



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un modello predittivo per miscele multicomponente di nitrati/nitriti di metalli alcalini e alcalino terrosi

S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, T. Delise

Sviluppo di un modello predittivo per miscele multicomponente di nitrati/nitriti di metalli alcalini e alcalino terrosi

S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, T. Delise (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 1^a annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.1 - *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: selezione modelli termodinamici predittivi per nuove miscele bassofondenti di sali fusi*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 SCELTA DEL MODELLO	6
2.1 STATO DELL'ARTE SUI MODELLI TERMODINAMICI	6
2.1.1 <i>Modelli semi-predittivi e a composizione locale</i>	7
Modello di Wilson	7
Modello NRTL (Non Random Two Liquids)	8
Modello UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical Theory)	8
2.1.2 <i>Modelli semi-predittivi - empirici</i>	9
Metodo "empirico" (sviluppo polinomiale dell'entalpia di eccesso)	9
<i>Questo tipo di approccio è largamente usato nella letteratura scientifica sia per miscele di nitrati e nitriti [9-23], che per simulare diagrammi di fase solido-liquido di altri sali fusi [24-29]. Nel presente lavoro si è invece scelto di utilizzare un modello per i coefficienti di attività che non sia basato su un approccio completamente empirico ma che attribuisca, almeno in linea di principio, un significato fisico ai parametri di fitting.</i>	10
2.1.3 <i>Modelli predittivi</i>	10
Teoria delle Soluzioni Regolari	10
Il modello UNIFAC	11
2.1.4 <i>Metodo di calcolo e scelta del modello</i>	12
2.1.5 <i>Flowchart Modello WILSON</i>	14
2.2 VALIDAZIONE DEL MODELLO DI CALCOLO	16
2.2.1 <i>Validazione modello (sistemi binari):</i>	17
Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$	18
Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$	18
Sistema binario $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$	19
Sistema binario $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_2)_3$	19
Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_2)_3$	20
Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$	20
Sistema binario $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3$	21
Sistema binario $\text{LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$	21
Sistema binario $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_2$	22
2.2.2 <i>Validazione modello (sistemi ternari):</i>	23
2.2.2.1 Ternario additivo	23
2.2.2.2 Ternario reciproco:	24
2.2.2.3 Ternario additivo asimmetrico:	25
3 CONCLUSIONI	27
4 NOMENCLATURA	28
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29
6 APPENDICE I – CODICE VISUAL BASIC PER SIMULAZIONE SISTEMI BINARI	32
7 APPENDICE II - CODICE MATLAB 2019B PER SIMULAZIONE SISTEMI TERNARI	37

Sommario

Il presente report si propone di selezionare e studiare un metodo di modellazione appropriato che permetta la simulazione di sistemi multicomponenti composti da nitrati e nitriti con lo scopo di individuare in via predittiva miscele bassofondenti innovative (o zone dei diagrammi di fase contenenti le stesse), riducendo notevolmente i costi e il tempo di campagne sperimentali incentrate sulla determinazione delle temperature di inizio solidificazione (cioè di liquidus) in funzione della composizione.

Il metodo in oggetto deve presentare caratteristiche di generalità e allo stesso tempo deve essere facilmente implementabile con i comuni sistemi di calcolo. A questo scopo inizialmente è stata effettuata una ricognizione teorica dei modelli termodinamici idonei allo scopo, a cui è stato associato il lavoro sperimentale e l'esperienza già sviluppata da ENEA in questo ambito.

L'analisi teorica iniziale ha evidenziato l'esigenza di utilizzare modelli termodinamici semi predittivi, cioè metodologie dove i parametri di non idealità dei sistemi multi-componenti sono ricavati dai dati sperimentali dei sotto-sistemi binari. Sono stati successivamente selezionati i singoli componenti di partenza idonei per applicazioni di accumulo e scambio termico su larga scala, ossia nitrati e nitriti di metalli alcalino terrosi. I nitrati e nitriti utilizzabili devono possedere un'adeguata stabilità chimica, cioè essere termicamente stabili almeno fino a 400°C; allo stesso tempo, sono evidentemente da scartare cationi troppo costosi, tossici o rari.

Da questi vincoli si evince che solo i nitrati di sodio, potassio, litio e calcio e i nitriti di sodio e potassio sono proponibili come componenti per miscele da usare in applicazioni CSP.

L'attività di modellazione ha richiesto inizialmente la scelta del metodo di calcolo per minimizzare i sistemi di equazioni che descrivono i diagrammi di fase. È stato selezionato un metodo di approssimazione che può essere implementato con le diverse espressioni dell'energia libera di eccesso. Riguardo queste ultime, si è considerato come approccio migliore quello di Wilson, sia per la sua relativa semplicità, sia perché già usato in letteratura per sistemi simili.

Per determinare i parametri di non idealità dei sotto-sistemi binari di nitrati e nitriti, è stato effettuato un fitting dei diagrammi di fase sperimentali ottenuti da precedenti lavori ENEA o, quando necessario, dalla letteratura scientifica.

Successivamente il modello è stato validato simulando tre diversi sistemi ternari, significativi sia sul piano scientifico, sia sul piano applicativo e commerciale. In particolare, è stato considerato un sistema ternario additivo K/Na/Li//NO₃, uno reciproco Na/K//NO₃/NO₂ e un additivo asimmetrico Na/K/Ca//NO₃.

La validità della modellazione è stata confermata confrontando i risultati teorici ottenuti con i dati sperimentali già disponibili per questi ternari. I modelli implementati per i primi due sistemi ternari, quello additivo e quello reciproco, descrivono bene gli equilibri di fase sperimentali; inoltre si può evidenziare, riguardo il secondo sistema, come sia possibile includere nei parametri di fitting anche la costante di equilibrio della reazione di metatesi fra KNO₃ e NaNO₂. Riguardo il terzo sistema ternario, la corrispondenza tra dati calcolati e sperimentali è risultata minore, anche se l'andamento dei diagrammi di fase è stato replicato con un buon margine di tolleranza. Ciò è presumibilmente dovuto ai pochi dati sperimentali disponibili per i sotto-sistemi binari contenenti calcio, e alle transizioni di fase lente e a bassa entalpia di queste miscele.

Per tali motivi, il secondo anno di attività sarà anche dedicato ad una approfondita caratterizzazione sperimentale di queste miscele, con lo scopo di validare il modello termodinamico appositamente sviluppato per questi materiali che hanno un grande potenziale in termini di applicazioni commerciali.

1 Introduzione

L'ENEA, sin dal 2001, nell'ambito del Grande Progetto Solare Termodinamico, ha sviluppato e sperimentato diverse soluzioni innovative, sia tecnologiche sia di sistema, nel campo del solare termico a concentrazione (CST) per la realizzazione di impianti di produzione di energia elettrica di alta/media potenza. Tale attività di ricerca e sviluppo ha condotto all'implementazione di significative innovazioni al tradizionale ciclo di raccolta e trasferimento dell'energia solare ad alta temperatura, utilizzato da oltre 20 anni, con il conseguimento di migliori efficienze di conversione del calore in elettricità. Il cuore dell'innovazione, introdotta da ENEA, consiste nell'utilizzo di miscele di sali fusi sia come fluido termovettore sia come fluido per lo stoccaggio termico, in sostituzione al convenzionale olio diatermico, e nello sviluppo di un rivestimento selettivo del tubo ricevitore altamente performante, oggetto di una serie di brevetti le cui licenze di utilizzo sono state acquisite da un'industria nazionale del settore.

Al fine di ampliare il campo di applicazione della tecnologia CST, rispondendo anche alla domanda di energia/elettricità a livello distribuito, ENEA intende sviluppare e sperimentare configurazioni di sistemi poli-generativi rinnovabili e integrati di piccola-media taglia per la produzione di elettricità e calore a media temperatura, per applicazioni sia in ambito civile sia industriale.

Da un punto di vista tecnico il passaggio dalla produzione centralizzata a quella distribuita richiede sostanzialmente, nel caso della tecnologia del solare a concentrazione, l'utilizzo di nuovi fluidi termovettori basso fondenti, idonei per impianti solari compatti, di semplice gestione ed esercizio.

Il presente lavoro illustra i risultati dell'analisi condotta nell'ambito della linea di attività LA1.1, finalizzata alla selezione e modellazione di nuovi fluidi bassofondenti a base di miscele di sali fusi da utilizzare per il trasferimento di calore in impianti CST.

In particolare sono state selezionate miscele ternarie e quaternarie di sali fusi che presentino un potenziale applicativo come alternativa alla formulazione binaria "Solar Salt" ($60\%_w\text{NaNO}_3$ - $40\%_w\text{KNO}_3$), attualmente in uso nelle torri solari e nei collettori parabolici lineari sviluppati da ENEA, e ai più convenzionali olii diatermici, al fine di migliorare le prestazioni dei fluidi termici per impianti CST in termini di proprietà termo-fisiche (punto di congelamento, densità, viscosità, conducibilità, capacità termica, ecc.) ed estendere l'applicazione della tecnologia CST alla generazione distribuita di piccola/media taglia.

Tenuto conto della numerosità delle possibili miscele ternarie e quaternarie prodotte dalla combinazione fra nitrati e nitriti alcalini e alcalino terrosi, è necessario predisporre e validare uno strumento predittivo che consenta di restringere il campo della ricerca attraverso la generazione dei diagrammi di fase e l'individuazione di zone di composizione a basso punto di congelamento.

Obiettivo del presente lavoro è lo studio e lo sviluppo di modelli predittivi (basati sulla teoria delle soluzioni regolari) e semi-predittivi (modello di Wilson) per la modellazione dei diagrammi di fase di miscele multi-componente utilizzando miscele binarie significative, i cui dati sperimentali siano ricavati da precedenti lavori ENEA e/o dalla letteratura scientifica.

Nell'analisi e selezione dei modelli termodinamici idonei allo scopo sono stati considerati i seguenti criteri:

- disponibilità sperimentale o in letteratura dei necessari parametri;
- capacità predittiva del metodo;
- velocità di calcolo e complessità computazionale.

Come illustrato nel prosieguo del lavoro, i parametri ottenibili attraverso la modellazione e il fitting dei sotto-sistemi binari possono essere utilizzati per costruire modelli ternari (additivi o reciproci); l'utilizzo di questi ultimi consente di restringere il campo di ricerca dei fluidi termici basso-fondenti per impianti CST, individuando sulla base di simulazioni teoriche le miscele innovative multicomponente più promettenti che verranno investigate con maggior dettaglio nelle successive linee di attività (LA2-LA8).

2 Scelta del modello

2.1 Stato dell'arte sui modelli termodinamici

La valutazione del comportamento di un sistema termodinamico richiede informazioni sperimentali sugli equilibri di fase dello stesso; la modellazione predittiva rappresenta una interessante opzione per individuare in prima istanza sistemi termodinamici promettenti (in particolare miscele multi-componente) senza la necessità di ricorrere ad importanti ed onerose campagne sperimentali.

La modellizzazione di fluidi termovettori richiede lo studio e la caratterizzazione di miscele multi-componente non ideali; il primo passo nella modellazione termodinamica è la scelta di un idoneo modello di sistema che identifichi correttamente la composizione delle fasi all'equilibrio e riproduca con buona approssimazione le corrispondenti temperature e pressioni [1].

Se la miscela in esame ha le caratteristiche chimico-fisiche di un sistema semplice, in cui la non-idealità è riconducibile ad aspetti di geometria molecolare e alle interazioni fisiche tra le molecole stesse, ci si può avvalere di diversi modi di schematizzare le soluzioni, partendo da ipotesi specifiche.

Nella termodinamica chimica classica la condizione di equilibrio tra una fase α e una fase β vengono espresse come uguaglianza dei potenziali chimici μ di ogni componente i della miscela [2]:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i = 1, \dots, nc \quad (1)$$

o delle fugacità:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad i = 1, \dots, nc \quad (2)$$

Per descrivere i potenziali chimici in termini di temperatura, pressione e composizione è possibile utilizzare le seguenti relazioni:

- Equazioni di stato:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{P} = \int_0^P \frac{1}{P} \left(\frac{\bar{v}_i P}{RT} - 1 \right) dP \quad (3)$$

- Modelli per l'eccesso di energia libera e i coefficienti di attività:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (4)$$

Dove $x_i f_i^0$ è la fugacità di un sistema considerato ideale e il coefficiente di attività γ_i è definito da:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (5)$$

La descrizione della non idealità di questi sistemi è riconducibile all'individuazione di un'equazione di stato e di un idoneo modello per il calcolo dei coefficienti di attività.

Per la scelta del modello più idoneo non è possibile definire una procedura standard, ma occorre tenere in considerazione le caratteristiche specifiche dei componenti del sistema, la tipologia di equilibrio di fase, la disponibilità di dati sperimentali e l'affidabilità dei risultati ottenibili.

2.1.1 Modelli semi-predittivi e a composizione locale

I modelli a composizione locale (Wilson, NRTL e Uniquac) sono in grado di descrivere un'ampia gamma di sistemi termodinamici, grazie alla flessibilità delle equazioni e del modello fisico su cui si basano. Tutti questi modelli partono dall'assunzione che la composizione locale nell'intorno della molecola (di tipo 1 x_{i1}) sia diversa dalla composizione media della miscela x_i :

$$\frac{x_{i1}}{x_{j1}} \neq \frac{x_i}{x_j} \quad (6)$$

Ciò dipende dalle differenti energie di interazione tra molecole di tipo diverso e pertanto si tiene conto della composizione locale per valutare l'energia libera della miscela da un punto di vista macroscopico. In generale, tutti i modelli a composizione locale contengono, per ogni sottosistema binario, dei parametri che vengono ottenuti dal fitting di dati sperimentali. La descrizione delle miscele multi-componente richiede solo l'utilizzo di questi parametri.

Modello di Wilson

La teoria termodinamica utilizzata nel modello di Wilson [3, 4] per stimare l'equilibrio solido-liquido dei sali assume che i componenti della miscela rimangano neutrali e non si dissocino.

