in modeste quantità, alcuni gas possano essere richiamati all'interno dell'impianto. Per l'eliminazione di eventuali gas incondensabili richiamati nel ciclo o formati a causa di decomposizione del tetracloruro di titanio è, anche in questo caso, proposto l'uso di un eiettore funzionante ad azoto.

Eventuali ulteriori accorgimenti per l'impianto di potenza possono riguardare l'alloggiamento da adottare. Per isolare maggiormente l'impianto dall'ambiente esterno può essere installato in container stagno.

Un monitoraggio del corretto isolamento da infiltrazioni dall'esterno può essere fatto adottando un sistema di analisi a valle dell'eiettore ad azoto impiegato per l'eliminazione di eventuali incondensabili. La presenza in fase gassosa di HCl sarebbe un campanello di allarme per individuare eventuali anomalie.

## 5 Conclusioni

Questa sezione sintetizza i risultati complessivi del lavoro e riporta eventuali raccomandazioni per possibili ulteriori sviluppi della ricerca.

La ricerca svolta evidenzia l'interesse verso soluzioni impieganti quali fluido di lavoro il tetracloruro di titanio, specialmente in presenza di sorgenti termiche ad alta temperatura. Quanto ipotizzato nel primo anno di ricerca è stato confermato dall'attività sperimentale condotta. Questa ha consentito di rilevare alcune criticità del fluido, estremamente sensibile alla presenza di vapor d'acqua, anche a piccole concentrazioni, che suggeriscono alcune specificità nella conduzione dell'impianto, in particolare l'adozione di eiettori per il mantenimento del vuoto e l'espulsione degli incondensabili.

Quanto qui affermato porta ad auspicare un proseguimento della ricerca, con la realizzazione di un circuito sperimentale di prova, che consenta di acquisire confidenza con l'utilizzo del fluido in cicli di potenza e di verificare le correlazioni delle proprietà di trasporto trovate in letteratura.

La natura del fluido di lavoro non incide in misura significativa sul costo dell'impianto, dal momento che sono utilizzabili gli stessi materiali che si adotterebbero con altri fluidi di lavoro meno performanti.

## 6 Bibliografia

- [1] W. G. Anderson, J. H. Rosenfeld, D. Agirasa e M. Ye , «Evaluation of Heat Pipe Working Fluids in the Temperature Range 450 to 700 K,» in *In space Technology and Applications International Forum - STAIF 2004*, 2004.
- [2] A. Devarakonda e W. G. Anderson, «Thermo-Physical Properties of Intermediate Temperature Heat Pipe Fluids,» 2005.
- [3] A. Devarakonda e J. K. Olminky, «An Evaluation of Halides and Other Substances as Potential Heat Pipe Fluids,» in *2nd International Energy Conversion Engineering Conference*, Rhode Island, 2004.
- [4] W. G. Anderson, «Intermediate Temperature Fluids for Heat Pipes and Loop Heat Pipes,» in *15th International Heat Pipe Conference*, Clemson, USA, 2010.
- [5] P. Bombarda e C. Invernizzi, «Binary liquid metal-organic Rankine cycle for small power distributed high efficiency systems.,» *Journal of Power and Energy*, 2014.
- [6] C. Invernizzi, *Closed Power Cycle. Thermodynamic Fundamentals and Applications.*, London: Springer-Verlag, 2013.
- [7] P. F. Pike e C. T. Foster Jr, «AEBIOM Report,» *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 4, n. 4, pp. 305-6, 1959.
- [8] NIST, «Chemical WebBook: Standard Referenc Database,» National Institute of Standards Technology,

