



## Ricerca di Sistema elettrico

# Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio. Confronto fra miscela binaria ed una ternaria contenente calcio

*S. Sau, E. Veca, N. Corsaro, A. Tizzoni*

NITRATI FUSI COME FLUIDO TERMOVETTORE INTERMEDIO, CONFRONTO FRA UNA MISCELA BINARIA ED UNA TERNARIA CONTENENTE CALCIO

S. Sau, E. Veca, N. Corsaro (ENEA)  
A. Tizzoni (Ph. D. Università Tor Vergata)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di produzione dell'energia elettrica e cogenerativi

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

|  |    |
|--|----|
| SOMMARIO .....   | 4  |
| 1 INTRODUZIONE .....   | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....                                       | 6  |
| 2.1 STATO DELL'ARTE SULL'UTILIZZO DEI NITRATI FUSI COME FLUIDI TERMICI.....                | 6  |
| 2.2 CONFRONTO FRA IL "SOLAR SALT" ED UNA MISCELA ADDITIVATA CON IL NITRATO DI CALCIO ..... | 8  |
| 2.2.1 <i>Preparazione miscele da analizzare</i> .....                                      | 8  |
| 2.2.2 <i>Strumentazione e metodi analitici</i> .....                                       | 9  |
| 2.2.3 <i>Risultati e discussione</i> .....   | 15 |
| 2.2.3.1 Misure calorimetriche.....   | 15 |
| 2.2.3.2 Misure di viscosità .....  | 17 |
| 2.2.3.3 Considerazioni sulla compatibilità con i materiali per le due miscele .....        | 19 |
| 2.2.3.4 Considerazioni sulla stabilità termica delle due miscele.....                      | 19 |
| 2.2.3.4.1 Apparecchiature utilizzate per le analisi .....                                  | 19 |
| 2.2.3.4.2 Risultati e discussione .....  | 20 |
| 3 CONCLUSIONI.....   | 24 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....  | 25 |

## Sommario

I nitrati fusi (miscele di nitrati alcalini ed alcalino terrosi) possono essere vantaggiosamente utilizzati come fluido di trasporto termico intermedio fra una caldaia a biomasse e un fluido per un ciclo Rankine organico. Le caratteristiche delle miscele più utilizzate sono riassunte, assieme ad uno studio sperimentale che confronta le caratteristiche chimico fisiche di due fluidi: una miscela binaria ( $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  60:40% in peso), denominata “solar salt” per il suo largo impiego negli impianti solari a concentrazione ed una ternaria contenete nitrato di calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  42,2:15,3:42,5% in peso).

## 1 Introduzione

Nel corso del presente Accordo di Programma tra il Ministero per lo Sviluppo Economico e l'ENEA le attività di ricerca sono state indirizzate, tra l'altro, a sviluppare sistemi innovativi di produzione di energia elettrica/cogenerativi di piccola-media da biomasse lignocellulosiche, operanti ad un livello termico superiore ai sistemi ORC attualmente in uso, verificarne la fattibilità tecnica/economica ed la maggiore efficienza energetica.

L'attività di ricerca in questo ambito è stata finalizzata ad individuare e caratterizzare possibili miscele di sali utilizzabili in caldaie a sali fusi ad alta temperatura (>450 °C) e con una temperatura di fusione più bassa rispetto alle miscele attualmente usate nei sistemi a concentrazione solare, in modo da poter ragionevolmente mantenere una adeguata efficienza termica della caldaia.

I sistemi di caldaie a sali fusi sono già applicati in alcuni sistemi di nicchia dell'industria chimica e petrolchimica, e sono stati effettuati negli ultimi anni studi per investigare le possibilità di utilizzare questi fluidi inorganici come vettori energetici da caldaie a combustibile fossile, in associazione con sistemi di concentrazione solare ad alta temperatura per produzione di energia elettrica con cicli combinati. Non sono note finora attività di ricerca per l'associazione di combustori a biomasse con sistemi a sali fusi, neanche per il backup di impianti solari a concentrazione; soprattutto in una fascia di potenza medio/bassa compatibile con la co-generazione elettrica distribuita.

Considerando anche la loro utilità come fluidi termici per impianti solari parabolici a concentrazione, dove il range tipico di temperature di esercizio non supera, di norma, i 550 °C, le miscele di nitrati e nitriti possono rappresentare il materiale di prima scelta per il trasporto di calore da questo tipo di caldaie, e quindi consentono di lavorare a temperature più alte rispetto ai 390 °C degli oli minerali, oli al silicone, sali organici.

In generale, rispetto ai gas o al vapore, i sali fusi hanno valori più elevati per il coefficiente di scambio termico, la capacità termica e la densità, hanno pressioni di lavoro inferiori e complessivamente una migliore capacità di trasporto del calore. Infatti, queste miscele presentano una buona capacità termica (quasi sempre maggiore od uguale a  $1,5 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) e una densità relativamente alta (non meno di 1,5 kg/litro alle temperature di utilizzo); queste due caratteristiche consentono un buon stoccaggio di calore sensibile per unità di volume. La viscosità è generalmente abbastanza bassa, con qualche eccezione, a seconda della temperatura e dei materiali usati, che verrà descritta nel report, è in genere nell'ordine dei centipoise. Hanno inoltre un basso costo di approvvigionamento (vengono comunemente utilizzati come fertilizzanti) e un ridotto impatto ambientale in quanto in caso di perdita solidifica con facilità, senza che si abbia percolamento nel terreno o emissioni gassose in atmosfera.

Queste caratteristiche permettono quindi di avere per le apparecchiature dell'impianto dimensioni e costi di pompaggio inferiori, una maggiore efficienza di conversione del calore e un accumulo termico capace di garantire continuità alla produzione di energia elettrica, permettendo di evitare un funzionamento intermittente del gruppo turbo/generatore, ed evitare l'utilizzo di combustibili fossili per integrare le fermate del ciclo produttivo.

Il fluido più largamente utilizzato è una miscela binaria di nitrati di sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) e di potassio ( $\text{KNO}_3$ ), denominata "solar salt" per il suo largo utilizzo in impianti solari a concentrazione, chimicamente stabile fino a 600 °C. Questo fluido presenta un punto di inizio solidificazione a circa 238 °C, per ragioni pratiche viene utilizzato in un range di temperatura da circa 280 °C a 550 °C.

