RED HEAT TO POWER:
Conversione di calore di scarto in energia elettrica mediante elettrodialisi inversa a ciclo chiuso

F. Giacalone[a], A. Tamburini[a], M. Bevacqua[a], L. Gurreri[a], A. Cipollina[a], G. Micale[a]

[a]Universita degli Studi di Palermo, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica, Italy
francesco.giacalone07@unipa.it; alessandro.tamburini@unipa.it; maurizio.bevacqua@unipa.it; luigi.gurreri@unipa.it; andrea.cipollina@unipa.it; giorgiod.maria.micale@unipa.it

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni la produzione di energia da gradienti salini si va sempre più affermando come valida alternativa alle più comuni fonti di energia rinnovabile. La miscelazione di soluzioni saline a diverso contenuto salino, come acqua di mare e di fiume, porta al rilascio di significative quantità di energia libera, recuperabile realizzando il processo di miscelazione in maniera "controllata". In particolare, l'elettrodialisi inversa (RED) è di certo la tecnologia più promettente per realizzare la conversione diretta di gradienti salini in elettricità.
Nel processo RED, due soluzioni saline a concentrazione diversa, una soluzione salina diluita (C_{low}) e una soluzione salina concentrata (C_{high}), sono alimentate alternativamente nei canali dello stack. Il processo diffusivo prodotto dal gradiente di concentrazione è mediato da membrane a scambio ionico, interposte tra due canali contigui, agenti in maniera selettiva al trasporto di cationi ed anioni. Questo produce un flusso ordinato di ioni convertito in corrente elettrica in due comparti elettrodici. Le soluzioni in uscita dal processo sono parzialmente miscelate, parte del contenuto salino della soluzione concentrata è trasferito alla soluzione diluita.
Un recente sviluppo della tecnologia RED ne prevede l'uso in un ciclo chiuso alimentato da soluzioni saline artificiali, in cui le soluzioni in uscita dall'unità RED sono rigenerate all'interno di un'unità di rigenerazione termica, che ripristina il gradiente salino iniziale. Il più grosso vantaggio di questo sistema è la possibilità di convertire calore a bassa temperatura (e.g. calore di scarto a T <70-100°C) in energia elettrica, costituendo un raro esempio di "macchina termica" operante in tale range di temperatura. Dal punto di vista del processo RED, inoltre si hanno i vantaggi di: (i) svincolarsi dalla necessità di avere gradienti salini "geograficamente disponibili"; (ii) utilizzare soluzioni saline "non convenzionali" (e.g. soluzioni non acquose) ottimizzate per tale applicazione.
Due diversi meccanismi di rigenerazione sono stati sinora proposti: (i) rigenerazione per estrazione di solvente e (ii) rigenerazione per estrazione di soluto. Nei processi per estrazione del solvente, il calore di scarto è utilizzato per promuovere il trasferimento del solvente dalla soluzione concentrata verso quella diluita attraverso sistemi evaporativi tradizionali (Multi Effect Distillation MED) e non (Membrane Distillation). Nei processi di estrazione del soluto, l'utilizzo di sali termolitici sembra una tra le possibilità più promettenti per promuovere il trasferimento di sale dalla soluzione diluita verso quella concentrata. Una rappresentazione schematica dei due processi è riportata in figura 1.
Nel presente lavoro, le prestazioni dei due diversi schemi di impianto proposti sono state analizzate mediante lo studio di due casi specifici. Nello schema rigenerativo per estrazione di solvente, all'interno del ciclo soluzioni si utilizzano soluzioni acquose di NaCl, mentre la rigenerazione è compiuta per evaporazione d'acqua all'interno di un'unità di distillazione ad effetti multipli (MED). Nello schema rigenerativo per estrazione di soluto, si usano invece soluzioni di bicarbonato di ammonio (sale termolitico) e la rigenerazione è compiuta mediante decomposizione termica del sale stesso in specie gassose all'interno di una colonna di desorbimento.

MODELLAZIONE

L'analisi preliminare delle prestazioni del sistema RED a ciclo chiuso è stata compiuta mediante la realizzazione di un modello semplificato. Il modello globale si compone di due sotto-modelli, un modello RED e un modello rigenerativo differente per i due casi proposti: (i) sistema ad estrazione di solvente alimentato con soluzioni di NaCl, (ii) sistema ad estrazione di soluto alimentato con soluzioni di NH_4HCO_3.

Il modello RED si compone dalle principali equazioni di trasporto e di bilancio tipiche del processo [1]. Nella modellazione si è considerato uno stack RED contenente 1000 cell pairs (scala industriale) con membrane quadrate (Fujifilm) di lato pari a 50 cm.
Per ragioni di brevità solo alcune equazioni d'interesse sono riportate. La variabile di maggiore rilievo nel sistema RED è la densità di potenza prodotta (P_d) definita come:

$$P_d = \frac{j^2 R_{ext}}{N}$$

in cui j è la densità di corrente elettrica prodotta dal gradiente salino, R_{ext} è la resistenza del carico esterno ed N il numero di cell pairs. Il prodotto della densità di Potenza per l'area totale di membrana (1000*0.5*0.5 m^2) fornisce la potenza totale.