- Marzo 2003. [Online]. Available: <http://webbok.nist.gov>. [Consultato il giorno 15 Aprile 2014].
- [9] D. Y. Peng e D. B. Robinson, «A New Two-Constant Equation of State,» *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, n. 1, pp. 59-64, 1976.
- [10] TiCl<sub>4</sub> subcommittee of Titanium Dioxide Manufacturers Association, "Safety advice for storage and handling of anhydrous titanium tetrachloride," Cefic, Brussels, 2012.
- [11] W. K. Tolley, R. M. Izatt e J. L. Oscarson, «Titanium Tetrachloride-Supercritical Carbon Dioxide Interaction A Solvent Extraction and Thermodynamic Study,» *METALLURGICAL TRANSACTIONS B*, vol. 23B, pp. 65-72, 1992.
- [12] F. Corporation, «Bulletin A/5z,» [Online]. Available: <http://www.flowserve.com>. [Consultato il giorno Giugno 2014].
- [13] B. Pump, «Chemical compatibility chart,» [Online]. Available: <http://blagdonpump.com>. [Consultato il giorno Giugno 2014].
- [14] Totton Pumps Ltd, «Chemical Compatibility Chart, PS247 Sept 08.,» [Online]. Available: <http://www.totton-pumps.co.uk/>. [Consultato il giorno Giugno 2014].
- [15] W. R. McCormick e E. C. Smith, «Corrosion resistant chlorinator lining». USA Brevetto 3330627, 11 Luglio 1967.
- [16] «National materials advisory board, Titanium: past, present, and future.,» National academy press, Washington, D.C., 1983.
- [17] R. B. Subramanyam, «Some recent innovations in the Kroll process of titanium sponge production,» *Bull. Mater Sci.*, vol. 16, n. 6, pp. 433-51, 1993.
- [18] Air Liquid, «TiCl<sub>4</sub> - Air Liquide,» [Online]. Available: <http://www.airliquide.com/file/otherelement/pj/ticl4%20lr%20wo%20spec48293.pdf>. [Consultato il giorno 2 Luglio 2014].
- [19] R. H. West, G. J. O. Beran, W. H. Green e M. Kraft, «First-Principles Thermochemistry for the Production of TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub>,» *J. Phys. Chem.*, vol. 111, n. 18, pp. 3560-5, 2007.
- [20] F. Teyssandier e M. D. Allendorf, «Thermodynamics and Kinetics of Gas-Phase Reactions in the Ti-Cl-H System,» *J. Electrochem Soc.*, vol. 145, n. 6, pp. 2167-78, 1998.
- [21] J. Herzeler e P. Roth, «High-temperature decomposition of TiCl<sub>4</sub> based on Cl-concentration measurements,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 1353-9, 2002.
- [22] I. von Hagen e W. Bendick, «Creep resistant ferritic steels for power plant,» in *International Symposium on Niobium 2011*, Duisburg, 2001.
- [23] E. Macchi, M. Astolfi, D. Bonalumi, A. Giuffrida, C. M. Invernizzi, M. C. Romano, P. Silva, D. M. Turi, R. Roberto, M. Caldera e V. Gerardi, «Valutazione di cicli termodinamici innovativi per applicazioni con caldaie a sali fusi alimentate a biomassa legnosa,» ENEA, 2013.
- [24] P. A. Macchi E., «EFFICIENCY PREDICTION FOR AXIAL FLOW TURBINES OPERATING WITH NON CONVENTIONAL WORKING FLUIDS,» *Journal of Engineering for Power*, vol. 103, pp. 712-724, 10 1981.
- [25] P. A. Macchi E., «THEORETICAL PREDICTION OF THE OFF DESIGN PERFORMANCE OF AXIAL FLOW SINGLE STAGE TURBINES,» in *XXXII Congresso Nazionale ATI*, Roma, 1977.
- [26] E. Macchi, «COMPUTER PROGRAM FOR PREDICTION OF AXIAL FLOW TURBINE PERFORMANCE,» n. NPS 57MA70081A, 8 1970.
- [27] E. Macchi, «DESIGN CRITERIA FOR TURBINES OPERATING WITH FLUIDS HAVING A LOW SPEED OF SOUND,» *Closed Cycle Gas Turbines*, vol. Lecture Series 100, 5 1977.
- [28] E. Macchi, «METODI DI CALCOLO DI FLUIDODINAMICA DELLE MACCHINE,» 10 1982.
- [29] E. Macchi, «POWER CYCLE AND WORKING FLUIDS FOR LOW TEMPERATURE HEAT SOURCES,» *Closed*

*Cycle Gas Turbines*, vol. Lecture Series 100, 5 1977.

- [30] E. O. C. Macchi, «PROBLEMI TEORICI E SPERIMENTALI NEL PROGETTO DI TURBINE A FLUIDO ORGANICO,» in *XXXI Congresso Nazionale ATI*, Pavia, 1976.
- [31] G. I. C. M. E. Angelino, «ORGANIC WORKING FLUID OPTIMIZATION FOR SPACE POWER CYCLES in Modern Research Topics in Aerospace Propulsion,» pp. 297-326, 1991.
- [32] G. M. E. P. A. Lozza, «INVESTIGATION ON THE EFFICIENCY POTENTIAL OF SMALL STEAM TURBINES OF VARIOUS CONFIGURATION,» in *society Energy Conversion Engineering Conference*, San Diego, 1986.
- [33] G. M. E. P. A. Lozza, «ON THE IN-FLUENCE OF THE NUMBER OF STAGES ON THE EFFICIENCY OF AXIAL FLOW TURBINES,» in *International Gas Turbine Conference and Exhibition*, London, 1982.
- [34] E. Macchi, «DESIGN LIMITS, BASIC PARAMETER SELECTION AND OPTIMIZATION METHODS IN TURBOMACHINERY DESIGN,» *Series E: Applied Sciences No.97B*, vol. 2, pp. 805-828, 1985.
- [35] «[www.hed-inc.com/hairpin.html](http://www.hed-inc.com/hairpin.html),» 5 9 2014. [Online].
- [36] 5 9 2014. [Online].
- [37] M. Astolfi, M. C. Romano, P. Bombarda e E. Macchi, «Binary ORC power plants for the exploitation of medium-low temperature geothermal sources – Part A: Thermodynamic optimization,» 2013.