L'utilizzo di miscele con composizioni alternative che presentano più basso punto di fusione è attualmente sotto studio. Nel presente report vengono considerate e riassunte le proprietà delle miscele più comuni, e questi fluidi verranno confrontati con il solar salt preso come riferimento. In particolare, visto il potenziale interesse e la relativa mancanza di dati in letteratura, una campagna sperimentale è stata intrapresa per il confronto di una miscela basso fondente additivata con nitrato di calcio ed il solar salt.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Stato dell'arte sull'utilizzo dei nitrati fusi come fluidi termici

L'utilizzo di una miscela binaria di sodio e potassio nitrato è stata largamente investigata a partire dagli anni '80 prevalentemente per applicazioni legate al solare termodinamico[1]. Questi materiali presentano un costo relativamente basso (intorno a 1 €/kg) e non sono particolarmente tossici, il loro range di temperatura di impiego è limitato da due fattori:

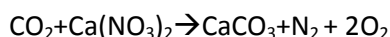
- Un relativamente alto punto di fusione, per esempio, la miscela NaNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> 60:40 in percentuale in peso, comincia a solidificare sotto i 238 °C (liquidus point)
- Sopra i 600 °C queste miscele possono diventare instabili termicamente producendo gli ossidi e/o superossidi alcalini corrispondenti ed evolvendo ossigeno ed azoto. Visti comunque i non numerosi dati presenti nella letteratura scientifica riguardo questo aspetto, ulteriori prove sperimentali sarebbero necessarie. La Tabella 1 riporta le possibili reazioni di degradazione, prendendo come esempio il nitrato di sodio.

**Tabella 1. Possibili meccanismi di degradazione del nitrato di sodio**

| Reazione   |     |
|--|-----|
| $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + 1/2\text{O}_2$                      | (1) |
| $\text{NaNO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$                     | (2) |
| $5\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + 3\text{NaNO}_3 + \text{N}_2$ | (3) |

Una prima soluzione per abbassare il punto di fusione è l'aggiunta di un nitrito alcalino, per esempio di sodio. Una miscela ternaria NaNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>2</sub> (7/53/40% in peso) presenta un punto di fusione di 141 °C, ed ha trovato una certa applicazione; la stabilità termica è intorno ai 430 °C in aria, ma potrebbe superare i 500 °C sotto azoto.

In alternativa, i nitrati di litio e calcio, separatamente od assieme, sono stati utilizzati come additivi. Le miscele con nitrato di calcio sono apparentemente instabili sopra 500 °C, in quanto è riportata la formazione di carbonato di calcio sopra tale soglia [2]. Un possibile meccanismo è il seguente:



I fluidi contenenti nitrato di litio presentano apparentemente una stabilità termica paragonabile alla miscela binaria con sodio e potassio nitrato[3]. Anche varie miscele quaternarie contenenti calcio e litio nitrato assieme sono state studiate, esse presentano presumibilmente gli stessi problemi di stabilità del ternario con il calcio [3]. Nella Tabella 2 sono riportate le composizioni delle più studiate miscele di nitrati assieme al punto di inizio solidificazione (liquidus) ed alla massima temperatura utilizzabile:

**Tabella 2. Temperature inizio solidificazione per varie miscele di nitrati/nitriti**

| NaNO <sub>3</sub> (%p) | KNO <sub>3</sub> (%p) | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (%p) | LiNO <sub>3</sub> (%p) | NaNO <sub>2</sub> (%p) | Liquidus T (°C) | Max T (°C) | notes             |
|------------------------|-----------------------|--|------------------------|------------------------|-----------------|------------|-------------------|
| 46                     | 54                    |  |                        |                        | 221             | na         | eutettico         |
| 60                     | 40                    |  |                        |                        | 238             | 550-600    | "solar salt"      |
| 7                      | 53                    |  |                        | 40                     | 141             | 450-538    | "HITECH" salt [4] |
| 15                     | 42                    | 42                                     |                        |                        | 140             | 505        | [2]               |
| 18                     | 53                    |  | 30                     |                        | 120             | 550-600    | [5]               |
| 18                     | 40                    | 21                                     | 22                     |                        | <95             | na         | [3]               |

Nella Tabella 3 sono riportati, se disponibili, i valori medi di calore specifico nel range di temperature di utilizzo (liquidus T – max T). E' del tutto evidente che nessuna variazione rispetto al calore sensibile si può evidenziare fra le varie miscele, ed anche che questi fluidi presentano un calore specifico pressochè costante nel loro intervallo di stabilità termica.

**Tabella 3. Calore specifico miscele nitrati/nitriti**

| NaNO <sub>3</sub><br>(%p) | KNO <sub>3</sub><br>(%p) | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>(%p) | LiNO <sub>3</sub><br>(%p) | NaNO <sub>2</sub><br>(%p) | Liquidus<br>T (°C) | Cp<br>[J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ] | Max T<br>(°C)                      | Cp<br>[J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ] |
|---------------------------|--------------------------|---|---------------------------|---------------------------|--------------------|--|------------------------------------|--|
| 46                        | 54                       | -   | -                         | -                         | 221                | na   | na                                 | na   |
| 60                        | 40                       | -   | -                         | -                         | 238                | 1,6 [5]                                    | 550-600                            | 1,6 [5]                                    |
| 7                         | 53                       | -   | -                         | 40                        | 141                | ≈1,55[3]                                   | 450 <sup>a</sup> -538 <sup>b</sup> | ≈1,55[3]                                   |
| 15                        | 42                       | 42  | -                         | -                         | 140                | 1,7[5]                                     | 505                                | 1,6[5]                                     |
| 18                        | 53                       | -   | 30                        | -                         | 120                | ≈1,55[3][5]                                | 550-600                            | ≈1,55[3][5]                                |
| 18                        | 40                       | 21  | 22                        | -                         | <95                | ≈1,55[3]                                   | na                                 | ≈1,55[3]                                   |

a = in atmosfera di aria

b = in atmosfera di azoto

La Tabella 4, Tabella 5 e Tabella 6 riassumono rispettivamente (quando presenti in letteratura) i valori di: viscosità, densità e conducibilità termica, sia vicino al punto di fusione (inizio solidificazione) che vicino alla temperatura di utilizzo, che in genere si può supporre vicino a quella massima.

**Tabella 4. Viscosità dinamica miscele nitrati/nitriti**

| NaNO <sub>3</sub><br>(%p) | KNO <sub>3</sub><br>(%p) | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>(%p) | LiNO <sub>3</sub><br>(%p) | NaNO <sub>2</sub><br>(%p) | Liquidus<br>T (°C) | μ<br>[cP]           | Max T<br>(°C) | μ<br>[cP]                                |
|---------------------------|--------------------------|---|---------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------|---------------|--|
| 46                        | 54                       |   |                           |                           | 221                | na                  | na            | na                                       |
| 60                        | 40                       |   |                           |                           | 238                | ≈4.5 (a 260 °C) [5] | 550-600       | ≈1,6(a 50 °C) [5]                        |
| 7                         | 53                       |   |                           | 40                        | 141                | 10.5[3]             | 450-538       | ≈1,6 (a 500 °C) [3]<br>≈2 (a 400 °C) [3] |
| 15                        | 42                       | 42  |                           |                           | 140                | ≥200[5]             | 505           | ≈3,5 (a 440 °C) [5]                      |
| 18                        | 53                       |   | 30                        |                           | 120                | ≥30[3]              | 550-600       | ≈1,5 (a 500 °C) [3] <sup>a</sup>         |
| 18                        | 40                       | 21  | 22                        |                           | <95                | ≈50 (a 150 °C) [3]  | na            | ≈4,5 (a 400 °C) [3] <sup>a</sup>         |