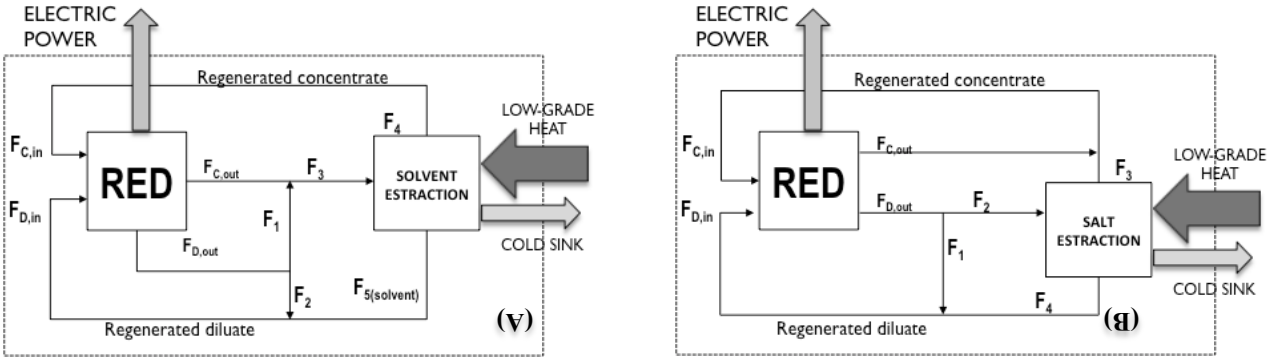

Fig. 1. A) RED a ciclo chiuso per estrazione di solvente; B) RED a ciclo chiuso per estrazione di soluto.

Per la rigenerazione delle soluzioni di NaCl al sistema RED è stato accoppiato con un'unità di rigenerazione di distillazione a multiplo effetto (MED). Il processo MED (fig. 2.A) si compone di più stadi evaporativi in ciascuno dei quali è realizzata contemporaneamente l'evaporazione parziale della soluzione in ingresso e la condensazione di vapore. Il solvente è fatto evaporare all'interno di stadi disposti in serie, a pressioni via via minori. Il primo stadio utilizza per l'evaporazione una fonte energetica esterna, mentre ciascuno di quelli successivi utilizza come fonte di energetica il vapore che si è formato nell'effetto precedente, risultante energeticamente autosufficiente. Nel presente lavoro, come fonte energetica al primo stadio è stato alimentato vapore a 90°C. La salamoia in uscita dall'ultimo effetto è la soluzione concentrata rigenerata da alimentare alla RED; l'acqua condensata in ciascun effetto è miscelata alla soluzione diluita in uscita dal RED per ripristinare le condizioni iniziali
Per la rigenerazione delle soluzioni acquose di bicarbonato d'ammonio, il sistema di rigenerazione è costituito da (i) una colonna di stripping con aria operante a 60°C in cui parte del sale contenuto nella corrente diluita, è decomposto in ammoniaca e anidride carbonica, ed (ii) una colonna di assorbimento a temperatura ambiente alimentata con la soluzione concentrata in un uscita dal RED in cui i due gas sono solubilizzati ripristinando il contenuto salino originale (fig. 2.B). La colonna di assorbimento è omessa per ragioni di brevità.
La modellazione delle due differenti tecnologie di rigenerazione è stata realizzata sul simulatore di processo Aspen Plus, in grado di gestire efficacemente i bilanci di materia ed energia, nonché gli equilibri chimici e fisici coinvolti nei due processi. Fissate le condizioni delle correnti in ingresso e in uscita dalla specifica unità di rigenerazione il simulatore di processo fornisce il consumo energetico dell'unità.
Il consumo specifico associato al processo MED (CS_{MED}) è definito dal rapporto tra il calore fornito per alimentare il primo stadio e la portata in m^3 di acqua liquida complessivamente evaporata. In simboli:

$$CS_{MED}\left[\frac{kWh}{m^3}\right] = \frac{F_{steam}\Delta H_{stean}[kWh]}{F_{water}\,[m^3]}$$

Il consumo specifico della colonna di desorbimento (CS_{DES}) è definito dal rapporto tra il calore complessivamente fornito e la differenza tra la portate di sale entrante ed uscente dall'unità. In simboli:

$$CS_{DES}\left[\frac{kJ}{mol}\right] = \frac{Q1 + Q2\ [kW]}{F_1C_1\ [mol/s] - F_2C_2\ [mol/s]}$$

Il prodotto del consumo specifico per le relative portate (m^3 d'acqua distillata nel processo RED o mol/s di sale desorbito nella colonna di desorbimento) fornisce il calore consumato nell'unità rigenerativa.