La variazione dell'energia libera di Gibbs può essere così espressa [5]:

$$\Delta G_i = \frac{\Delta_{fus} H_i T}{RT_m} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - T \int_{T_t}^T \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT + \int_{T_t}^T \Delta C_{p,i} dT \quad (7)$$

Quando le variazioni di capacità termica $\Delta C_{p,i}$ tra la fase liquida e solida possono essere considerate trascurabili, è possibile approssimare l'energia libera di Gibbs come di seguito riportato:

$$\ln \frac{1}{\gamma_i x_i} = \frac{\Delta_{fus} H_i}{RT_m} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \quad (8)$$

dove T_m , ossia la temperatura di fusione del componente i -mo, sostituisce il punto triplo T_t , considerando le piccole differenze di proprietà di questi due punti.

L'equazione di Wilson per il calcolo del coefficiente di attività di un generico componente i -mo è:

$$\ln \gamma_i = - \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}} \quad (9)$$

dove Λ_{ij} e Λ_{ji} sono definiti come i coefficienti di interazione binaria tra i componenti i -mo e j -mo:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (10)$$

Per ogni sistema termodinamico il modello di Wilson richiede dunque la conoscenza di due parametri energetici che devono essere ricavati dai dati sperimentali.

Modello NRTL (Non Random Two Liquids)

Considerando due pseudo-fluidi, uno costituito dalle celle con al centro la molecola di tipo 1 e l'altro costituito dalle celle con al centro la molecola di tipo 2, il modello NRTL attribuisce loro una composizione locale dove g_{kl} è l'energia libera dell'interazione $k-l$ e α un parametro di non-randomness, che influisce sull'andamento dell'energia libera del sistema [6].

L'eccesso di energia libera è espresso dalla seguente relazione:

$$g^{(E)} = \sum x_i (g^{(i)} - g^{(i)}_{puro}) \quad (11)$$

Le equazioni per i coefficienti di attività di un sistema binario sono descritte da:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\Gamma_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\Gamma_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{12})^2} \right] \quad (12)$$

con $\Gamma_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$ e $G_{ij} = \exp(-\alpha \Gamma_{ij})$.

Considerando sempre che i parametri del modello NRTL possono essere determinati solo dal fitting dei dati sperimentali, il principale del modello limite consiste nel fatto che non si considerano le dimensioni delle molecole e quindi non è adattabile a sistemi contenenti molecole di dimensioni molto differenti.

Modello UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical Theory)

Il modello UNIQUAC [7,8] tiene conto sia della dimensione che della forma delle molecole, oltre che della differenza di energia tra molecole differenti; per tale motivo questo modello ha una validità generale. I risultati ottenibili sono spesso simili a quelli ottenibili con il modello NRTL, ma è da preferire quando ci sono differenze significative di dimensioni tra le molecole.

Valutando la configurazione più probabile sulla base di considerazioni di termodinamica statistica, da cui deriva l'energia libera della miscela, l'espressione per l'eccesso di energia libera è la somma di due termini, uno configurazionale, che dipende esclusivamente dalla geometria delle molecole e uno residuo, che dipende dai due parametri energetici $u_{12} - u_{11}$ e $u_{12} - u_{22}$ che devono essere ottenuti dal fitting dei dati sperimentali:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^c}{RT} + \frac{g^r}{RT} \quad (13)$$

Concludendo, in generale, i modelli a composizione locale devono necessariamente avere a disposizione dati di equilibrio per poter determinare almeno una coppia di parametri di fitting per ogni sistema binario e in questo risiede a volte il loro limite previsionale.

2.1.2 Modelli semi-predittivi - empirici

Metodo "empirico" (sviluppo polinomiale dell'entalpia di eccesso)

Come già descritto nei paragrafi precedenti, in sistemi termodinamici in equilibrio solido-liquido, per ogni componente della miscela, la differenza tra l'energia libera parziale molare (o potenziale chimico) nella fase liquida e solida è pari a zero.

Essendo la temperatura di equilibrio non molto differente dalle temperature di fusione del componente puro, per un generico componente è possibile scrivere [9, 10, 11]:

$$\overline{\Delta G}_i = \Delta H_i^\circ - \Delta C_{p,i}(T_{m,i} - T) - T\Delta S_i^\circ + \Delta C_{p,i}T \ln\left(\frac{T_{m,i}}{T}\right) + RT \ln\left(\frac{X_i^L}{X_i^S}\right) + \overline{\Delta G_{i,excess}^L} - \overline{\Delta G_{i,excess}^S} = 0 \quad (14)$$

dove T è la temperature di equilibrio, R la costante dei gas, $T_{m,i}$ la temperatura di fusione del componente i , ΔH_i° e ΔS_i° , rispettivamente, l'entalpia e l'entropia di fusione, $\Delta C_{p,i}$ la differenza dei calori specifici del componente i nello stato solido e liquido e $\overline{\Delta G_{i,excess}^L}$ and $\overline{\Delta G_{i,excess}^S}$ l'energia libera di Gibbs parziale molare liquida e solida del componente i nella miscela.

Assumendo che sia la fase solida che la fase liquida seguano come punto di partenza la teoria delle soluzioni regolari, cioè che la loro entropia di eccesso è nulla ed è ideale quella di mescolamento, è possibile definire:

$$\overline{\Delta G_{i,excess}^f} = \overline{\Delta H_{i,mix}^f} = \left(\frac{\partial(\Delta H_{mix}^f)}{\partial n_i^f}\right)_{P,T} \quad (15)$$

dove ΔH_{mix}^f è l'entalpia di mescolamento nella fase f ($f \in \{S, L\}$), $\overline{\Delta H_{i,mix}^f}$ la corrispondente quantità parziale molare per il componente i e n_i^f il numero di moli del componente i nella miscela.

Diverse espressioni empiriche possono essere impiegate per relazionare l'entalpia di mescolamento alla sua composizione. In questo approccio, è considerata la seguente espressione valida per un sistema binario di componenti i and j [9,10,11,12,13,14,15]:

$$\Delta H_{ij,mix}^f = X_i^f X_j^f (a_{ij}^f + b_{ij}^f X_i^f + c_{ij}^f X_i^f X_j^f) \quad (16)$$

L'Eq.16 contiene 3 parametri empirici ($a_{ij}^f, b_{ij}^f, c_{ij}^f$) per ogni fase, che sono ottenuti dal fitting dei dati sperimentali di equilibrio. Sostituendo le precedenti espressioni è possibile scrivere:

$$\overline{\Delta G}_i = \Delta H_i^\circ - \Delta C_p (T_{m,i} - T) - T\Delta S_i^\circ + \Delta C_{p,i}T \ln\left(\frac{T_{m,i}}{T}\right) + RT \ln\left(\frac{X_i^L}{X_i^S}\right) + (X_i^L - 1)^2 (a_{ij}^L + 2b_{ij}^L X_i^L + 2c_{ij}^L X_i^L - 3c_{ij}^L X_i^L{}^2) - (X_i^L - 1)^2 (a_{ij}^S + 2b_{ij}^S X_i^S + 2c_{ij}^S X_i^S - 3c_{ij}^S X_{AS}^2) = 0 \quad (17)$$

Per ogni sottosistema binario, l'Eq.17 rappresenta un set di 2 equazioni. Queste espressioni sono state verificate con i dati sperimentali temperatura-composizione di equilibrio, per ottimizzare i parametri empirici nell'Eq.16.

Nel caso di un sistema ternario, è possibile assumere che l'entalpia di mescolamento possa essere calcolata sommando i contributi dei sottosistemi binari [12,14]:

$$\Delta H_{ABC,mix}^f = \Delta H_{AB,mix}^f + \Delta H_{AC,mix}^f + \Delta H_{BC,mix}^f \quad (18)$$

Questo permette il calcolo dell'entalpia di mescolamento della miscela ternaria utilizzando soltanto i coefficienti empirici corrispondenti ai sottosistemi binari. Quindi, considerando l'equazione Gibbs-Duhem:

$$\overline{\Delta H_{l,mix}^f} = \Delta H_{ABC,mix}^f + (1 - X_i^f) \frac{d\Delta H_{ABC,mix}^f}{dX_i^f} \quad (19)$$

Le equazioni 20, 21 e 22 riportano la derivazione esatte, espresse con le derivate parziali, calcolate considerando un dominio ristretto per l'entalpia ternaria, con l'assunzione che differenziando rispetto ad una variabile (per esempio X_A), il rapporto tra le altre due (X_B and X_C) debba rimanere costante ($X_B / X_C = R$).

$$(1 - X_A^f) \frac{d\Delta H_{ABC,excess}^f}{dX_A^f} = (1 - X_A^f) \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_A^f} - X_B^f \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_B^f} - X_C^f \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_C^f} \quad (20)$$

$$(1 - X_B^f) \frac{d\Delta H_{ABC,excess}^f}{dX_B^f} = (1 - X_B^f) \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_B^f} - X_A^f \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_A^f} - X_C^f \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_C^f} \quad (21)$$

$$(1 - X_C^f) \frac{d\Delta H_{ABC,excess}^f}{dX_C^f} = (1 - X_C^f) \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_C^f} - X_A^f \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_A^f} - X_B^f \frac{\partial \Delta H_{ABC,excess}^f}{\partial X_B^f} \quad (22)$$

Questo tipo di approccio è largamente usato nella letteratura scientifica sia per miscele di nitrati e nitriti [9-23], che per simulare diagrammi di fase solido-liquido di altri sali fusi [24-29]. Nel presente lavoro si è invece scelto di utilizzare un modello per i coefficienti di attività che non sia basato su un approccio completamente empirico ma che attribuisca, almeno in linea di principio, un significato fisico ai parametri di fitting.

2.1.3 Modelli predittivi

Se non si hanno a disposizione dati sperimentali e quindi non è possibile ricavare i parametri di fitting, è necessario utilizzare modelli previsionali, quali la teoria delle soluzioni regolari o il modello UNIFAC.

Il primo è realmente una teoria previsionale che valuta l'eccesso di energia libera solo da informazioni sulle proprietà dei componenti che la costituiscono, mentre il secondo è un modello a contributi di gruppo che introduce i parametri di interazione tra i gruppi funzionali costituenti le molecole (ottenibili dal fitting dei dati sperimentali) anche se su sistemi diversi da quello esaminato.

Teoria delle Soluzioni Regolari

L'uso della teoria delle soluzioni regolari è adatto per un primo approccio alla modellazione di sistemi termodinamici, perché i risultati hanno una validità più qualitativa che quantitativa. La teoria prevede solo deviazioni positive dall'idealità e non si adatta a miscele con componenti polari o altre interazioni specifiche [30].

Le soluzioni regolari sono definite come soluzioni con $v^e = 0$ e $s^e = 0$ e per ogni componente viene definita la densità di energia coesiva:

$$c_i = \frac{-(u_i^L - u_i^*)}{v_i^L} \quad (23)$$

e il parametro di solubilità:

$$\delta_i = \sqrt{c_i} \quad (24)$$

I parametri di solubilità sono facilmente determinabili in base al calore latente di vaporizzazione e reperibili in tabulazioni ampiamente disponibili. Assumendo la seguente espressione per la densità di energia coesiva della miscela:

$$c_m = \sum_i \sum_j \phi_j \phi_i c_{ij}; \quad c_{ij} = \sqrt{c_i c_j} \quad (25)$$

dove ϕ_i è la frazione volumetrica del componente i , è possibile ricavare l'eccesso di energia libera in funzione delle frazioni volumetriche dei singoli componenti e dei relativi parametri di solubilità.

Per una miscela multicomponente si ottiene quindi, per i coefficienti di attività:

$$\ln \gamma_i = \frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta}) \quad \bar{\delta} = \sum_{i=1}^n \delta_i \phi_i \quad (26)$$

Il modello UNIFAC

Nel modello UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients [31]) i parametri di fitting sono rappresentati dai termini di interazione tra i gruppi funzionali e non quelli tra le molecole (UNIQUAC); il vantaggio è che i parametri di interazione tra gruppi funzionali possono essere ottenuti dal fitting dei dati di equilibrio di qualunque miscela contenente i gruppi funzionali di interesse.

Il modello si basa sull'assunzione che, mentre il termine configurazionale dell'eccesso di energia libera dipende dalla struttura delle molecole, il termine residuo contenente i parametri di fitting è determinato dalle interazioni tra segmenti delle molecole che occupano siti adiacenti nel lattice.

Il modello UNIFAC richiede la conoscenza dei parametri geometrici R_k e Q_k dei gruppi funzionali presenti nelle molecole dei componenti e dei parametri energetici a_{mn} relativi alle interazioni tra i gruppi funzionali stessi. Considerando le frazioni volumetriche e di superficie dei diversi componenti della miscela, il termine configurazionale dei coefficienti di attività si può esprimere attraverso la seguente relazione:

$$\ln \gamma_i^C = \left(\ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (27)$$

Considerando la miscela come soluzione di gruppi funzionali, il termine residuo dei coefficienti di attività viene espresso in funzione dei parametri di interazione tra i gruppi funzionali:

$$\ln \gamma_i^r = \sum v_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(x_i=1)} \right) \quad (28)$$

dove Γ_k è il coefficiente di attività residuo del gruppo k mentre $\Gamma_k^{(x_i=1)}$ è quello del gruppo k in una soluzione di riferimento contenente solo molecole di tipo i .

L'espressione del coefficiente di attività relativo al gruppo k è quindi:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \varphi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \varphi_{mk}}{\sum_n \theta_n \varphi_{nk}} \right] \quad (29)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad x_m = \frac{\sum_j v_{mj} x_j}{\sum_j \sum_n v_{nj} x_j} \quad (30)$$

I parametri di fitting del modello sono le differenze di energie di interazione a_{mn} tra i gruppi funzionali m e n che compaiono nei termini $\varphi_{mk} = \exp(-a_{mn}/T)$.

Il modello UNIFAC è principalmente adottato per la modellizzazione di sistemi termodinamici per i quali non sono a disposizione dati sperimentali specifici; nel caso in cui tali dati sperimentali fossero disponibili è preferibile ricorrere ad un modello a composizione locale non previsionale, valutando opportunamente i parametri di fitting.

2.1.4 Metodo di calcolo e scelta del modello

Nel presente lavoro, non esistendo nella letteratura scientifica i parametri necessari per simulare miscele multicomponente di nitrati e nitriti con metodi totalmente predittivi, è stato adottato un criterio semi-predittivo dove i sottosistemi binari sperimentali sono usati per il calcolo dei parametri di fitting.