a = valore estrapolato

**Tabella 5. Densità miscele nitrati/nitriti**

| NaNO <sub>3</sub><br>(%p) | KNO <sub>3</sub><br>(%p) | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>(%p) | LiNO <sub>3</sub><br>(%p) | NaNO <sub>2</sub><br>(%p) | Liquidus T<br>(°C) | P<br>[g/ml]             | Max T<br>(°C) | P<br>[g/ml]                                |
|---------------------------|--------------------------|---|---------------------------|---------------------------|--------------------|-------------------------|---------------|--|
| 46                        | 54                       |   |                           |                           | 221                | na                      | na            | na   |
| 60                        | 40                       |   |                           |                           | 238                | 1,95 (a 245 °C) [7]     | 550-600       | 1,7(a 550 °C) [7]                          |
| 7                         | 53                       |   |                           | 40                        | 141                | ≈2,1[3]                 | 450-538       | ≈1,8 (a 530 °C) [3]<br>≈1,9 (a 450 °C) [3] |
| 15                        | 42                       | 42  |                           |                           | 140                | na                      | 505           | na   |
| 18                        | 53                       |   | 30                        |                           | 120                | ≈1,95 (a 200 °C)<br>[3] | 550-600       | ≈1,7 (a 500 °C) [3]                        |
| 18                        | 40                       | 21  | 22                        |                           | <95                | ≈1,95 (a 200 °C)<br>[3] | na            | ≈1,7 (a 500 °C) [3]                        |

**Tabella 6. Conducibilità termica nitrati/nitriti**

| NaNO <sub>3</sub><br>(%p) | KNO <sub>3</sub><br>(%p) | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>(%p) | LiNO <sub>3</sub><br>(%p) | NaNO <sub>2</sub><br>(%p) | Liquidus<br>T (°C) | k<br>(W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ) | Max T<br>(°C) | k<br>(W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|--------------------------|---|---------------------------|---------------------------|--------------------|---|---------------|---|
| 46                        | 54                       |   |                           |                           | 221                | na  | na            | na  |
| 60                        | 40                       |   |                           |                           | 238                | 0,5 (a 320 °C)<br>[3]                     | 550-600       | ≈0,55(a 550 °C) [3]                       |
| 7                         | 53                       |   |                           | 40                        | 141                | ≈0,85(a 242 °C)<br>[4]                    | 450-538       | ≈0,85(a 365 °C) [4]                       |
| 15                        | 42                       | 42  |                           |                           | 140                | na  | 505           | na  |
| 18                        | 53                       |   | 30                        |                           | 120                | na  | 550-600       | na  |
| 18                        | 40                       | 21  | 22                        |                           | <95                | ≈0,45(a 150 °C)<br>[3]                    | na            | ≈0,45(a 150 °C) [3]                       |

Come si vede dai dati riportati, la miscela contenente calcio presenta un'alta viscosità rispetto al solar salt ed alle miscele contenenti altri nitrati, in particolare vicino al punto di liquidus il valore sale fino a qualche centinaio di cP. E' perciò evidente che l'utilizzo di tale materiale come fluido di trasferimento termico potrebbe presentare un utilizzo in un intervallo di temperature limitato, come valore inferiore, dalla massima viscosità accettabile per questo liquido.

La densità delle miscele contenenti nitrato (o sodio nitrito) rimane sempre su valori abbastanza costanti, riguardo la conducibilità termica, è evidente che i dati riportati sono affetti da un rilevante errore sperimentale, e comunque confermato un valore in generale abbastanza basso.

Visto il potenziale basso costo di una miscela ternaria contenente calcio, e visto che i dati in letteratura non sono esaustivi, si è deciso di confrontare sperimentalmente questo fluido con il "solar salt".

Le miscele contenenti litio appaiono come potenzialmente molto costose, ed il ternario con il nitrito è stato già utilizzato e caratterizzato. La mancanza di tempo e delle opportune risorse non ha consentito le misure di densità e conducibilità termica per entrambe le miscele in esame, comunque i dati presenti in letteratura per il solar salt sembrano esaustivi su questo punto, mentre per il ternario con il calcio si possono, in prima approssimazione, considerare i valori della miscela quaternaria contenente anche nitrato di calcio[3], che fra l'altro mostrano, come discusso in precedenza, che densità e conducibilità termica non presentano variazioni rilevanti per aggiunta dei nitrati di calcio e di litio a quelli di sodio e potassio.

## 2.2 Confronto fra il "solar salt" ed una miscela additivata con il nitrato di calcio

Il presente studio ha l'obiettivo di caratterizzare la miscela binaria e quella ternaria, con composizione nota, da un punto di vista chimico e fisico, stimando sperimentalmente la capacità termica, il punto di fusione e di solidificazione e la viscosità. Entrambe le miscele sono state studiate nel range di temperatura che va da valori prossimi alla temperatura di solidificazione, a valori massimi per i quali si ha stabilità termica. Tutte le strumentazioni utilizzate sono presenti presso il laboratorio del Centro di Ricerca ENEA Casaccia, dipartimento UTRINN (Unità Tecnica Fonti Rinnovabili).

### 2.2.1 Preparazione miscele da analizzare

Il nitrato di sodio NaNO<sub>3</sub> e il nitrato di calcio tetraidrato Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sono stati forniti dalla Sigma Aldrich (purezza 99%), mentre il nitrato di potassio KNO<sub>3</sub> da Fluka (purezza 99%). I reagenti chimici usati hanno un grado di purezza entro i limiti richiesti negli impianti solari a concentrazione, come riportato in Tabella 7. La miscela binaria è costituita da NaNO<sub>3</sub> - KNO<sub>3</sub> (60:40 % in peso rispettivamente corrispondente ad una concentrazione molare di 64:36% in moli) La miscela ternaria è costituita da NaNO<sub>3</sub> - KNO<sub>3</sub> - Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (15,3:42,5:42,2% in peso rispettivamente, corrispondente ad una concentrazione molare di 21:49:30% in moli) Il più basso valore di solidificazione (liquidus point) della miscela di sali binaria corrisponde alla



composizione eutettica (221 °C) [5]. Per motivi di costi viene scelta una miscela più ricca in nitrato di sodio ( $\text{NaNO}_3$  è più economico del  $\text{KNO}_3$ ) a scapito di una più alta temperatura di inizio solidificazione (238 °C) [5].

**Tabella 7. Massime concentrazioni di impurezze consentite per miscele di nitrati in impianti solari a concentrazione**

| <i>Componente</i>    | <i>% in peso</i> |
|----------------------|------------------|
| Nitrito              | $\leq 0.20$      |
| Cloruro              | $\leq 0.03$      |
| Carbonato            | $\leq 0.05$      |
| Solfato              | $\leq 0.15$      |
| Alcalinit  idrossile | $\leq 0.04$      |
| Perclorato           | $\leq 0.04$      |
| Magnesio             | $\leq 0.04$      |
| Insolubili           | $\leq 0.06$      |

Entrambe le miscele di sali nitrati sono state preparate miscelando in opportune proporzioni i singoli componenti preventivamente essiccati in un forno ventilato a 110 °C per 48 ore. Approssimativamente 20 grammi di sali sono stati inseriti in una ampolla di vetro pyrex. Il sistema   stato riscaldato e i sali mescolati fino alla completa fusione della miscela (350-380 °C), e raffreddati velocemente a temperatura ambiente. I campioni sono quindi conservati in essiccatore.