L'efficienza energetica del sistema globale, come per una qualsiasi macchina termica, è definita come il rapporto tra la potenza elettrica prodotta nel processo di elettrodialisi inversa e la potenza termica spesa nell'unità di rigenerazione:

$$\eta = \frac{P}{Q}.$$

Le prestazioni del sistema RED a ciclo chiuso sono state valutate in termini di efficienza exergetica (η_{ex}) definita come il rapporto tra l'efficienza energetica (η) del ciclo e la corrispondente efficienza di Carnot:

$$\eta_{ex} = \frac{\eta}{\eta_c}$$

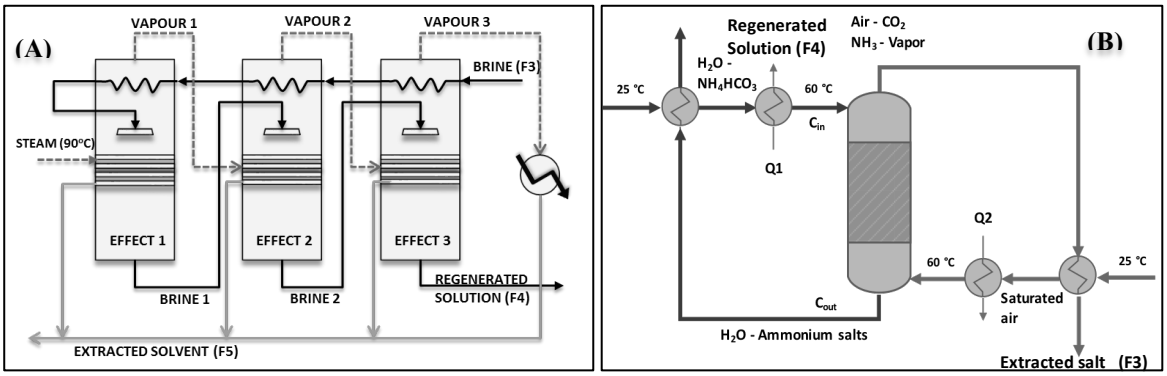

Fig. 2. A) Schema del processo rigenerativo ad effetti multipli B) Colonna di desorbimento per il recupero del bicarbonato d'ammonio.

RISULTATI

Il modello complessivo permette di valutare le performance del sistema RED a ciclo chiuso per i due schemi rigenerati proposti in diverse condizioni operative.

L'andamento della densità di potenza prodotta nell'unità RED in funzione della concentrazione delle due soluzioni, e a velocità nei due canali fissata a 1 cm/s, è riportato in figure 3.A per il sistema RED-MED, ed in figura 3.B per il sistema RED-Desorbimento. Come mostrato, in entrambi i casi il massimo di densità di Potenza è ottenuto al il più alto valore di C_{high} che va comunque scelto tenendosi lontani dal valore di saturazione per evitare processi di precipitazione interni allo stack RED. La potenza massima ottenuta nel processo RED alimentato con NaCl è pari a 6.36 W/m^2. Con soluzioni di NH_4HCO_3 la densità di potenza massima ottenuta è pari a 2.61 W/m^2.

In figura 3.C e 3.D sono riportati i corrispondenti andamenti dell'efficienza exergetica del ciclo al variare della concentrazione in alimento al RED rispettivamente per il sistema alimentato con sali termolitici e con NaCl (sempre a velocità delle due soluzioni a fissata a 1cm/s). Per i due sistemi il massimo di efficienza è ottenuto sempre al più alto valore di C_{high}. Rispetto a C_{low} la posizione del massimo è ottenuta in posizioni diverse per i due casi. Mentre per il sistema con sali termolitici il massimo di efficienza exergetica pari a 10.76%, è ottenuto per C_{low} =0.05 M; per il sistema con MED-RED il massimo pari a 4.13% è ottenuto per C_{low}= 1.12 M. Per il sistema RED a Sali termolitici l'efficienza segue l'andamento della densità di potenza, mentre, per il sistema MED-RED le prestazioni sono fortemente influenzate dal consumo dell'unità di rigenerazione.

Il massimo è ottenuto dal bilanciamento di due fenomeni: riduzione della potenza prodotta e del consumo al rigeneratore all'aumentare della concentrazione del diluito. Efficienze dell 8-9% sono state ottenute riducendo le velocità di alimentazione.
L'ottimizzazione delle condizioni operative dei due sistemi e miglioramenti prestazionali delle membrane raggiungibili nel breve periodo possono portare un significativo incremento prestazionale del sistema. Ad esempio, in figura 3.E e 3.F sono riportate l'efficienza exergetica per i due sistemi fissando: (i) per il processo MED-RED velocità nei due canali di 0.05cm/s, permselectività di membrana del 90%; (ii) per il processo RED-Desorbitore velocità di 1cm/s per il concentrato e 0.5 cm/s per il diluito, permselectivita di membrana del 90% e resistenze di membrana pari ad un quinto di quelle attuali. In queste condizioni e con membrane più performanti (ma ancora migliorabili) è possibile raddoppiare l'efficienza raggiungibile.