Ai fini della modellazione, è stata considerata solo la curva (o superficie) di equilibrio liquido+solido/solido, generalmente denominata di “*liquidus*”, cioè la curva che identifica le temperature di inizio solidificazione. Infatti, da un punto di vista applicativo, è questo l’equilibrio di fase rilevante per la determinazione dell’effettiva temperatura minima di utilizzo di un fluido termovettore. Inoltre è generalmente realistico considerare la non idealità di mescolamento solo nella fase liquida, essendo normalmente la fase solida di miscele di nitrati e nitriti descritta come ideale (cioè a smescolamento totale), con qualche eccezione non discussa in questo lavoro perché non rilevante per l’obiettivo del report.

Riguardo quindi la simulazione numerica delle curve e superfici di liquidus, sulla base di quanto descritto nei paragrafi precedenti, è necessario procedere alla risoluzione simultanea di sistemi di equazioni non-lineari presentanti un numero di parametri che dipende dal tipo di modello; in generale le matrici da risolvere non risultano quadratiche. Per procedere con una determinazione matematica che mantenga un senso fisico alle radici delle equazioni, e per evitare di trovare minimi non reali, è necessario l’utilizzo di algoritmi già consolidati per lo studio di sistemi solido-liquido.

Da una ricerca bibliografica risulta particolarmente efficace l’impiego di un metodo descritto da Rocha et al. [32], basato su una approssimazione realistica della forma delle superfici su cui trovare il minimo. Per un sistema binario è possibile suddividere il diagramma di fase in possibili regioni di equilibrio per la curva di liquidus. La prima regione è definita dalla frazione molare nulla di uno dei due componenti fino al punto di eutettico, mentre la seconda dal punto di eutettico fino alla frazione molare unitaria per lo stesso componente. Questa approssimazione è estendibile a sistemi multicomponente, sempre con l’assunzione verificata sperimentalmente, della non esistenza di punti di peritettico. Osservando l’espressione dell’energia libera parziale molare all’equilibrio, come descritta nei precedenti paragrafi (Eq.8), si può rilevare come i termini moltiplicati per il Δc_p siano trascurabili rispetto agli altri parametri, essendo il Δc_p inferiore di circa tre ordini di grandezza rispetto agli altri fattori della funzione. Sulla base di questa approssimazione, è chiaramente possibile esplicitare la temperatura di equilibrio tra le fasi in funzione dei parametri e dei termini noti delle equazioni. Inoltre è stato dimostrato che la temperatura che minimizza il sistema di equazioni è la massima per ogni regione in cui è possibile suddividere il diagramma di fase [32].

Il coefficiente di attività può essere espresso considerando un qualsiasi modello semi-predittivo descritto in precedenza; comunque, come precedentemente menzionato, il presente lavoro è focalizzato su espressioni dell’energia libera di eccesso che presentino un senso fisico rispetto ad uno sviluppo polinomiale.

Fra i vari approcci a composizione locale si è scelto il metodo di “Wilson”, già utilizzato nella letteratura scientifica per miscele di sali fusi [4, 33, 34].

Tuttavia la procedura descritta in questo lavoro può facilmente essere estesa anche ai metodi NRTL e UNIQUAC. Quindi, seguendo il metodo riportate da Rocha et al [32] per sistemi binari e ternari non presentanti punti di peritettico (effettivamente non rilevati sperimentalmente per i binari considerati), e utilizzando il modello di Wilson per l’espressione dei coefficienti di attività e la condizione di equilibrio descritta nell’equazione 10, è possibile ottenere le seguenti espressioni che verranno utilizzate nei paragrafi successivi per i sistemi binari (modelli in Visual Basic) e per i ternari (modelli in Matlab).

Per un sistema binario, si può scrivere:

$$T_1 = \frac{\Delta_{fus}H_1}{\frac{\Delta_{fus}H_1}{T_{1m}} - R[\ln x_1 + \ln \gamma_1]} \quad (31)$$

$$T_2 = \frac{\Delta_{fus}H_2}{\frac{\Delta_{fus}H_2}{T_{2m}} - R[\ln x_2 + \ln \gamma_2]} \quad (32)$$

dove $\ln \gamma_2$ è descritto dall'equazione 13 :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (33)$$

La temperatura di equilibrio può essere quindi calcolata come:

$$T_{min} = \max\{T_1, T_2\} \quad (34)$$

Estendendo il ragionamento ad un sistema ternario:

$$T_1 = \frac{\Delta_{fus}H_1}{\frac{\Delta_{fus}H_1}{T_{1m}} - R[\ln x_1 + \ln \gamma_1]} \quad (35)$$

$$T_2 = \frac{\Delta_{fus}H_2}{\frac{\Delta_{fus}H_2}{T_{2m}} - R[\ln x_2 + \ln \gamma_2]} \quad (36)$$

$$T_3 = \frac{\Delta_{fus}H_3}{\frac{\Delta_{fus}H_3}{T_{3m}} - R[\ln x_3 + \ln \gamma_3]} \quad (37)$$

essendo:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1\Lambda_{11} + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}) + 1 - \left(\frac{x_1\Lambda_{11}}{x_1\Lambda_{11} + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}} + \frac{x_2\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2\Lambda_{22} + x_3\Lambda_{23}} + \frac{x_3\Lambda_{31}}{x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3\Lambda_{33}} \right) \quad (38)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_1\Lambda_{21} + x_2\Lambda_{22} + x_3\Lambda_{23}) + 1 - \left(\frac{x_1\Lambda_{11}}{x_1\Lambda_{11} + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}} + \frac{x_2\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2\Lambda_{22} + x_3\Lambda_{23}} + \frac{x_3\Lambda_{31}}{x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3\Lambda_{33}} \right) \quad (39)$$

$$\ln \gamma_3 = -\ln(x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3\Lambda_{33}) + 1 - \left(\frac{x_1\Lambda_{11}}{x_1\Lambda_{11} + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}} + \frac{x_2\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2\Lambda_{22} + x_3\Lambda_{23}} + \frac{x_3\Lambda_{31}}{x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3\Lambda_{33}} \right) \quad (40)$$

si può analogamente calcolare la temperatura di equilibrio attraverso la seguente condizione:

$$T_{min} = \max\{T_1, T_2, T_3\} \tag{41}$$

2.1.5 Flowchart Modello WILSON

Di seguito sono riportati i flowchart che descrivono gli algoritmi utilizzati per la modellazione dei sistemi binari e ternari descritti nelle Tabelle 1 e 2.

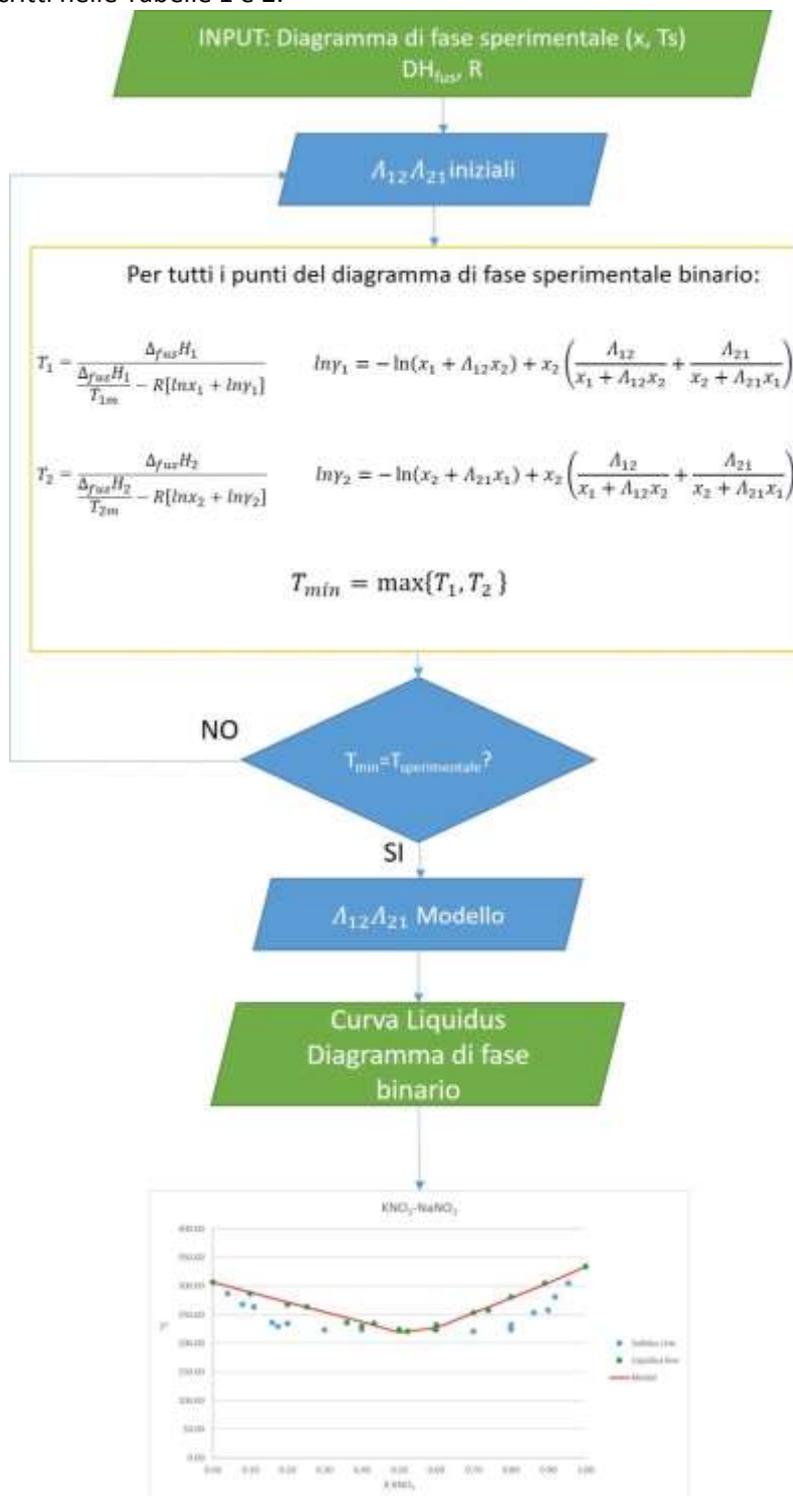


Figura 1- Flowchart Diagramma di fase Binario

Flowchart Diagramma di fase Ternario

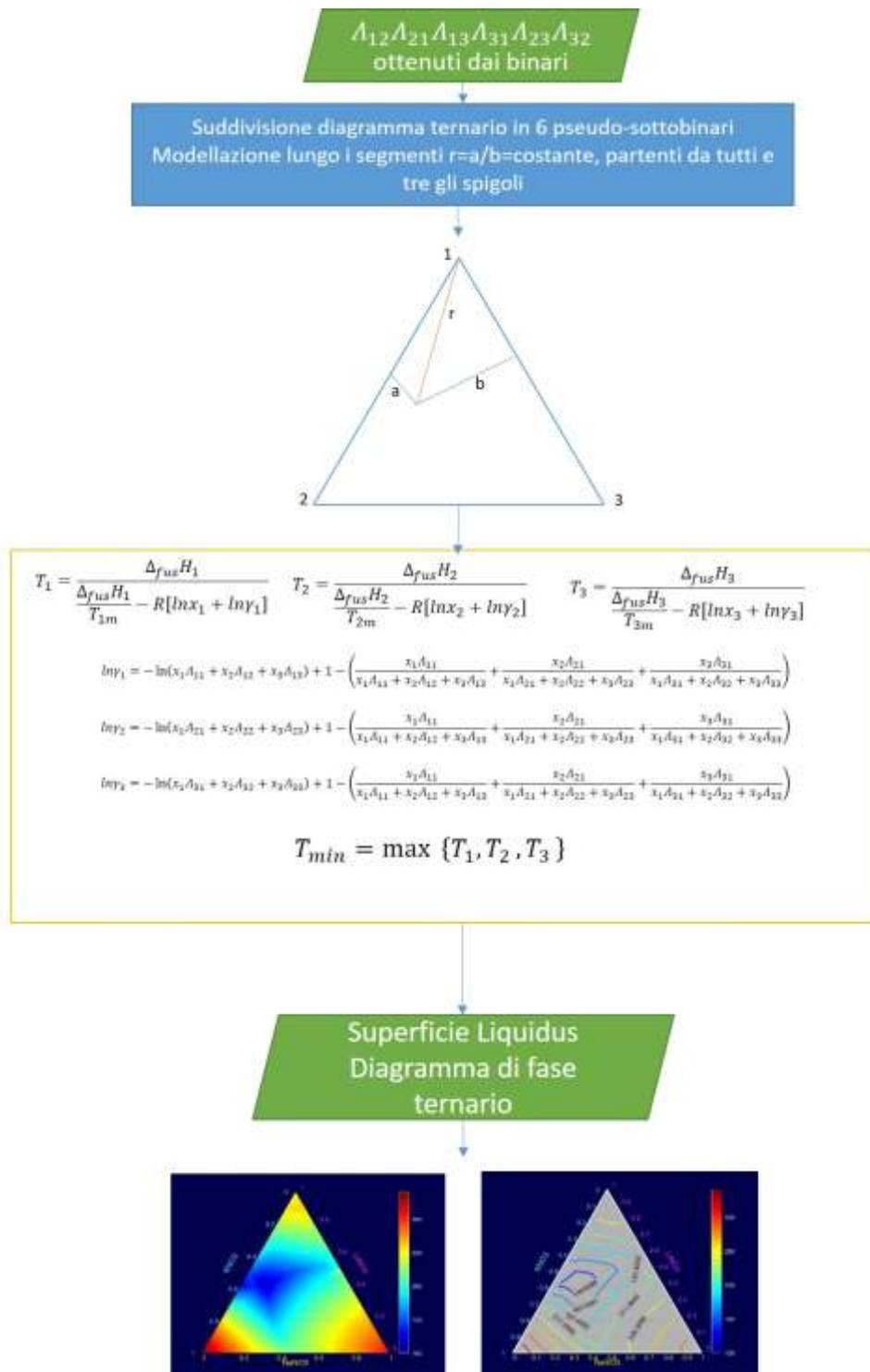


Figura 2- Flowchart Diagramma di fase Ternario

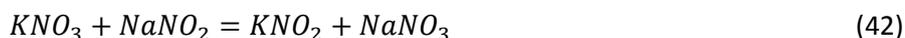
2.2 Validazione del modello di calcolo

Basandosi sulla letteratura scientifica, i seguenti sottosistemi binari sono stati considerati come possibili componenti di miscele di sali innovative. Altri tipi di nitrati o nitriti sono stati studiati in letteratura [35] ma possono essere esclusi a causa del costo e della bassa stabilità chimica [36]. Per la determinazione dei parametri di fitting è stato implementato un codice in ambiente Office-Visual Basic (Allegato 1).