### 2.2.2 Strumentazione e metodi analitici

Per la determinazione della capacit  termica, calore latente e dei punti di fusione (liquidus – solidus) delle miscele di sali   stato utilizzato un calorimetro differenziale DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC1, Mettler Toledo), vedi Figura 1, Figura 2 e Figura 3.



**Figura 1. DSC - calorimetro differenziale a scansione**



Figura 2. Fornetto del DSC



Figura 3. Dettaglio del fornello che mostra l'alloggiamento per il riferimento (a destra) e del campione (a sinistra)

Il principio di base di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale in esame mentre viene sottoposto a cicli di riscaldamento e/o raffreddamento controllati. In particolare si va a monitorare la differenza di flusso termico tra il campione in esame ed uno di riferimento, che rimane inerte al variare della temperatura, mentre entrambi sono vincolati al medesimo trattamento termico.

Lo strumento viene predisposto posizionando sugli alloggiamenti due crogioli identici scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale. Il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione sia il provino di riferimento in egual modo, un circuito di controllo della temperatura confronta il valor medio fra le temperature rivelate sul campione e sul riferimento con quella selezionata dal programmatore di temperatura. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica farà l'opposto. Il valore della differenza fornisce quindi un segnale di correzione alle unità di riscaldamento necessario per effettuare spazzate di temperatura.

Il campione può essere in forma liquida, solida, di polvere, di film o di granuli ma comunque presente in piccole quantità (circa 40 mg nel nostro caso, utilizzando crogioli sigillabili di alluminio da 100  $\mu$ l) e deve essere ben distribuito nel porta campione. Durante l'esperimento un sistema di termocoppie (28 x 2 nello

strumento utilizzato) raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un computer che mediante un apposito software li elabora generando in output il diagramma DSC.

Il flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra i segnali in uscita dalle termocoppie.

I punti di fusione si determinano mediante la determinazione dei valori di onset, cioè dei valori di temperatura per i quali la miscela inizia a fondere durante una rampa di riscaldamento (solidus point), e a solidificare durante un processo di raffreddamento partendo da una temperatura dove il materiale si trova in fase liquida (liquidus point). Entrambi i valori possono essere determinati mediante un metodo presente nel software dello strumento; le rampe di temperatura utilizzate sono state di 10 K/min. I calori latenti di fusione (endotermico) e solidificazione (esotermico) si determinano integrando l'area del picco rilevato dallo strumento durante la fusione o solidificazione del campione. Indio e stagno sono stati usati come standard per calibrare il DSC sia per i punti di fusione che per il calore latente.

Il metodo scelto per la misura del calore specifico attraverso il DSC utilizza come confronto per i valori di Cp una sostanza della quale si conoscono esattamente i valori di capacità termica alle temperature di interesse, tale materiale è l'alfa-allumina, qui indicata con il termine comune zaffiro. La misurazione si compone di tre fasi distinte:

- Bianco: viene effettuato il riscaldamento controllato su entrambi i crogioli vuoti come taratura;
- Zaffiro: il contenitore di riferimento resta vuoto mentre nell'altro vengono inseriti 2-3 dischetti di zaffiro (50-70 mg), necessari per il confronto con il sale e viene avviato lo stesso riscaldamento utilizzato per il bianco;
- Campione (miscela sali): l'ultima fase è quella in cui nel crogiolo viene inserita una quantità nota della miscela di sale, il tutto riscaldato con la stessa rampa di temperatura.

Le relazioni con cui si sono stimati i valori delle capacità termiche dei sali fusi con l'utilizzo di una sostanza di riferimento di capacità termica nota come lo zaffiro ( $C_{pz} \approx 1 \div 1,10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) sono le seguenti:

$$W_z = C_{pz} \cdot m_z \cdot \beta \cdot \Delta T$$

$$W_{\text{salt}} = C_{\text{salt}} \cdot m_{\text{salt}} \cdot \beta \cdot \Delta T$$

dove:

$W_z$  = potenza assorbita dallo zaffiro (misurata dal DSC) [J/min]

$W_{\text{salt}}$  = potenza assorbita dal campione (misurata dal DSC) [J/min]

$C_{pz}$  = calore specifico zaffiro (noto) [ $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$ ]

$\beta$  = rampa temperatura (nota) [K/min]

$m_z$  = massa zaffiro (nota) [g]

$m_{\text{salt}}$  = quantità campione [g]

$C_{\text{salt}}$  = calore specifico campione (unica incognita) [ $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$ ]

Dal rapporto tra le due equazioni si ottiene:

$$\frac{W_z}{W_{\text{salt}}} = \frac{C_{pz} \cdot m_z}{m_{\text{salt}} \cdot m_{\text{salt}}}$$

in cui l'unica incognita è proprio il calore specifico del sale:

$$C_{\text{psalt}} = \frac{C_{pz} \cdot m_z \cdot W_{\text{salt}}}{m_{\text{salt}} \cdot W_z}$$

La viscosità della miscela di sali fusi binaria e ternaria è stata determinata sperimentalmente, usando un reometro AR 2000ex, mostrato nella Figura 4 e nella Figura 5.