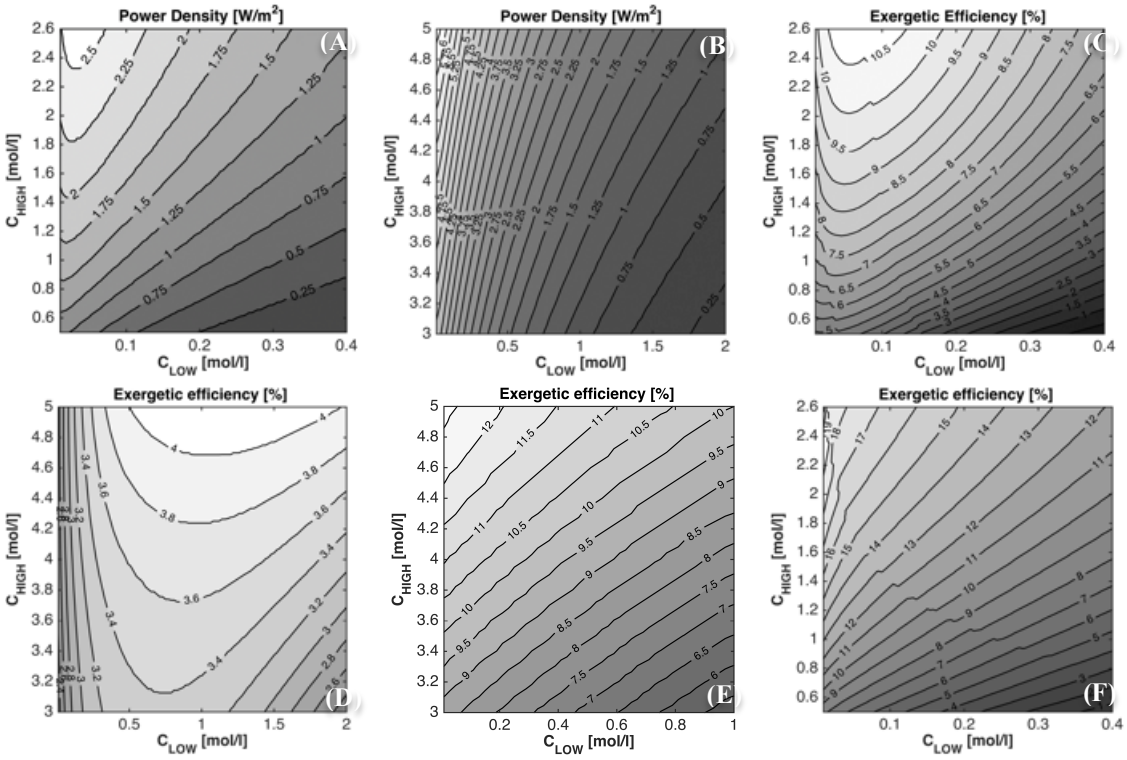

Fig. 3. Densita' di Potenza per il sistema RED-Desorbitore (A) e RED-MED (B); Efficienza Exergetica con membrane attuali per il sistema RED-Desorbitore (C) e per il sistema RED-MED (D); Efficienza Exergetica con membrane migliorate per il sistema RED-Desorbitore (E) e per il sistema RED-MED (F).

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata analizzata la possibilità di convertire calore di scarto a bassa temperatura per la produzione di energia elettrica mediante un sistema RED a ciclo chiuso accoppiato a due diversi sistemi di rigenerazione. In condizioni di funzionamento tipiche per processi a membrana l'efficienza exergetica attuale è intorno al 10 %. L'ottimizzazione del processo ed il miglioramento delle caratteristiche delle membrane potranno portare a significati incrementi prestazionali che rendono la macchina termica proposta una valida possibilità, pulita e sostenibile per convertire calore di scarto a bassa temperatura, oggi inutilizzato, in preziosa corrente elettrica.

Il presente lavoro è stato finanziato dal progetto europeo: RED-Heat- to-Power project Horizon 2020 programme, Project Number: 640667: www.red-heat- to-power.eu.

REFERENCES

[1] Tedesco M., Cipollina A., Tamburini A., van Baak W., Micale G., 2012. "Modelling the Reverse Electrodialysis process with seawater and concentrated brines". Desalination and Water Treatment, Vol. 49, pp. 404-24.