Tabella 1 – Binari considerati per la validazione del modello di calcolo

	Binari	Riferimenti dati sperimentali
B1	NaNO ₃ -KNO ₃	[11] [37] [38]
B2	KNO ₃ -NaNO ₂	[11] [16]
B3	NaNO ₃ -NaNO ₂	[11] [16] [39]
B4	Ca(NO ₃) ₂ -NaNO ₃	[12][40] [41]
B5	Ca(NO ₃) ₂ -KNO ₃	[12][40] [42]
B6	Ca(NO ₃) ₂ -LiNO ₃	[12] [43]
B7	KNO ₃ -LiNO ₃	[FACTSage: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KNO3-LiNO3.jpg&dir=FTsalt]
B8	NaNO ₃ -LiNO ₃	[FACTSage: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=LiNO3-NaNO3.jpg&dir=FTsalt]
B9	NaNO ₃ -KNO ₂	[Dati ENEA]

Per la validazione del modello, sono stati selezionati tre ternari significativi (Tabella 2) dal punto di vista di un possibile utilizzo pratico. Il primo sistema T1 è un ternario additivo, dove cioè l'anione nitrato è in comune, già investigato e modellizzato in letteratura utilizzando un'espansione polinomiale per descrivere l'energia libera di eccesso [12]. Il composto T2 è un interessante esempio di ternario reciproco dove anche l'anione nitrito è presente nella miscela. In questo caso nella fase liquida può essere presente una reazione di metatesi:



In principio, pertanto, sarebbe necessario considerare anche il binario B9 nel calcolo degli equilibri di fase; tuttavia, come mostrato successivamente, un approccio basato su un sistema con tre binari è assolutamente adeguato per simulare la superficie di liquidus del diagramma di fase ternario, dimostrando, come già evidenziato da risultati precedenti [14], che la costante di equilibrio della reazione di metatesi è già inclusa nei parametri di fitting della curva liquido-solido del sistema B2. È interessante notare che la composizione commerciale denominata Hitec[®] è parte di questo sistema ternario. Infine è sicuramente importante considerare la modellazione di un sistema additivo asimmetrico, dove cioè è anche presente un catione del gruppo degli alcalino-terrosi. In questo caso lo studio dei corrispettivi sottosistemi binari mostra una lacuna di miscibilità del calcio nitrato nei sali alcalini quando il primo supera una frazione molare di circa 0.5 [44]. Questo effetto è considerato empiricamente nella simulazione del diagramma di fase ternario, anche se comunque esistono criteri di calcolo per individuare in maniera predittiva zone di non miscibilità [16]. Anche in questo caso un prodotto commerciale denominato Hitec XL[®] presenta una composizione facente parte del ternario asimmetrico.

Tabella 2 – Ternari considerati per la validazione del modello di calcolo

	Ternari	Riferimenti dati sperimentali
T1	NaNO ₃ -KNO ₃ -LiNO ₃	[12]
T2	NaNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₂	[14]
T3	NaNO ₃ -KNO ₃ - Ca(NO ₃) ₂	[13]

Per identificare i parametri di fitting dei sistemi binari considerati, si è partiti dai diagrammi di fase sperimentali, e, non essendo generalmente tabulate le temperature delle curve di liquidus, questi valori sono stati determinati graficamente come, a titolo di esempio, in Figura 1 per il sistema KNO₃-LiNO₃.

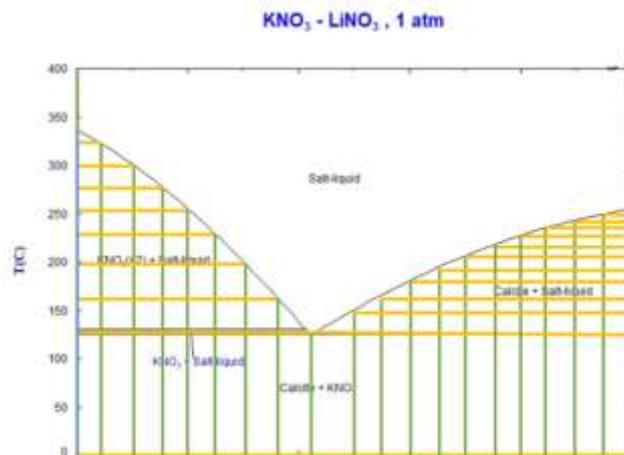


Figura 3 Metodo grafico utilizzato per la tabulazione dei dati sperimentali dei diagrammi di fase binari (esempio di KNO₃-LiNO₃)

2.2.1 Validazione modello (sistemi binari):

Di seguito sono riportati i diagrammi di fase ottenuti dalla modellazione dei sistemi binari considerati, corredati con tabelle che riportano i dati sperimentali.

Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$

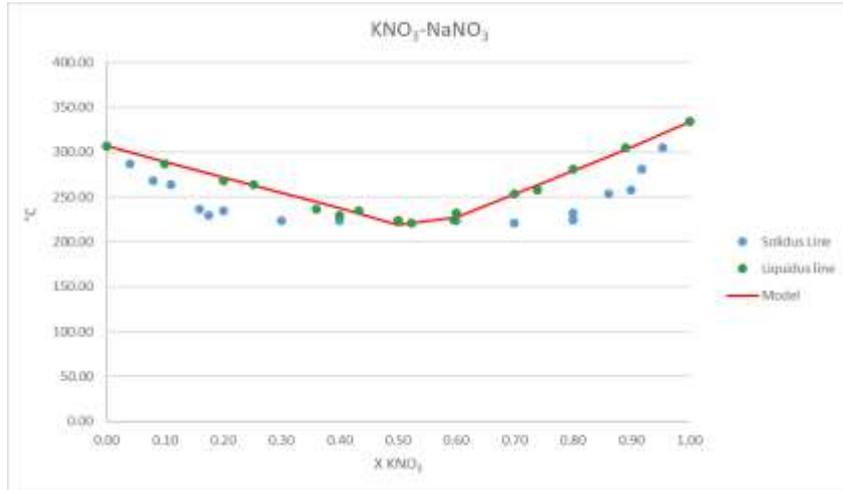


Figura 4 - Diagramma di fase sperimentale e fitting: $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$

Tabella 3 – Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ ($x=\text{KNO}_3$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00	0.00	280.50
0.02	0.10	246.00
0.05	0.23	194.00
0.05	0.20	208.20
0.06	0.30	174.30
0.10	0.37	141.00
0.20	0.40	140.60
0.30	0.40	140.60
0.40	0.40	140.57
0.40	0.40	142.60
0.50	0.48	141.36
0.60	0.50	147.79
0.70	0.54	157.62
0.80	0.60	179.49
0.84	0.70	218.50
0.88	0.80	258.90
0.90	0.84	275.10
0.93	0.90	296.70
1.00	1.00	333.68

Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$

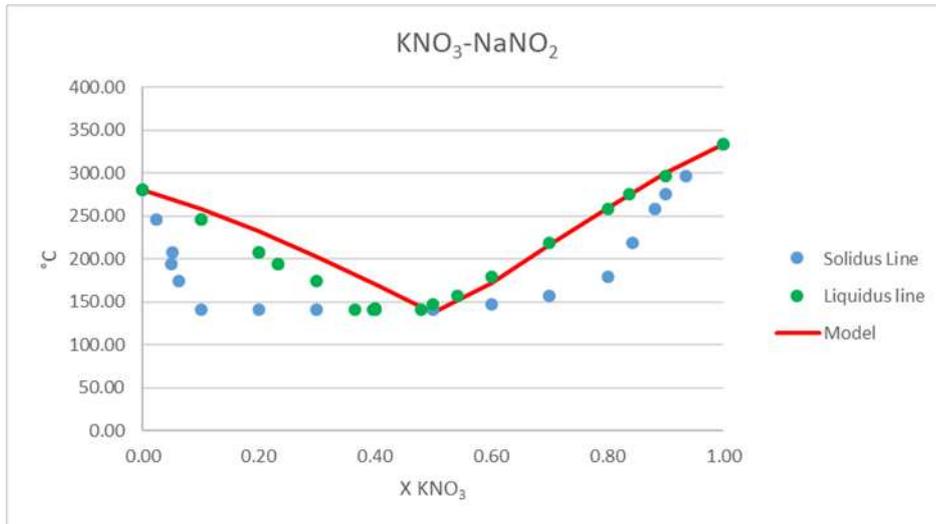


Figura 5 - Diagramma di fase sperimentale e fitting del sistema $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$

Tabella 4 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ ($x=\text{KNO}_3$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00	0.00	280.50
0.02	0.10	246.00
0.05	0.23	194.00
0.05	0.20	208.20
0.06	0.30	174.30
0.10	0.37	141.00
0.20	0.40	140.60
0.30	0.40	140.60
0.40	0.40	140.57
0.40	0.40	142.60
0.50	0.48	141.36
0.60	0.50	147.79
0.70	0.54	157.62
0.80	0.60	179.49
0.84	0.70	218.50
0.88	0.80	258.90
0.90	0.84	275.10
0.93	0.90	296.70
1.00	1.00	333.68

Sistema binario $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$

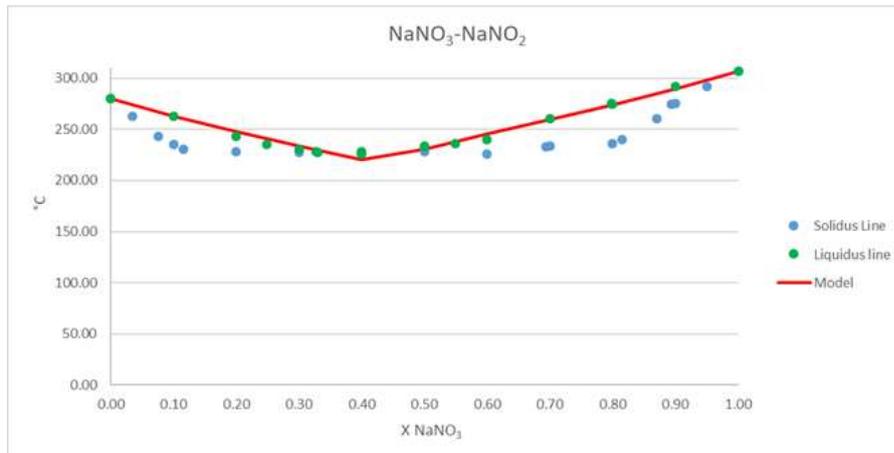


Figura 6- Diagramma di fase sperimentale e fitting del sistema $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$

Tabella 5 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ ($x=\text{NaNO}_3$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00	0.00	280.51
0.03	0.10	263.00
0.08	0.20	243.10
0.10	0.25	235.00
0.12	0.30	230.60
0.20	0.33	228.05
0.30	0.33	227.49
0.40	0.40	226.84
0.50	0.40	227.89
0.60	0.40	225.84
0.69	0.50	233.10
0.70	0.50	233.78
0.80	0.55	236.00
0.81	0.60	240.40
0.87	0.70	260.70
0.89	0.80	274.50
0.90	0.80	275.70
0.95	0.90	292.20
1.00	1.00	306.60

Sistema binario $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_2)_3$

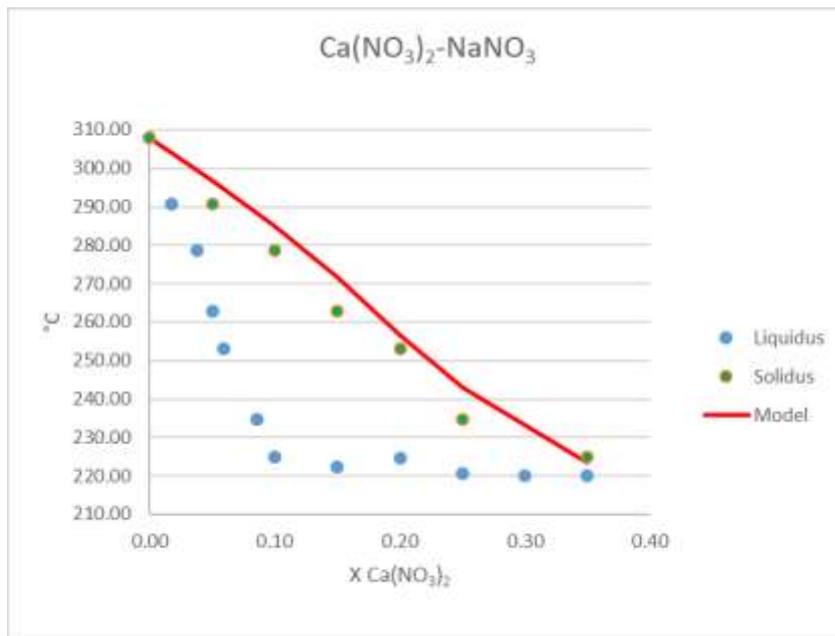


Figura 7 - Diagramma di fase sperimentale e fitting: $\text{Ca(NO}_2)_3\text{-NaNO}_3$

Tabella 6 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{Ca(NO}_2)_3\text{-NaNO}_3$ ($x=\text{Ca(NO}_2)_3$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00	0.00	308.00
0.02	0.05	290.80
0.02	0.40	288.95
0.04	0.10	278.71
0.05	0.15	262.85
0.06	0.20	253.00
0.09	0.25	234.71
0.10	0.35	224.86
0.15	0.35	222.35
0.20	0.35	224.56
0.25	0.35	220.73
0.35	0.35	220.44
0.35	0.35	220.72
0.40	0.35	222.55

Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_2)_3$

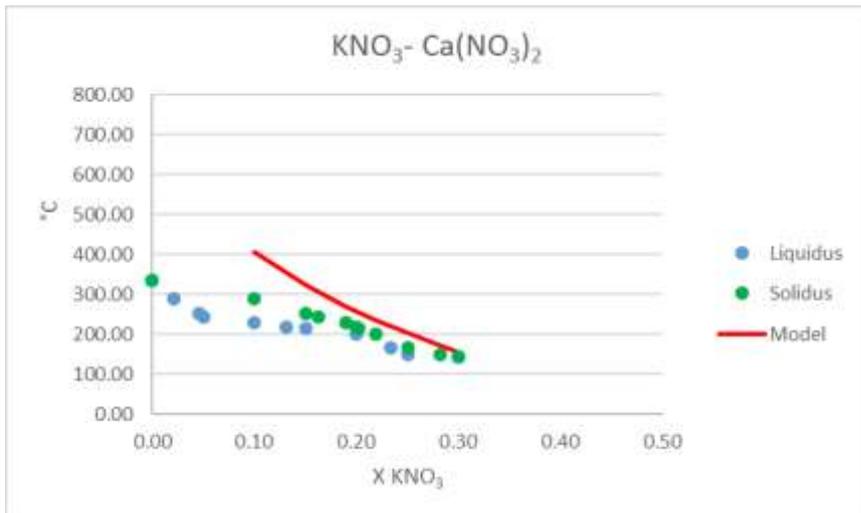


Figura 8 - Diagramma di fase sperimentale e fitting del sistema $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_2)_3$

Tabella 7 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_2)_3$ ($x = \text{KNO}_3$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00	0.00	334.00
0.01	0.05	311.85
0.02	0.10	288.61
0.05	0.15	251.67
0.05	0.16	244.72
0.10	0.19	227.71
0.13	0.20	217.05
0.15	0.20	213.75
0.20	0.22	199.72
0.23	0.25	166.62
0.25	0.28	150.43
0.30	0.30	143.18

Sistema binario $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$

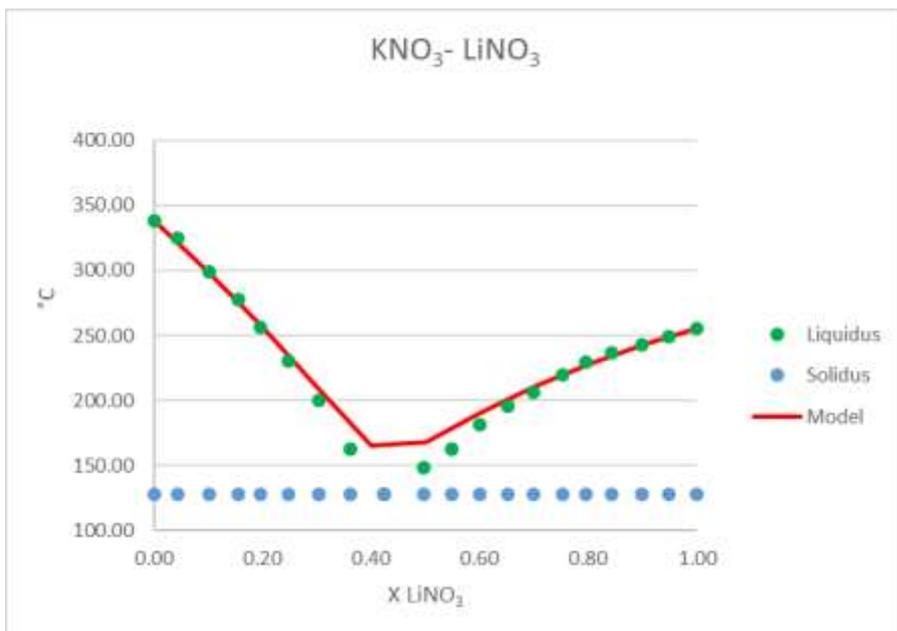


Figura 9 - Diagramma di fase sperimentale e fitting del sistema $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$

Tabella 8 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ ($x = \text{LiNO}_3$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00		338.30
0.04		324.63
0.10		299.39
0.15		277.65
0.20		255.92
0.25		230.32
0.30		200.18
0.36		162.31
0.42	0.42	127.96
0.50		148.29
0.55		162.31
0.60		181.60
0.65		195.27
0.70		206.13
0.75		220.16
0.80		229.27
0.84		236.63
0.90		242.59
0.95		249.26
1.00		255.00

Sistema binario $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3$

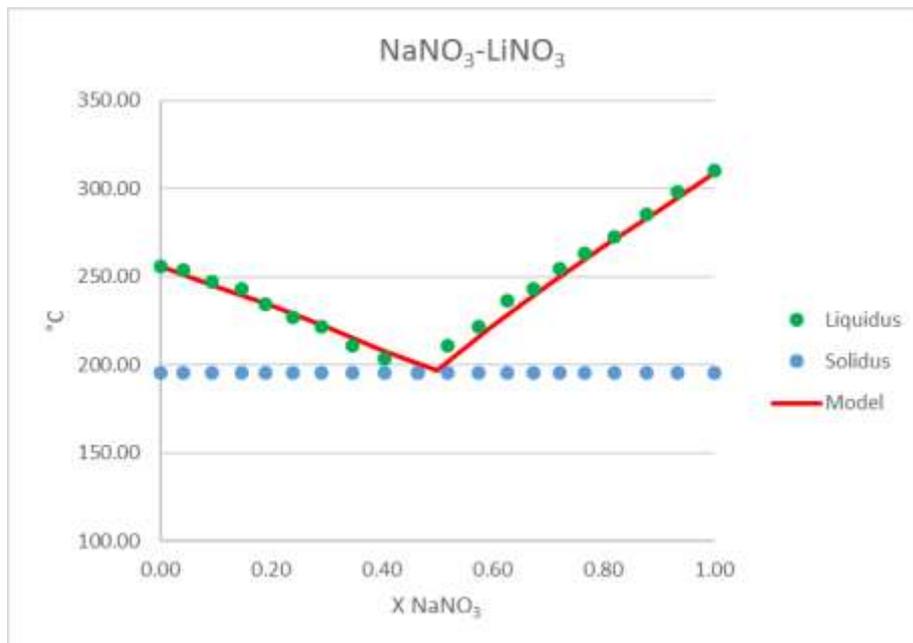


Figura 10 - Diagramma di fase sperimentale e fitting del sistema $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3$

Tabella 9 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3$ ($x = \text{NaNO}_3$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00		255.89
0.04		253.52
0.09		247.29
0.15		242.83
0.19		233.93
0.24		227.10
0.29		221.46
0.35		211.07
0.41		203.05
0.47	0.47	195.04
0.52		211.07
0.57		221.46
0.63		236.60
0.67		242.83
0.72		254.71
0.77		263.02
0.82		272.52
0.88		285.28
0.93		298.05
1.00		309.92

Sistema binario $\text{LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$

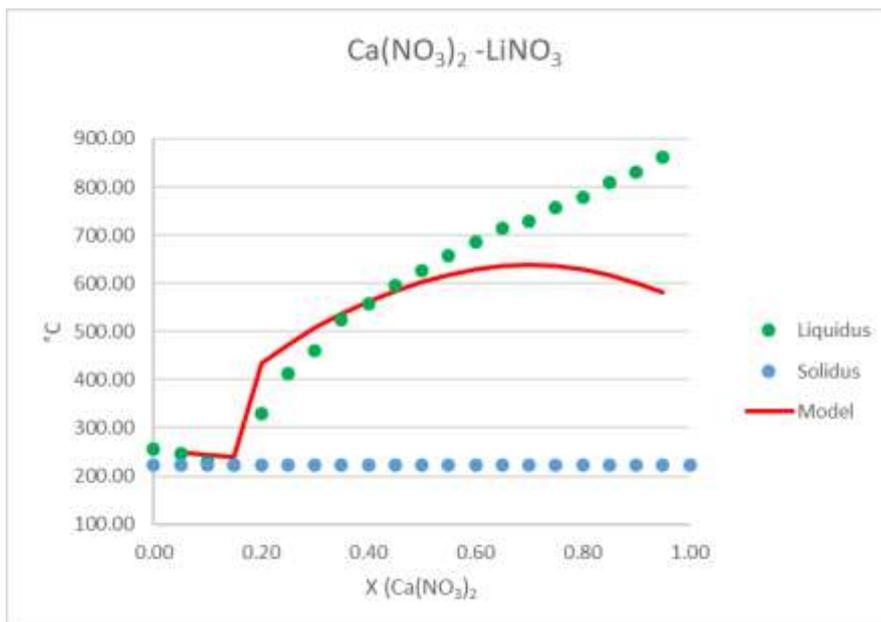


Figura 11 - Diagramma di fase sperimentale e fitting del sistema $\text{LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$

Tabella 10 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario $\text{LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ ($x = \text{Ca(NO}_3)_2$)

X_L	X_S	T (°C)
0.00		255.00
0.05		247.33
0.10		229.77
0.15	0.15	222.14
0.20		329.01
0.25		412.98
0.30		459.54
0.35		524.43
0.40		556.49
0.45		596.18
0.50		627.48
0.55		658.02
0.60		686.26
0.65		714.50
0.70		729.77
0.75		757.25
0.80		777.86
0.85		809.16
0.90		831.30
0.95		861.07

Sistema binario NaNO₃-KNO₂

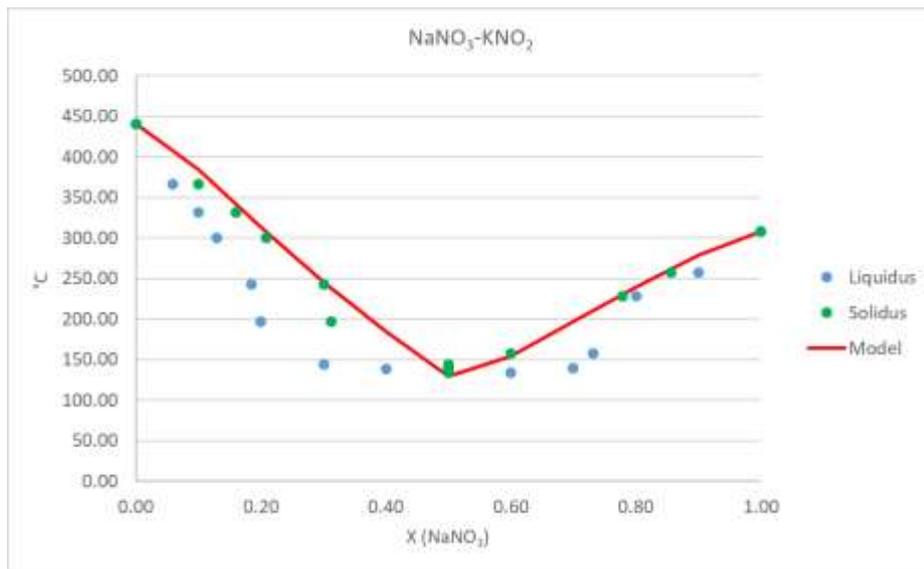


Tabella 11 - Dati sperimentali delle curve di liquidus e solidus per il binario NaNO₃- KNO₂ (x= NaNO₃)

X _L	X _S	T (°C)
0.00	0.00	440.00
0.06	0.1	365.94
0.10	0.16	331.00
0.13	0.21	300.00
0.18	0.30	242.97
0.20	0.31	197.10
0.30	0.50	143.52
0.40	0.50	137.96
0.50	0.50	139.36
0.60	0.50	133.75
0.70	0.50	139.00
0.73	0.60	156.93
0.80	0.78	228.57
0.90	0.86	257.71
1.00	1.00	308.00

Figura 12 - Diagramma di fase sperimentale e fitting del sistema NaNO₃- KNO₂

Dall’analisi delle precedenti Figure si evince chiaramente la minore capacità di fitting del modello per i sistemi contenenti calcio nitrato e ciò può essere attribuito principalmente a due motivi: la relativa scarsità dei dati sperimentali disponibili, alcuni dei quali di difficile reperibilità o molto datati [42-46], e la tendenza di queste miscele a presentare transizioni liquido-solido relativamente lente [44]. Essendo la maggior parte delle analisi per la determinazione delle curve di liquidus condotte con calorimetri differenziali, ciò potrebbe essere causa di incertezza sui valori riportati, visto che la rilevazione viene effettuata su rampe e non all’equilibrio termico. La Tabella 12 riassume i parametri di Wilson ottenuti dalla modellazione dei sistemi binari.

Tabella 12 – Parametri di Wilson per i sistemi binari considerati

	Binari	A_{12}	A_{21}
B1	KNO ₃ -NaNO ₃	0.76	0.73
B2	KNO ₃ -NaNO ₂	1.69	1.98
B3	NaNO ₃ -NaNO ₂	0.60	0.61
B4	Ca(NO ₃) ₂ -NaNO ₃	10.00	0.30
B5	Ca(NO ₃) ₂ -KNO ₃	9.00	9.00
B6	Ca(NO ₃) ₂ -LiNO ₃	2.00	0.01
B7	KNO ₃ -LiNO ₃	1.98	1.96
B8	NaNO ₃ -LiNO ₃	0.98	1.18
B9	NaNO ₃ -KNO ₂	3.65	4.96

2.2.2 Validazione modello (sistemi ternari)

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti dalla modellazione dei sistemi ternari, eseguita in ambiente Matlab (Appendice II): in particolare in Figura 13-18 è rappresentato l'andamento delle superfici di liquidus (inizio solidificazione).