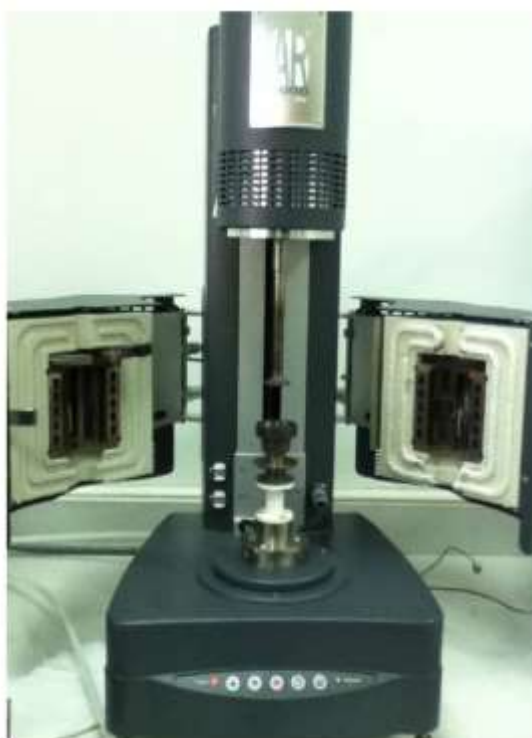


Figura 4. Reometro

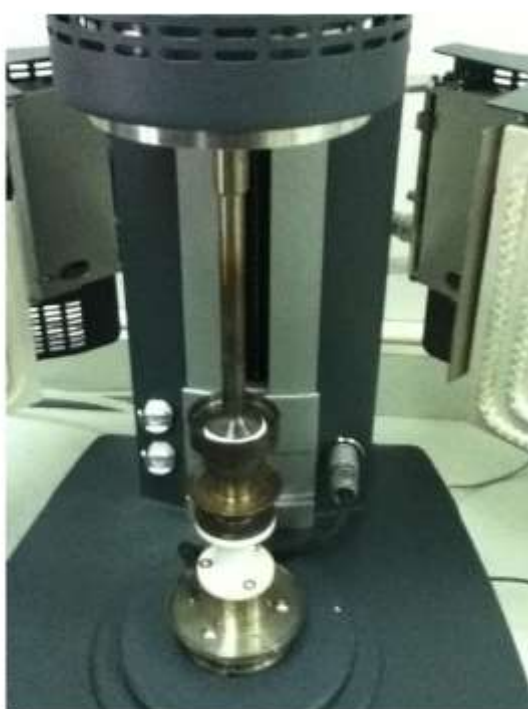


Figura 5. Particolare dello statore (sotto) e del rotore (sopra) con, fra i due elementi, il campione

Ricordando il concetto di viscosità (Figura 6):

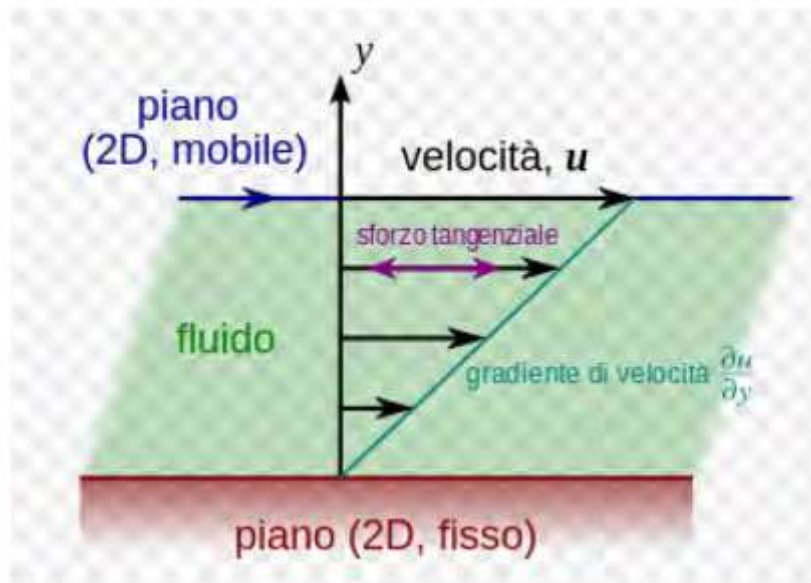


Figura 6. Rappresentazione schematica di un fluido che scorre a contatto di una parete

Indichiamo con  $\tau_{xy}$  la tensione che si esercita nella direzione  $x$  sulla superficie normale a  $y$ , si ha la relazione:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{du_x}{dy} \quad (4)$$

dove  $\mu$  è la viscosità dinamica del fluido. Ipotizziamo che in questo modello il gradiente di velocità (shear-rate) sia uniforme fra i due piani. Allora esso può anche essere scritto come il rapporto fra la velocità lineare  $u_x$  e la distanza  $y$ :

$$\text{Shear - rate} = \gamma = \frac{du_x}{dy} = \frac{u_x}{y}$$

$$\gamma = \frac{\frac{cm}{s}}{cm} = s^{-1}$$

Consideriamo ora la forza totale  $F$  che agisce sul piano superiore. Essa esplica i suoi effetti su una unità di superficie dell'area  $A$  della piastra stessa; allora il rapporto  $F/A$  rappresenta lo Sforzo di Taglio (shear-stress).

$$\text{Shear - stress} = \tau = \frac{dF}{dA} = \frac{F}{A}$$

$$\tau = \left[ \frac{\frac{cm}{s^2}}{cm^2} \right] = \left[ \frac{dyn}{cm^2} \right]$$

Determinando i valori del gradiente di velocità e dello sforzo di taglio possiamo allora definire la viscosità come la resistenza che si oppone al moto del fluido:

$$\text{viscosità}(\mu) = \frac{\text{shear stress}}{\text{shear rate}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

$$\mu = \left[ \frac{\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}}{\frac{1}{\text{s}}} \right] = \left[ \frac{\text{dyn} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2} \right] = [\text{Poise}]$$

Quindi la viscosità  $\mu$  risulta espressa in dyne·s /cm<sup>2</sup>, unità di misura usualmente denominata Poise. In genere è più utilizzato, come in questo lavoro, il centipoise “cP”, cioè il centesimo di Poise.

I fluidi sono classificati come newtoniani se la loro viscosità è indipendente dal gradiente di velocità alla quale viene misurata, un'altra definizione è che l'andamento dello sforzo di taglio (shear stress) rispetto al gradiente di velocità (shear rate) risulti lineare e passante per l'origine. E' evidente dai dati riportati che sia la miscela binaria che il ternario con il calcio corrispondono (nei limiti dell'errore sperimentale) a questa categoria.

Il reometro utilizzato per le misure è di tipo rotazionale a piatti paralleli, Il metodo consiste nella misura dello sforzo ad una certa velocità di rotazione.

La struttura del reometro è rigida e comprende una base ed una colonna. Nella sommità dello strumento è contenuto il motore che con le armature costituisce il mandrino rotante del reometro, con un cuscinetto ad aria che lo sostiene. Per controllare inoltre l'inclinazione angolare del mandrino sempre sulla sommità dello strumento vi è un lettore ottico. Quando si effettua una misura il campione é posizionato in maniera omogenea dentro un piatto di acciaio inossidabile fisso montato sulla base (statore); un altro piatto solidale con la parte superiore del reometro, trasferisce al campione il moto rotazionale del mandrino (rotore); il tutto è racchiuso in una fornace solidale al reometro stesso piatto superiore può ruotare a velocità angolare fissa o variabile

Se C è la coppia che il rotore applica sulla superficie del campione, r è la distanza dal centro del rotore e  $\tau$  è lo sforzo di taglio (tensione), si può ricavare:

$$C = \int_S r\tau ds$$

Trasformando l' integrale in coordinate sferiche, tenendo conto della relazione 4, e ponendo “d” come il gap (cioè la distanza fra la superficie del campione e quella del rotore) si ha:

$$C = \int_0^R \int_0^{2\pi} r \left( \mu \frac{\omega r}{d} \right) r dr d\theta = \int_0^R \int_0^{2\pi} r^3 \mu \frac{\omega}{d} r dr d\theta = \mu \frac{\omega R^4}{d} 2\pi$$

Essendo il fluido newtoniano la viscosità non dipende dallo shear rate, e quindi da  $\omega$ , e la si può portare fuori. Infine:

$$\mu = \frac{2dC}{\omega R^4 \pi}$$

Per cui lo strumento, misurata la coppia prodotta per scorrimento della superficie del rotore su quella del campione, e noti il gap ed il diametro del rotore, è in grado di calcolare la viscosità del materiale sotto esame.