## 7 Abbreviazioni ed acronimi

ORC: Organic Rankine Cycle  
PTFE: Poli(tetrafluoroetene)

### *Curriculum scientifico GeCOs*

Il gruppo GECOS nasce negli anni '80 sotto la guida del Prof Ennio Macchi, attualmente si interessa, ad ampio spettro, delle tecnologie avanzate per generare energia elettrica e meccanica; partendo da sistemi di piccola taglia fino ad arrivare ai grandi impianti di potenza. Il gruppo di ricerca analizza sotto l'aspetto economico, energetico e ambientale varie fonti energetiche, al fine di trovare una risposta alla crescente domanda di energia e all'esigenza di ridurre gli effetti antropogeni sul pianeta. Lo sviluppo industriale dei motori a fluido organico, che oggi vede aziende italiane (in particolare Turboden ed Exergy) in posizione di leadership internazionale nasce dall'attività pionieristica di ricerca condotta dal prof. Macchi, unitamente al prof. Gianfranco Angelino (recentemente mancato) e al prof. Gaia (fondatore e attualmente Amministratore Delegato di Turboden).

Di seguito vengono presentati i singoli componenti del gruppo GECOS, che hanno partecipato al progetto:

#### **Curriculum vitae del Prof. Ing. Ennio Macchi**

Primo Direttore del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Ordinario di "conversione dell'energia" del Politecnico di Milano dal 1980. Coordina le attività di ricerca di un gruppo di docenti e ricercatori del Politecnico di Milano ([www.gecos.polimi.it](http://www.gecos.polimi.it)), che opera in diversi settori della conversione dell'energia e dell'impatto ambientale dei sistemi energetici. Responsabile scientifico di numerosi programmi di ricerca nazionali e internazionali. Autore di oltre 200 lavori, fra cui numerosi volumi e articoli pubblicati sulle più prestigiose riviste del settore riguardanti: termodinamica applicata, fluidodinamica, turbomacchine,

scambiatori di calore, pompe di calore, cicli di potenza, centrali termoelettriche, energie rinnovabili, cogenerazione, turbine a gas e cicli combinati gas/vapore, termovalorizzazione dei rifiuti, impatto ambientale dei sistemi energetici, tecnologie sostenibili del carbone, cattura e sequestro dell'anidride carbonica, vettore idrogeno. Autore del primo rapporto *“Valutazione di cicli termodinamici innovativi per applicazioni con caldaia a Sali fusi alimentati a biomassa legnosa”* in collaborazione con ENEA.

#### **Curriculum vitae dell' Ing. Davide Bonalumi**

Assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Energia. Laureato in Ingegneria per l'Ambientale e il Territorio ('08), ha conseguito il dottorato europeo in Energetica ('12) presso il Politecnico di Milano in coordinazione con la Technical University of Denmark, è autore di articoli scientifici relativi allo studio della cattura dell'anidride carbonica, la modellizzazione e simulazione di processi industriali, ha competenze in modellizzazione di sistemi elettrolitici, collabora in diversi progetti con il Dipartimento. Autore del primo rapporto *“Valutazione di cicli termodinamici innovativi per applicazioni con caldaia a Sali fusi alimentati a biomassa legnosa”* in collaborazione con ENEA.

#### **Curriculum vitae del Prof. Costante Invernizzi**

Professore presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale dell'Università degli Studi di Brescia. Collaboratore alla ricerca nel Gruppo di Conversione dell'Energia (Gecos) del Politecnico di Milano. Svolge attività di referaggio ed ha mansioni accademiche. Titolare dei corsi di laurea magistrale in Ingegneria meccanica: Progettazione di Sistemi Energetici (6CFU); Modellizzazione di Sistemi Energetici con Laboratorio (6CFU); Tecnologia delle Energie Rinnovabili (6CFU). È autore e co-autore di oltre 50 pubblicazioni scientifiche, è titolare di un brevetto; è autore del libro *“Closed Power Cycles: Thermodynamic Fundamentals and Applications”* pubblicato da Springer-Verlag London Ltd.

#### **Curriculum vitae del Prof. Paolo Iora**

Professore Associato nel Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale, Università di Brescia. Collaboratore alla ricerca nel Gruppo di Conversione dell'Energia (Gecos) del Politecnico di Milano. Titolare dei corsi di *“Macchine e sistemi energetici”* e di *“Tecnologie avanzate di propulsione terrestre”* per il Corso di Laurea in Ingegneria Gestionale presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Brescia. Attivo su: sviluppo di modelli di simulazione di celle a combustibile; studio ed ottimizzazione di impianti avanzati per produzione di potenza; tecnologie per la mobilità sostenibile. Collabora con: Imperial College di Londra - Department of Earth Science & Engineering; Massachusetts Institute of Technology di Boston - Mechanical Engineering Department. Titolare di un brevetto. Svolge mansioni di revisore per riviste scientifiche. Autore di circa 50 pubblicazioni scientifiche.