2.2.2.1 Ternario additivo

$\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3$

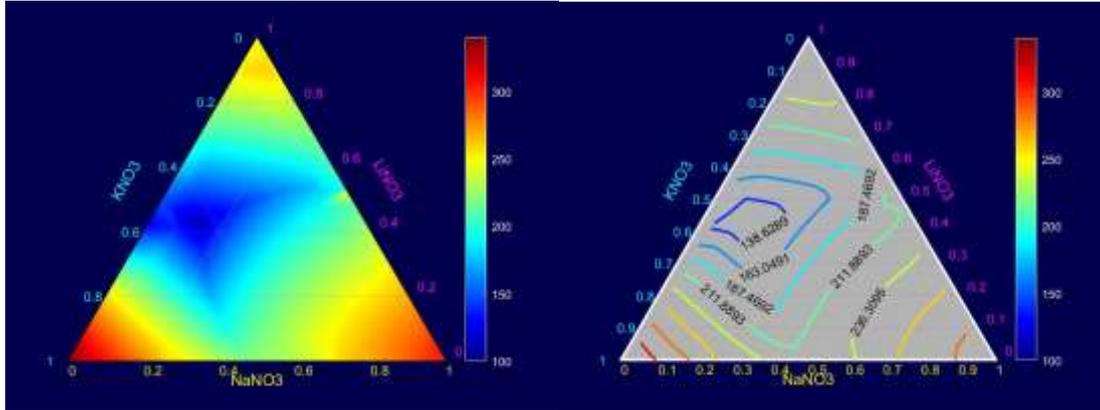


Figura 13 – Simulazione sistema ternario Na/K/Li//NO₃

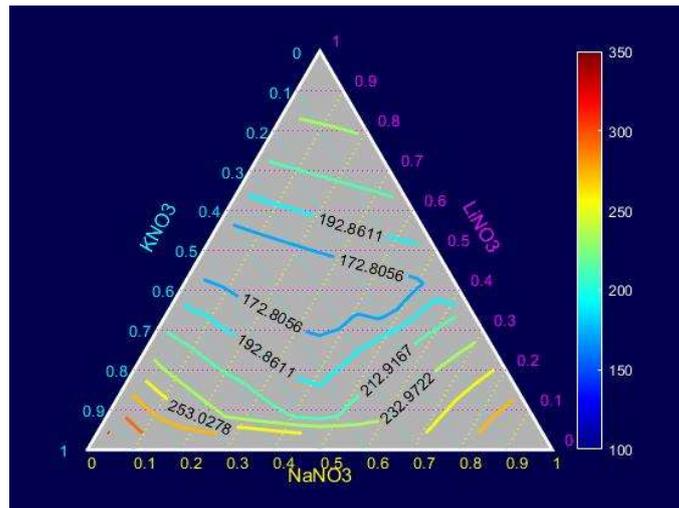


Figura 14 – Isotherme sistema ternario Na/K/Li//NO₃ (ritracciatura dai dati presenti in [12])

Il solo dato sperimentale confermato nella letteratura scientifica è il punto riportato in Tabella 13. Comunque il confronto fra i pattern delle Figure 11 e 12 conferma la buona validità predittiva del modello.

Tabella 13 – Sistema ternario Na/K/Li//NO₃: confronto fra dati sperimentali e corrispondenti punti del modello

KNO_3	NaNO_3	LiNO_3	$T_{\text{modello}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{sperimentale}} [^{\circ}\text{C}]$ [12]	Deviazione [$^{\circ}\text{C}$]
0.47	0.16	0.37	126.4	127.0	0.6

2.2.2.2 Ternario reciproco:

KNO_3 - $NaNO_3$ - $NaNO_2$

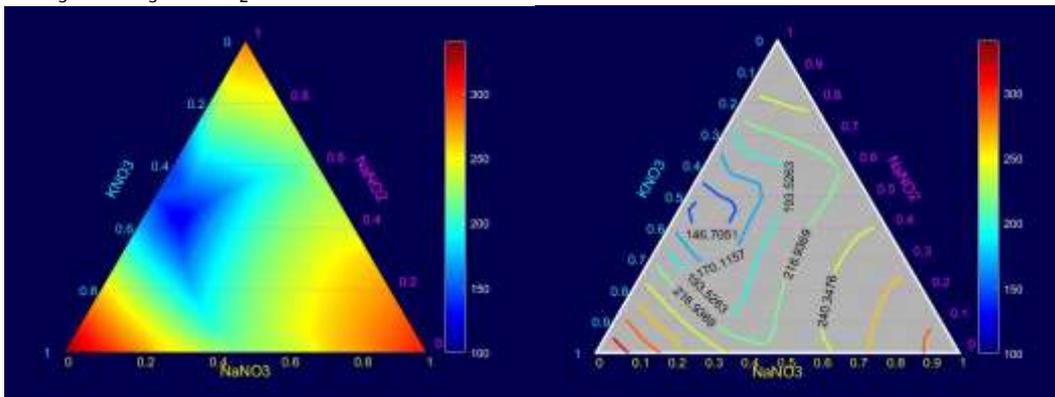


Figura 15 - Simulazione sistema ternario Na/K// NO_3 / NO_2

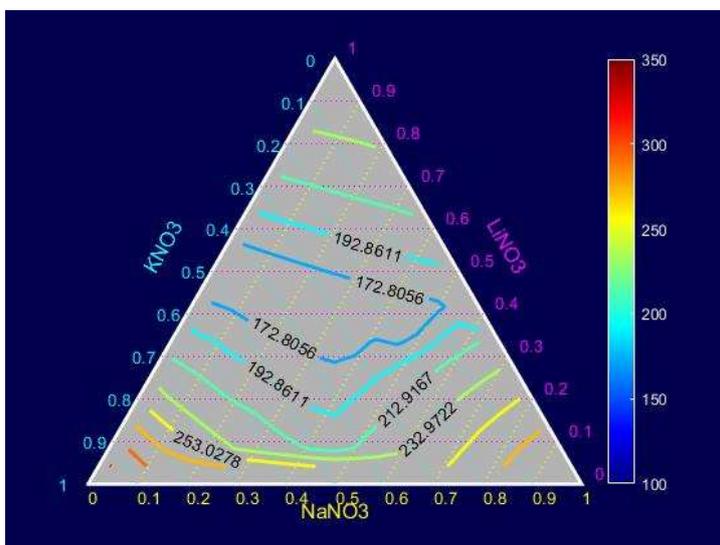


Figura 16 - Isotherme sistema ternario Na/K// NO_3 / NO_2 [14]

Il confronto fra le Figure 13 e 14 mostra la discreta corrispondenza nell'andamento della superficie di inizio solidificazione. Sperimentalmente la zona che presenta punti di congelamento inferiori a 180°C [14] è maggiore di quella predetta dal codice. In ogni caso, il modello funziona molto bene nell'individuare le composizioni entro le quali si localizzano le miscele più bassofondenti, cioè quelle di interesse per successive verifiche sperimentali. Il confronto in Tabella 14 mostra una discreta corrispondenza, con una deviazione media inferiore ai 20°C.

Tabella 14 – Sistema ternario Na/K//NO₃/NO₂: confronto fra dati sperimentali e corrispondenti punti del modello

KNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₂	T _{modello} [°C]	T _{sperimentale} [°C] [14]	Deviazione
0.47	0.10	0.43	123.29	145.00	21.71
0.70	0.15	0.15	231.34	234.00	2.66
0.10	0.80	0.10	275.96	272.00	-3.96
0.20	0.20	0.60	191.95	180.00	-11.95
0.37	0.21	0.42	169.58	156.00	-13.58
0.15	0.15	0.70	216.85	200.00	-16.85
0.19	0.60	0.21	250.19	230.00	-20.19
0.33	0.33	0.34	204.05	180.00	-24.05
0.28	0.41	0.31	220.12	182.00	-38.12

2.2.2.3 Ternario additivo asimmetrico:

KNO₃-NaNO₃-Ca(NO₃)₂

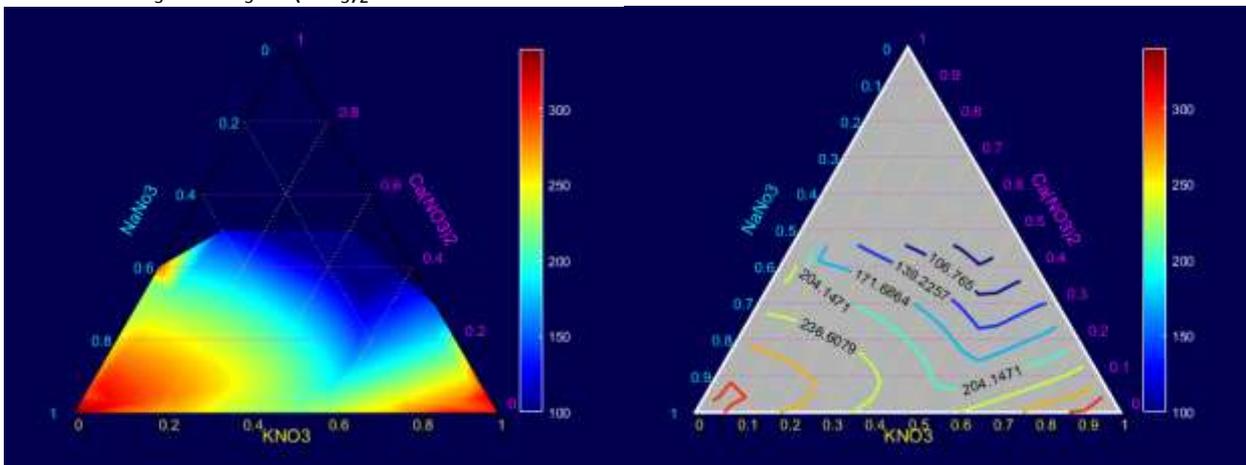


Figura 17 - Simulazione sistema ternario Na/K/Ca//NO₃

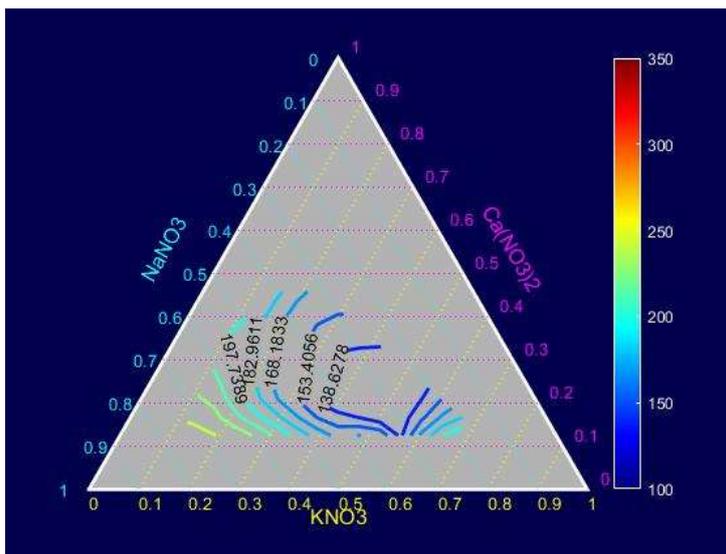


Figura 18 – Isotherme sistema ternario Na/K/Ca//NO₃ [13]

Rispetto ai casi precedenti, in questo caso la capacità predittiva del modello risulta inferiore e la zona bassofondente viene individuata in corrispondenza di frazioni molari di calcio maggiori rispetto al dato sperimentale. Come discusso precedentemente, ciò può essere attribuito sia alla limitata accuratezza delle curve sperimentali binarie, sia alla maggiore deviazione dall'idealità di questi sistemi, che potrebbe richiedere modelli per i coefficienti di attività diversi da quelli adottati. Per queste ragioni, il secondo anno di attività dovrà contemplare un approfondimento di questi aspetti per ottenere una migliore comprensione delle caratteristiche del sistema termodinamico in esame. In ogni caso si può affermare che il codice permette di identificare diverse zone con bassa temperatura di congelamento (Tabella 15), in linea con gli obiettivi principali dello sviluppo modellistico.

Tabella 15 – Sistema ternario Na/K/Ca//NO₃: confronto fra dati sperimentali e corrispondenti punti del modello

NaNO ₃	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	T _{modello} [°C]	T _{sperimentale} [°C] [13]	Deviazione
0.8	0.1	0.1	287.77	256.85	30.9
0.6	0.3	0.1	253.74	233.85	19.9
0.55	0.35	0.1	243.55	212.85	30.7
0.5	0.3	0.2	226.31	159.85	66.5
0.5	0.17	0.33	196.77	171.85	24.9
0.45	0.45	0.1	217.83	175.85	42.0
0.35	0.55	0.1	190.26	187.85	2.4
0.232	0.587	0.181	154.56	151.85	2.7
0.15	0.68	0.17	184.13	185.85	-1.7

3 Conclusioni

Lo scopo del presente lavoro è lo sviluppo e la validazione di modelli termodinamici predittivi per la descrizione degli equilibri di fase di miscele di sali fusi idonee all'utilizzo come fluido termico in impianti solari a concentrazione. In particolare lo studio è focalizzato sull'applicazione dei modelli per l'individuazione di miscele a bassa temperatura di congelamento (inizio solidificazione), che possano semplificare le operazioni di gestione e manutenzione di impianti solari per la generazione e cogenerazione distribuita, riducendone al contempo i costi di investimento (CSP) [47]. Lo sviluppo di codice predittivi è funzionale ad una preliminare identificazione di miscele di sali fusi basso-fondenti, riducendo notevolmente i costi e i tempi di campagne sperimentali incentrate sulla determinazione delle temperature di inizio solidificazione di miscele multi-componenti in funzione della composizione.

Il lavoro si propone inoltre di completare la precedente esperienza maturata da ENEA in questo ambito, al fine di sviluppare un codice di calcolo maggiormente flessibile ed estendibile a sistemi diversi.

Dai dati presenti nella letteratura scientifica, risulta chiaramente che non è possibile utilizzare metodi totalmente predittivi per questo tipo di diagrammi di fase, ed è perciò necessario partire dallo studio sperimentale dei sotto-sistemi binari per individuare i parametri di fitting successivamente applicabili nella modellazione dei sistemi multicomponente.

Lo studio è stato focalizzato sulla simulazione delle superfici di liquidus (inizio solidificazione), rilevante per la determinazione dell'effettiva temperatura minima di utilizzo di un fluido termovettore e caratterizzata da una maggiore accuratezza rispetto alla superficie di solidus (inizio liquefazione).

Fra i metodi disponibili in letteratura è stato scelto l'approccio di calcolo proposto da Rocha et al., nel quale possono essere introdotte espressioni del coefficiente di attività di diverso tipo: nell'ambito del presente lavoro è stato adottato il modello a composizione locale di Wilson, che nella pratica consente il fitting dei sottosistemi binari con due soli parametri, e che è stato già stato utilizzato nella letteratura scientifica per diagrammi di fase relativi ai sali fusi.