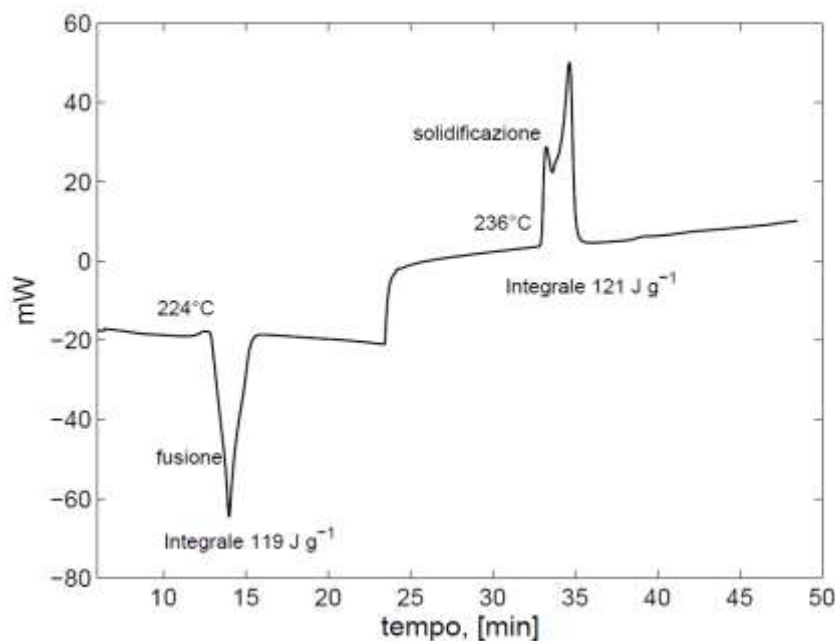
Le misure sono state eseguite a pressione atmosferica ed il sistema dei piatti con il campione è stato scaldato nella fornace e mantenuto a temperatura costante, la viscosità è stata misurata fino ad un valore massimo di temperatura per cui sia garantita la stabilità termica delle miscele analizzate.

## 2.2.3 Risultati e discussione

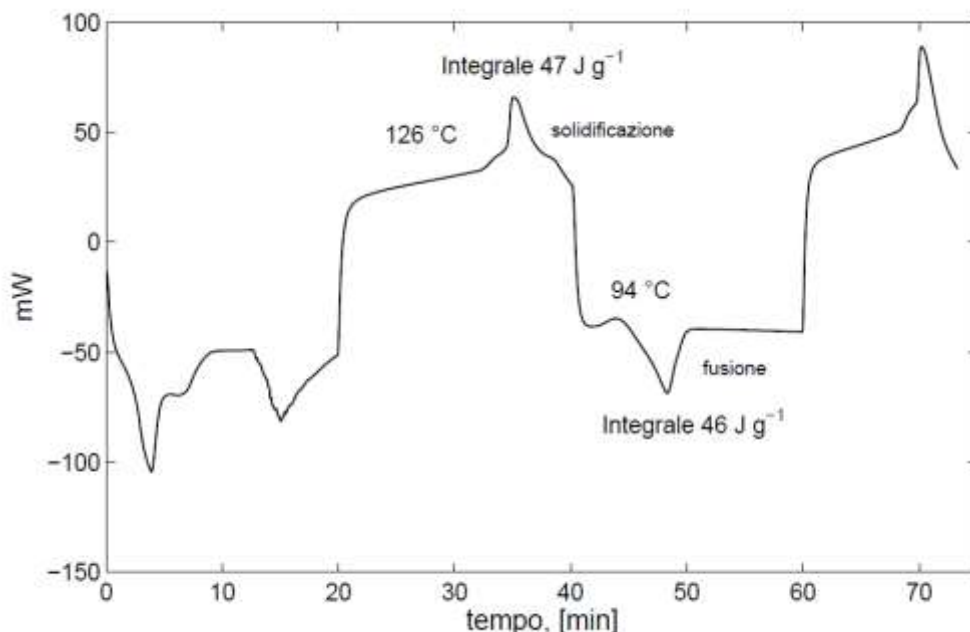
### 2.2.3.1 Misure calorimetriche

In prima analisi sono stati stimati i punti di inizio liquefazione e di inizio solidificazione di entrambe le miscele, in Figura 7 sono riportati i picchi relativi alla miscela binaria di nitrato di sodio e potassio; il primo picco rappresenta la fusione in cui la temperatura di inizio liquefazione è pari a 224 °C, il successivo corrisponde invece a quella di inizio solidificazione che è pari a 236 °C. Nel picco di solidificazione si nota uno sdoppiamento, che è attribuibile al fatto che la miscela non è eutettica; nel picco di fusione invece non è presente lo sdoppiamento, probabilmente perché la velocità di fusione è maggiore di quella di solidificazione. Il calore latente  $\lambda$  equivale all'area sottesa al picco di liquefazione/solidificazione normalizzato rispetto al peso iniziale del campione e risulta pari a circa 120 J/g. Per quanto riguarda la miscela ternaria di nitrato di sodio, potassio e calcio tetraidrato, vedi figura 8, la temperatura di inizio liquefazione è pari a 94 °C mentre quella di solidificazione è 126 °C. A causa dell'acqua presente nel calcio è stato necessario effettuare sul campione un preventivo ciclo di riscaldamento e raffreddamento. Vicino al picco di fusione, infatti, si notava una distorsione dovuta al calore assorbito per l'evaporazione dell'acqua. Già al secondo ciclo di riscaldamento/raffreddamento i picchi ottenuti rappresentano effettivamente quelli relativi alla fusione e solidificazione della miscela ternaria. Il calore latente  $\lambda$  è pari circa a 46 J/g. Nella Figura 7 e nella Figura 8 sono riportate le temperature di onset (liquidus e solidus point) relative alle transizioni di fase.

In sintesi, l'aggiunta del nitrato di calcio alla miscela di sali binaria comporta una riduzione del calore latente di fusione da 120 a 42 J/g e della temperatura di inizio solidificazione da 236 a 126 °C (questo valore è significativamente più basso rispetto a quello riportato in letteratura, vedere la Tabella 2).

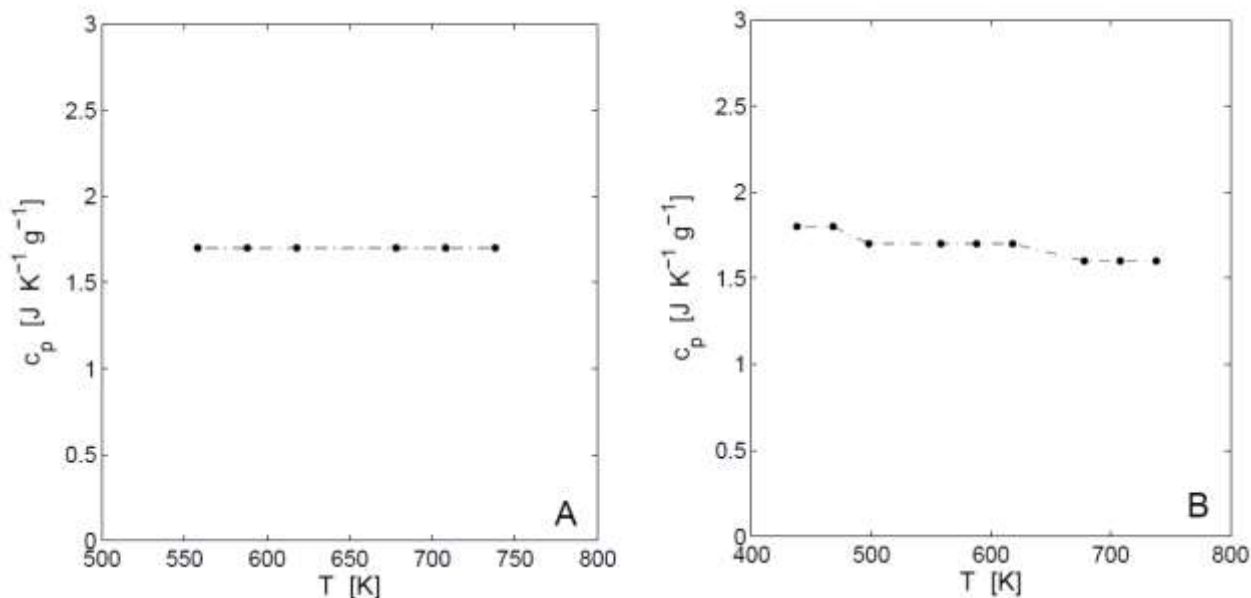


**Figura 7. Temperature di onset e calori latenti per il solar salt: il picco negativo rappresenta la fusione durante il riscaldamento e quello positivo la solidificazione durante il raffreddamento**



**Figura 8. Temperature di onset e calori latenti per la miscela ternaria contenente nitrato di calcio. Il picco negativo rappresenta la fusione durante il riscaldamento (fatto 2 volte) e quello positivo la solidificazione durante il raffreddamento**

La capacità termica delle miscele di sali fusi, è stata valutata utilizzando il metodo descritto nel paragrafo 2.2.2. Dalla Figura 9 si evince che per entrambe le miscele il calore specifico, espresso in  $J K^{-1} g^{-1}$ , rimane pressoché costante nell'intervallo di temperatura considerato, con un valore medio in entrambi i casi intorno  $1,7 J K^{-1} g^{-1}$ . Anche questi risultati trovano riscontro nella letteratura scientifica.



**Figura 9. Calore specifico (espresso in  $J K^{-1} g^{-1}$ ) del solar salt (sinistra) e della miscela ternaria contenente nitrato di calcio**



### 2.2.3.2 Misure di viscosità

Per stabilire il comportamento delle miscele di sali fusi sono state effettuate delle prove di viscosità al variare dello shear-rate (gradiente di velocità) per diversi valori di temperatura. La dipendenza della viscosità dalla temperatura può essere descritta dall'equazione di Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse, (VFTH) [8]. L'equazione è stata originariamente sviluppata, per descrivere la viscosità di materiali vetrosi ma successivamente è stata applicata a più ampio spettro per le proprietà fisiche dei liquidi. La forma tipica della VFTH è:

$$\log_{10}\mu = A + \frac{B}{T - T_0}$$

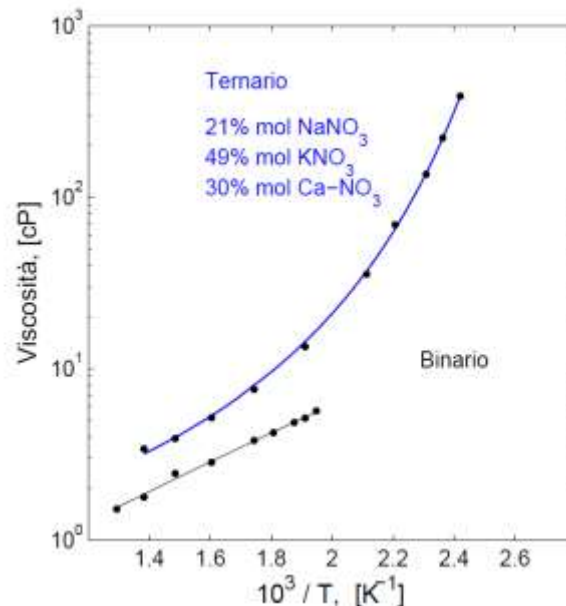
dove A, B,  $T_0$  sono parametri determinati dal best fit dei dati sperimentali. I parametri ottenuti per le due miscele di sali sono riportate in Tabella 8:

**Tabella 8. Coefficienti ottenuti per l'equazione di Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse**

| Miscela, %mol   | A         | B       | $T_0$    |
|---|-----------|---------|----------|
| 64 NaNO <sub>3</sub> - 36 KNO <sub>3</sub>                        | -2.38788  | 2350.69 | -58.9959 |
| 21 NaNO <sub>3</sub> - 49 KNO <sub>3</sub> - 30 CaNO <sub>3</sub> | -0.450634 | 665.684 | 309.321  |

I dati di viscosità delle due miscele binaria e ternaria sono riportati in Figura 10. La viscosità della miscela contenente calcio è in generale sempre maggiore di quella binaria, ad esempio a 250 °C si ha una viscosità di 13 cP contro i 5 cP del solar salt. In prossimità della temperatura di solidificazione (liquidus), la viscosità della miscela contenente calcio, è dell'ordine dei 200 cP.

La viscosità della miscela contenente calcio è in generale sempre maggiore di quella binaria, ad esempio a 250 °C si ha una viscosità di 13 cP contro i 5 cP del solar salt. In prossimità della temperatura di solidificazione (liquidus), la viscosità della miscela contenente calcio, è dell'ordine dei 200 cP.



**Figura 10. Andamento della viscosità con la temperatura per il solar salt e la miscela ternaria contenente nitrato di calcio**

A prescindere dalla temperatura di solidificazione della miscela ternaria, al fine di limitare gli ingenti costi di pompaggio si stabilisce un valore limite di viscosità oltre il quale non è più opportuno utilizzare tale miscela. Per esempio, il limite di viscosità in un impianto CSP è in genere stabilito in riferimento alla miscela binaria

nell'intervallo di temperatura di esercizio (250 ÷ 550 °C, con 5,7÷1,5 cP), la miscela ternaria risulterebbe difficilmente utilizzabile al di sotto dei 300 °C. I dati sperimentali di viscosità sono in accordo con quelli forniti dal SANDIA, vedi [8] e con Rhodes et al. [9], che riporta la viscosità di una miscela contenente nitrato di calcio al 26% mol.