Le equazioni descrittive del modello possono essere risolte attraverso diversi linguaggi di programmazione; in questo report è stato sviluppato un codice in Visual Basic per il fittaggio dei sistemi binari e un codice in Matlab per la simulazione dei ternari, ottenendo dei tool predittivi idonei ad una visualizzazione immediata dei diagrammi di fase in esame.

L'applicazione del modello per l'analisi dei sottosistemi binari ha consentito di verificare la validità predittiva del codice, mentre la simulazione dei tre sistemi ternari di interesse in ambito CSP ha permesso di individuare le zone dei diagrammi di fase caratterizzate da basse temperature di congelamento (minori di 160°C). Nell'ambito della linea di attività LA1.2 l'attenzione sarà quindi rivolta alla simulazione predittiva e alla validazione sperimentale di vari sistemi ternari, quaternari e quinari, con lo scopo sia di colmare le lacune sperimentali sui diagrammi di fase di miscele di sali fusi multi-componente, sia di individuare formulazioni innovative da utilizzare per applicazioni CSP.

4 Nomenclatura

μ, g	potenziali chimici
f	fugacità
P	pressione
R	costante dei gas
γ	Coefficiente di attività
G	energia libera di Gibbs
x	frazione molare
C_p	calore specifico
Λ_{ij}	Coefficiente di fitting binario modello di Wilson
λ_{ij}	Coefficiente interazione binaria modello di Wilson
$\Delta_{fus}H_i$	entalpia di fusione
T_m	Temperatura di fusione componente puro
v	Volumi parziali molari
Γ_{ij}	Coefficiente di fitting binario modello di NRTL
g_{ij}	Coefficiente interazione binaria modello di NRTL
α	Parametro di non-randomness modello NRTL
u_{ij}	Coefficiente di fitting binario modello UNIQUAC

5 Riferimenti bibliografici

1. Gaune-Escard, M. (1988). Thermodynamic models of molten salt mixtures. *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM.* 55. 505-514.
2. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.g. De Azvedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice Hall, 1999
3. G.M. Wilson, Vapour-Liquid Equilibrium, XI A new expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J.Am.Chem.Soc.*, 86 127, 1964
4. Davison, S.M., Sun, A.C. Thermodynamic analysis of solid-liquid phase equilibria of nitrate salts (2011) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50 (22), pp. 12617-12625.
5. Knapp, H.; Teller, M.; Langhorst, R. In *Chemistry Data Series*; Behrens, D., Eckermann, R., Eds.; DECHEMA: 1987; Vol. 8.
6. H.Renon, J.M. Prausnitz, Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 14 1,135,1968
7. D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A new expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, *AIChE J* 21, 1, 116, 1975.
8. A. D. Pelton and P. Chartrand, "Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl₂-CaCl₂ system using the modified quasi-chemical model," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. 6, pp. 1361–1383, Jun. 2001.
9. C. Kramer and C. Wilson, "The phase diagram of NaNO₃—KNO₃," *Thermochim. Acta*, vol. 42, no. 3, pp. 253–264, 1980.
10. O. J. Kleppa, "Heats of Mixing in Liquid Sodium-Potassium Nitrates a New Twin High-Temperature Reaction Calorimeter. The Heats of Mixing in Liquid Sodium-Potassium Nitrates," *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 12, pp. 1937–1940, 1960.
11. Tizzoni, A.C., Sau, S., Corsaro, N., Giaconia, A., D'Ottavi, C., Licoccia, S. Thermal fluids for CSP systems: Alkaline nitrates/nitrites thermodynamics modelling method (2016) *AIP Conference Proceedings*, 1734, art. no. 040007.
12. K. Coscia, T. Elliott, S. Mohapatra, A. Oztekin, and S. Neti, "Binary and ternary nitrate solar heat transfer fluids," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 135, no. 2, p. 021011, 2013.
13. Delise, T., Tizzoni, A.C., Ferrara, M., Turchetti, L., Corsaro, N., Sau, S., Licoccia, S. Phase Diagram Predictive Model for a Ternary Mixture of Calcium, Sodium, and Potassium Nitrate (2020) *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8 (1), pp. 111-120.
14. Delise, T., Tizzoni, A.C., Votyakov, E.V., Turchetti, L., Corsaro, N., Sau, S., Licoccia, S. Modeling the Total Ternary Phase Diagram of NaNO₃–KNO₃–NaNO₂ Using the Binary Subsystems Data (2020) *International Journal of Thermophysics*, 41 (1)
15. Mohammad, M.B., Cadusch, P., Brooks, G.A., Rhamdhani, M.A. The Binary Alkali Nitrate and Chloride Phase Diagrams: NaNO₃-KNO₃, LiNO₃-NaNO₃, LiNO₃-KNO₃, and NaCl-KCl (2018) *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 49 (6), pp. 3580-3593
16. D. Mantha, T. Wang, and R. G. Reddy, "Thermodynamic modeling of eutectic point in the LiNO₃ NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ quaternary system," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 118, pp. 18–21, 2013.
17. T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman, and J. Mathieu, "Thermodynamic study of the condensed phases of NaNO₃, KNO₃ and CsNO₃ and their transitions," *Thermochim. Acta*, 1995.
18. A. N. Xuehui, Z. Peng, C. Jinhui, C. Shuanglin, and W. Jianqiang, "Thermodynamic Reevaluation and Experimental Validation of the CsNO₃ -KNO₃ -NaNO₃ System and Its Subsystems," vol. 33, no. 21406256, pp. 122–128, 2017.
19. M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy

- storage: materials and applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 9–10, pp. 1597–1615, Jun. 2004.
20. A. Abdessattar, D. Boa, D. Hellali, and H. Zamali, "Experimental study and thermodynamic analysis of (CsNO₃+TlNO₃) binary system," *J. Alloys Compd.*, vol. 739, pp. 827–836, Mar. 2018.
 21. A. Abdessattar, D. Hellali, D. Boa, and H. Zamali, "Experimental investigation and calculation of the phase diagram of the binary system (NaNO₃ + TlNO₃)," *J. Alloys Compd.*, vol. 651, pp. 773–778, Dec. 2015.
 22. J. De Jong and G. H. . Broers, "Phase diagram of the KNO₃ + KO₂ system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 8, no. 4, pp. 367–372, Apr. 1976.
 23. C. Vallet, "Phase diagrams and thermodynamic properties of some molten nitrate mixtures," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 4, no. 1, pp. 105–114, Jan. 1972.
 24. C. Robelin, P. Chartrand, and A. D. Pelton, "Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaNO₃ + KNO₃ + Na₂SO₄ + K₂SO₄) system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 83, pp. 12–26, Apr. 2015.
 25. E. Renaud, C. Robelin, A. E. Gheribi, and P. Chartrand, "Thermodynamic evaluation and optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca, Sr // F, Cl reciprocal system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 8, pp. 1286–1298, Aug. 2011.
 26. E. Renaud, C. Robelin, M. Heyrman, and P. Chartrand, "Thermodynamic evaluation and optimization of the (LiF + NaF + KF + MgF₂ + CaF₂ + SrF₂) system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, no. 5, pp. 666–682, May 2009.
 27. D. Lindberg, R. Backman, and P. Chartrand, "Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl + Na₂SO₄ + Na₂CO₃ + KCl + K₂SO₄ + K₂CO₃) system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 7, pp. 1001–1021, Jul. 2007.
 28. D. Lindberg, R. Backman, and P. Chartrand, "Thermodynamic evaluation and optimization of the (Na₂SO₄ + K₂SO₄ + Na₂S₂O₇ + K₂S₂O₇) system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 12, pp. 1568–1583, Dec. 2006.
 29. D. Lindberg, R. Backman, M. Hupa, and P. Chartrand, "Thermodynamic evaluation and optimization of the (Na + K + S) system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 7, pp. 900–915, Jul. 2006
 30. J.H.Hildebrand, R.L Scott. Regular solutions, Prentice Hall, 1962
 31. A.Fredeslund, R.L.Jones, J.M.Prausnitz, Group-Contribution Estimation of activity Coefficients in Non ideal Liquid Mixtures, *AIChE J.* 21, 6, 1086, 1975
 32. Rocha, S.A., Da Silva, L.K., Boros, L.A.D., Krahenbuhl, M.A., Guirardello, R. Solid-Liquid equilibrium calculation and parameters determination in thermodynamic models for binary and ternary fatty mixtures (2014) *Chemical Engineering Transactions*, 37, pp. 535-540
 33. Sun A., Davison S.M., Jayaraman S., Cordaro J.C., Kruiuzenga A.M., - Thermophysical property estimations of molten salts - Sandia National Laboratories, Livermore, CA, SANDIA report SAND2011-6022C
 34. Morimi, J., Nakanishi, K. Use of the Wilson equation to calculate solid-liquid phase equilibria in binary and ternary systems (1977) *Fluid Phase Equilibria*, 1 (2), pp. 153-160
 35. Raade, J.W., Padowitz, D. Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability (2011) *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 133 (3)
 36. Delise, T., Tizzoni, A.C., Ferrara, M., Corsaro, N., D'Ottavi, C., Sau, S., Licocchia, S. Thermophysical, environmental, and compatibility properties of nitrate and nitrite containing molten salts for medium temperature CSP applications: A critical review (2019) *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (1), pp. 92-99

37. X. Zhang, J. Tian, K. Xu, Y. Gao, Thermodynamic evaluation of phase equilibria in NaNO₃-KNO₃ system, *Journal of Phase Equilibria* 24, N. 5 (2003)
38. T. Delise, A. C. Tizzoni, M. Ferrara, N. Corsaro, C. D'ottavi, A. Giaconia, L. Turchetti, M. C. Annesini, M. Telling, S. Sau, and S. Licocchia, "New solid phase of KNO₃-NaNO₃ salt mixtures studied by neutron scattering and differential scanning calorimetry analysis," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2126, no. 1, p. 80001, 2018
39. K. S. Merzlyakov and N. P. Uglev, "Phase Diagram of the NaNO₂-KNO₃ System in the 0 to 1 Molar Fraction Range of Concentrations of KNO₃," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 90, no. 4, pp. 637–638, 2016
40. Kleppa, O. A note on the heats of fusion of calcium, strontium and barium nitrate. *J. Phys. Chem. Solids* 23, 819 (1962)
41. Zhao, C. Y., Ji, Y. & Xu, Z. Investigation of the Ca(NO₃)₂-NaNO₃ mixture for latent heat storage *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140, 281–288 (2015)
42. Wang, J., Lai, M., Han, H., Ding, Z., Liu, S. & Zeng, D. Thermodynamic modeling and experimental verification of eutectic point in the LiNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂ ternary system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 119, 1259–1266 (2015)
43. A. Lehrman, E. Adler, J. Freidus, and M. Neimand, "The Liquidus Curve and Surface of the Systems Lithium and Calcium Nitrates and Calcium, Lithium and Potassium Nitrates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, no. 1, pp. 179–181, Jan. 1937
44. Delise, T., Ferrara, M., Turchetti, L., Tizzoni, A., Telling, M., D'Ottavi, C., Corsaro, N., Sau, S., Licocchia, S. Thermo-physical investigation of low melting HFT and HSM containing calcium nitrate(2019) *AIP Conference Proceedings*, 2126, art. no. 080001
45. Gomez, J. C., Calvet, N., Starace, A. K. & Glatzmaier, G. C. Ca(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃ Molten Salt Mixtures for Direct Thermal Energy Storage Systems in Parabolic Trough Plants. *J. Sol. Energy Eng.* 135, 021016 (2013)
46. Chen, M., Shen, Y., Zhu, S. & Li, P. Digital phase diagram and thermophysical properties of KNO₃-NaNO₃-Ca(NO₃)₂ ternary system for solar energy storage.
47. S. Sau *et al.*, "Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids," *Appl. Energy*, vol. 168, pp. 96–109, Apr. 2016

6 Appendice I – Codice Visual Basic per simulazione sistemi binari

Il codice seguente è un esempio riguardante il sistema binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$:

```
Sub Trova_parametri_Wilson()
```

```
' dimensionamento variabili e costanti
```

```
'variabili
```

```
Dim X_AL(30) As Double
```

```
Dim T(30) As Double
```

```
Dim L_AB, L_BA As Double
```

```
Dim L_AB_opt, L_BA_opt As Double
```

```
Dim T_opt(50) As Double
```

```
Dim DT_residuo As Double
```

```
Dim DT_residuo_calc(50) As Double
```

```
Dim DT_residuo_somma As Double
```

```
Dim WilsonA As Double
```

```
Dim WilsonB As Double
```

```
Dim DGA As Double
```

```
Dim DGB As Double
```

```
Dim Tmpa1 As Double
```

```
Dim Tmpa2 As Double
```

```
Dim DH0_1 As Double
```

```
Dim DH0_2 As Double
```

```
Dim X_BL(30) As Double
```

```
Dim R As Double
```

```
Dim i As Integer
```

```
Dim T_A(50), T_B(50), T_max(50) As Double
```

```
Dim numsoluzioni, numcicli As Double
```

```
Dim L_ABin As Double
```

```
Dim L_BAin As Double
```

```
Dim L_ABfin As Double
```

```
Dim L_BAfin As Double
```

```
'Attivazione foglio calcolo contenete i dati
```

```
Worksheets("KNO3_NaNO3").Activate
```

```
'lettura dati input: XAl e t(in Kelvin) sperimentali
```

```
For i = 0 To 15
```

```
X_AL(i) = Cells(2 + i, 20)
```

```
T(i) = Cells(2 + i, 21)
```

```
Next
```

```
'Lettura costante R e parametri comonententi puri (entalpia fusione, in Kcal/mol e temperatura fusione, in Kelvin)
```

```
R = Cells(5, 9)
DH0_1 = Cells(5, 10)
DH0_2 = Cells(5, 11)
Tmpa1 = Cells(5, 12)
Tmpa2 = Cells(5, 13)
```

'inizializzo limiti inferiore e superiore parametri Wilson

```
L_ABin = Cells(5, 14)
L_BAin = Cells(5, 15)
L_ABfin = Cells(5, 16)
L_BAfin = Cells(5, 17)
```

'incremento parametri Wilson

```
incr = Cells(5, 8)
```

'criterio= ogni punto di temperatura del modello deve essere entro un certo massimo dal corrispondente punto sperimentale

```
DT_residuo = Cells(5, 7)
```

'inizializzazione numero cicli di calcolo

```
numcicli = 0
```

'inizializzazione numero soluzioni trovate

```
soltrovate = 0
```

'cicli di ottimizzazione per trovare i parametri

'ciclo esterno: inizializzazione LambdaAB (L_AB) al valore minimo

```
L_AB = L_ABin
```

'Condizione di uscita ciclo esterno: L_AB minore del valore massimo (L_ABfin)

```
Do While L_AB <= L_ABfin
```

'ciclo interno: inizializzazione LambdaBA (L_BA) al valore minimo

```
L_BA = L_BAin
```

'Condizione di uscita ciclo interno: L_BA minore del valore massimo (L_BAfin)

```
Do While L_BA <= L_BAfin
```

'inizializzazione numero soluzioni trovate

```
numsoluzioni = 0
```

'inizializzazione a zero dei residui

For i = 0 To 15

DT_residuo_calc(i) = 0

Next

'Calcolo delle temperature dal modello con i parametri di Wilson impostati

For i = 0 To 15

X_BL(i) = 1 - X_AL(i)

'calcolo espressioni di Wilson: WilsonA=-log(gammaA), WilsonB=-log(gammaB)

WilsonA = Log(X_AL(i) + (X_BL(i) * L_AB)) - 1 + (X_AL(i) / (X_AL(i) + (X_BL(i) * L_AB))) + ((X_BL(i) * L_BA) / (X_BL(i) + (X_AL(i) * L_BA)))

WilsonB = Log(X_BL(i) + (X_AL(i) * L_BA)) - 1 + ((X_AL(i) * L_AB) / (X_AL(i) + (X_BL(i) * L_AB))) + (X_BL(i) / (X_BL(i) + (X_AL(i) * L_BA)))

'calcolo temperature dal modello

T_A(i) = Tmpa1 / (((WilsonA - Log(X_AL(i)) / ((DHO_1 / (R * Tmpa1)))) + 1))

T_B(i) = Tmpa2 / (((WilsonB - Log(X_BL(i)) / ((DHO_2 / (R * Tmpa2)))) + 1))

'Calcolo valore massimo fra T_A e T_B

If (T_A(i) > T_B(i)) Then

T_max(i) = T_A(i)

Else

T_max(i) = T_B(i)

End If

'confronto temperature calcolate con quelle sperimentali

DT_residuo_calc(i) = Abs(T(i) - T_max(i))

'se DT_residuo_calc é minore del DT_residuo impostato all'inizio aumenta di uno il numero di soluzioni (numsoluzioni) con la coppia di parametri Wilson settati

If (DT_residuo_calc(i) < DT_residuo) Then

numsoluzioni = numsoluzioni + 1

End If

'aggiorno il numero di cicli effettuati (numcicli)

numcicli = numcicli + 1

Next

'se per tutti i punti sperimentali le temperature calcolate sono entro il residuo impostato come differenza rispetto alle temperature sperimentali

'assegno a L_AB_opt e L_BA_opt (soluzioni migliori) i parametri di Wilson

If (numsoluzioni = 15) Then

L_AB_opt = L_AB

L_BA_opt = L_BA

'impostazione DT residuo come media del DT residuo finora più basso

DT_residuo_somma = 0

For i = 0 To 15

DT_residuo_somma = DT_residuo_somma + DT_residuo_calc(i)

Next

DT_residuo = DT_residuo_somma / 15

'assegnazione temperature calcolate al vettore T_opt

For i = 0 To 15

T_opt(i) = T_max(i)

Next

End If

'ciclo interno: incremento L_BA

L_BA = L_BA + incr

Loop

'ciclo esterno: incremento L_AB

L_AB = L_AB + incr

Loop

'stampa risultati

Cells(22, 3) = L_AB_opt

```
Cells(22, 4) = L_BA_opt  
Cells(22, 5) = DT_residuo
```

```
Cells(26, 3) = soltrovare  
Cells(26, 4) = numcicli
```

```
For i = 0 To 15
```

```
Cells(2 + i, 23) = T_opt(i)
```

```
Next
```

```
End Sub
```



7 Appendice II - Codice Matlab 2019b per simulazione sistemi ternari

L'esempio si riferisce alla simulazione del ternario K/Na/Li//NO₃, le funzioni utilizzate per tracciare il diagramma di fase sono state prese dalla libreria Matlab2019b.

La funzione obiettivo da minimizzare, generica per ogni ternario, è posta alla fine dello script.

```
clc
clear all;
close all;

global R Tmp DH0

%Componente 1:KNO3
%Componente 2:NaNO3
%Componente 3:LiNO3

%Inserire temperature di fusione (K) e DH0 (Kcal/mol) dei sali puri

Tmp=[607.15 579.95 527.5];
DH0=[2.41 3.59 5.86];
R=0.001987;

%leggere file con parametri binari RICAVATI IN PRECEDENZA
load WilsonParametriBinari

%% TRACCIA TERNARIO KNO3-NaNO3-LiNO3

A=[];
H=[];
J=[];
K=[];

options=optimoptions (@fminimax, 'MinAbsMax',1,'MaxIter',100e15,'TolFun',1.0000e-16);

%

%INSERISCO LIMITE SUPERIORE ED INFERIORE
lb=350;
ub=610;

%% CONO_1 KNO3
for r=0.2:0.1:1.4
    x_1=0.91;
```

```

for i=1:61
    x_1=0.91-0.01*i;
    x_2= (1-x_1)/(1+(1/r));
    x_3= (1-x_1)/(1+r);

    T = DG_123(x_1,x_2,x_3,L_12,L_21,L_51,L_15,L_25,L_52);

    if (max(imag(T))< 1e-6 && min(imag(T)) > -1e-6)
        H=[H; T x_1 x_2 x_3 r];
        A=[A; x_1 x_2 x_3 T];

    end
end
end

for r=1.5:0.5:5
    x_1=0.91;

    for i=1:61
        x_1=0.91-0.01*i;
        x_2= (1-x_1)/(1+(1/r));
        x_3= (1-x_1)/(1+r);

        T = DG_123(x_1,x_2,x_3,L_12,L_21,L_51,L_15,L_25,L_52);

        if (max(imag(T))< 1e-6 && min(imag(T)) > -1e-6 )
            H=[H; T x_1 x_2 x_3 r];
            A=[A; x_1 x_2 x_3 T];

        end
    end
end

%% CONO_2 NaNO3
for r=0.2:0.1:1.4

    x_2=0.91;

    for i=1:61

        x_2=0.91-0.01*i;
        x_1= (1-x_2)/(1+(1/r));
        x_3= (1-x_2)/(1+r);

        T = DG_123(x_1,x_2,x_3,L_12,L_21,L_51,L_15,L_25,L_52);
    
```

```

        if (max(imag(T))< 1e-6 && min(imag(T)) > -1e-6 )
            J=[J; T x_1 x_2 x_3 r];
            A=[A; x_1 x_2 x_3 T];

        end
    end
end

for r=1.5:0.5:5

    x_2=0.91;

    for i=1:61

        x_2=0.91-0.01*i;
        x_1= (1-x_2)/(1+(1/r));
        x_3= (1-x_2)/(1+r);

        T = DG_123(x_1,x_2,x_3,L_12,L_21,L_51,L_15,L_25,L_52);

        if (max(imag(T))< 1e-6 && min(imag(T)) > -1e-6)
            J=[J; T x_1 x_2 x_3 r];
            A=[A; x_1 x_2 x_3 T];

        end
    end
end

%% CONO_3 LiNO3
for r=0.2:0.1:1.4
    x_3=0.91;

    for i=1:61
        x_3=0.91-0.01*i;
        x_1= (1-x_3)/(1+(1/r));
        x_2= (1-x_3)/(1+r);

        T = DG_123(x_1,x_2,x_3,L_12,L_21,L_51,L_15,L_25,L_52);

        if (max(imag(T))< 1e-6 && min(imag(T)) > -1e-6)
            K=[K; T x_1 x_2 x_3 r];
            A=[A; x_1 x_2 x_3 T];
        end
    end
end

```

```

        end
    end
end

for r=1.5:0.5:5
    x_3=0.91;

    for i=1:61
        x_3=0.91-0.01*i;
        x_1= (1-x_3)/(1+(1/r));
        x_2= (1-x_3)/(1+r);

        T = DG_123(x_1,x_2,x_3,L_12,L_21,L_51,L_15,L_25,L_52);

        if (max(imag(T))< 1e-6 && min(imag(T)) > -1e-6)
            K=[K; T x_1 x_2 x_3 r];
            A=[A; x_1 x_2 x_3 T];
        end
    end
end

% AGGIUNGO dati Binari

load DatiBinari

A=[A;B12T;B15T;B25T];
Af2=[A(:,1) A(:,2) A(:,3) A(:,4)-273.16];

% AGGIUNGO VALORI DEGLI SPIGOLI
l=length(Af2);
Af2(l+1,:)= [1 0 0 Tmp(1)-273.16];
Af2(l+2,:)= [0 1 0 Tmp(2)-273.16];
Af2(l+3,:)= [0 0 1 Tmp(5)-273.16];

T=Af2(:,4);

%% GRAFICO I TERNARI
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%% CODE FOR THE TRIANGULAR SURFACE PLOT
%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

figure;
% Plot the data
% First set the colormap (can't be done afterwards)
colormap(jet)
[hg,htick,hcb]=tersurf(Af2(:,1),Af2(:,2),Af2(:,3),T);
% Add the labels
hlabels=terlabel('KNO3','NaNO3','LiNO3');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% MOFICO LAYOUT GRAFICO
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-- Change the color of the grid lines
set(hg(:,3),'color','m')
set(hg(:,2),'color','c')
set(hg(:,1),'color','y')

%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','m')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','m','linewidth',3)

%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','invertthardcopy','off')

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%% CODE FOR THE CONTOUR PLOT
%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

figure
% Plot the ternary axis system
[h,hg,htick]=terplot;
% Plot the data
% First set the colormap (can't be done afterwards)
colormap(jet)
[hcont,ccont,hcb]=tercontour(Af2(:,1),Af2(:,2),Af2(:,3),T,linspace(min(T),max(T),10
));
clabel(ccont,hcont);
set(hcont,'linewidth',2)

```

```

% Add the labels
hlabels=terlabel('KNO3','NaNO3','LiNO3');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% MOFICO LAYOUT GRAFICO
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-- Change the color of the grid lines
set(hg(:,3),'color','m')
set(hg(:,2),'color','c')
set(hg(:,1),'color','y')

%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','m')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','m','linewidth',3)
%-- Change the color of the patch
set(h,'facecolor',[0.7 0.7 0.7],'edgecolor','w')
%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','invertthardcopy','off')

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%% COLOR TERNARY PLOT
%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

figure
% Plot the ternary axis system
[h,hg,htick]=terplot;
% Plot the data
% First set the colormap (can't be done afterwards)
colormap(jet)
[hd,hcb]=ternaryc(Af2(:,1),Af2(:,2),Af2(:,3),T,'o');
% Add the labels
hlabels=terlabel('KNO3','NaNO3','LiNO3');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% MOFICO LAYOUT GRAFICO
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%-- Change the color of the grid lines
set(hg(:,3),'color','m')
set(hg(:,2),'color','c')
set(hg(:,1),'color','y')
%-- Change the marker size
set(hd,'markersize',3)
%-- Modify the labels
set(hlabels,'fontsize',12)
set(hlabels(3),'color','m')
set(hlabels(2),'color','c')
set(hlabels(1),'color','y')
%-- Modify the tick labels
set(htick(:,1),'color','y','linewidth',3)
set(htick(:,2),'color','c','linewidth',3)
set(htick(:,3),'color','m','linewidth',3)
%-- Change the color of the patch
set(h,'facecolor',[0.7 0.7 0.7],'edgecolor','w')
%-- Change the colorbar
set(hcb,'xcolor','w','ycolor','w')
%-- Modify the figure color
set(gcf,'color',[0 0 0.3])
%-- Change some defaults
set(gcf,'paperpositionmode','auto','invertthardcopy','off')

% FUNZIONE OBIETTIVO

function T_max = DG_123_Calcio(x_1,x_2,x_3,L_12,L_21,L_13,L_31,L_23,L_32)

global DH0 Tmp R

L_11=1;
L_22=1;
L_33=1;

W1= -log(x_1*L_11 + x_2*L_12 + x_3*L_13 ) +1 -((x_1*L_11)/(x_1*L_11 + x_2*L_12
+ x_3*L_13 ) + (x_2*L_21)/(x_1*L_21 + x_2*L_22 + x_3*L_23 ) + (x_3*L_31)/(x_1*L_31
+ x_2*L_32 + x_3*L_33 ));
W2= -log(x_1*L_21 + x_2*L_22 + x_3*L_23 ) +1- ((x_1*L_12)/(x_1*L_11 + x_2*L_12
+ x_3*L_13 ) + (x_2*L_22)/(x_1*L_21 + x_2*L_22 + x_3*L_23 ) + (x_3*L_32)/(x_1*L_31
+ x_2*L_32 + x_3*L_33 ));
W3= -log(x_1*L_31 + x_2*L_32 + x_3*L_33 ) +1 -((x_1*L_13)/(x_1*L_11 + x_2*L_12
+ x_3*L_13 ) + (x_2*L_23)/(x_1*L_21 + x_2*L_22 + x_3*L_23 ) + (x_3*L_33)/(x_1*L_31
+ x_2*L_32 + x_3*L_33 ));

```

```
T1= DH0(1)/((DH0(1)/Tmp(1))-R*(log(x_1)+W1));  
T2= DH0(2)/((DH0(2)/Tmp(2))-R*(log(x_2)+W2));  
T3= DH0(3)/((DH0(3)/Tmp(3))-R*(log(x_3)+W3));
```

```
T=[T1 T2 T3];
```

```
T_max= max(T);
```

```
end
```