E' infine interessante rilevare che entrambe le miscele presentano un comportamento newtoniano nell'intervallo di temperature e shear-rate considerato. Infatti dalla Figura 11 e dalla Figura 12 si nota che l'andamento dello sforzo di taglio (shear-stress) rispetto allo shear rate può praticamente sempre essere interpolato da una retta passante per l'origine, condizione necessaria e sufficiente perché un liquido sia classificato come newtoniano.

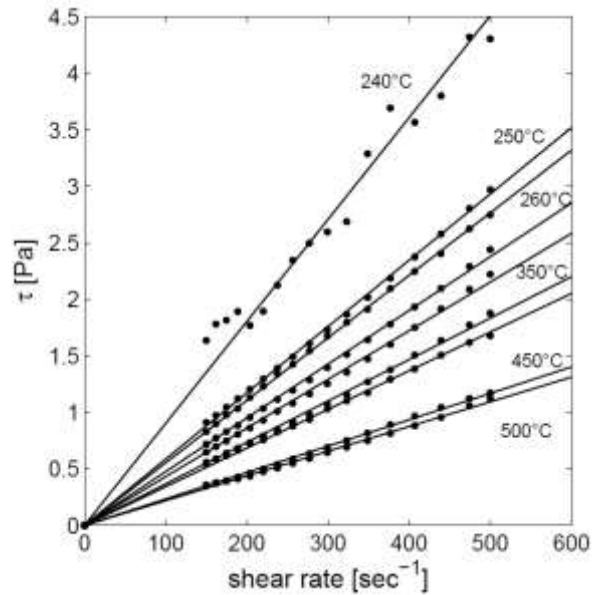


Figura 11. Andamento dello shear stress a varie temperature rispetto allo shear rate per il solar salt

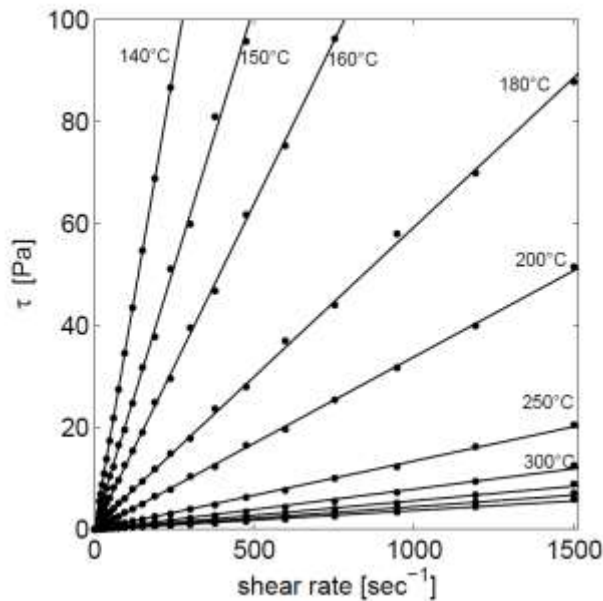


Figura 12. Andamento dello shear-stress a varie temperature rispetto allo shear-rate per il solar salt

### 2.2.3.3 Considerazioni sulla compatibilità con i materiali per le due miscele

Ben studiato e consolidato sembra essere il comportamento del solar rispetto alla sua compatibilità con varie leghe metalliche ed acciai [10] [11] [12]. Non è stato possibile reperire nella letteratura scientifica dati specifici per la miscela ternaria, in ogni caso è abbastanza plausibile utilizzare i dati riportati da Siegel et al. per una miscela quaternaria dove il nitrato di calcio è presente (assieme ai nitrati di sodio, potassio e litio) al 21% in peso [3]. La comparazione fra i due fluidi è problematica in quanto i test di corrosione sono in genere effettuati a temperature più basse per la miscela ternaria, questo per i problemi di stabilità termica presentati da questo materiale (vedi anche paragrafo successivo). In Figura 13 la perdita in spessore in  $\mu\text{m}/\text{anno}$  è riassunta a varie temperature per i due fluidi, considerando gli acciai 316L SS e 304 SS. Le prove di corrosione in entrambi i casi sono state effettuate per immersione in condizioni statiche.

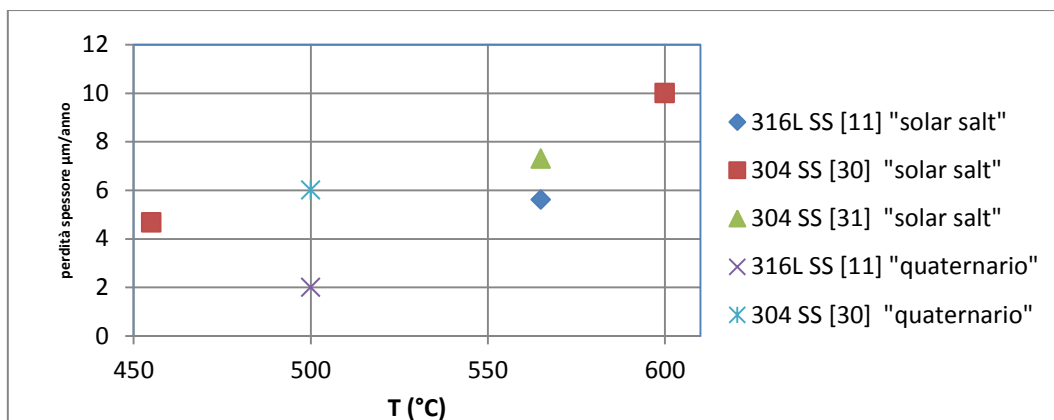


Figura 13. Perdita spessore per provini di acciaio inox in condizioni statiche per il "solar salt" ed il quaternario con nitrati di calcio, litio, sodio e potassio

E' abbastanza evidente, nonostante i pochi dati a disposizione, che riguardo questo parametro le compatibilità con i due acciai considerati non cambiano significativamente per le due miscele.

### 2.2.3.4 Considerazioni sulla stabilità termica delle due miscele

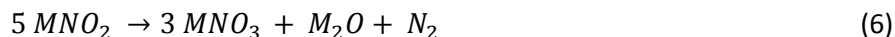
#### 2.2.3.4.1 Apparecchiature utilizzate per le analisi

Per la determinazione della quantità di nitriti (espressa come percentuale in peso di  $\text{NO}_2^-$  sul totale) è stato utilizzato un sistema di cromatografia ionica "Metrohm 761 Compact IC" con una colonna anionica "Metrosep A Supp 4". Il limite di rilevabilità con questo metodo si può stimare a circa il 0,15% in peso di nitriti.

La formazione di ossidi (ed eventuali carbonati) è stata determinata per titolazione acido base attraverso l'uso di una soluzione standardizzata di acido cloridrico. La quantità è espressa come percentuale in peso di  $\text{O}^{2-}$  sul totale. Viste le piccole quantità da rilevare è stato necessario l'utilizzo di un titolatore automatico: Mettler Toledo T50. Il limite di rilevazione per questo strumento è di 0,0001 in percentuale in peso di  $\text{O}^{2-}$ . Per i materiali usati per la preparazione delle miscele si veda il paragrafo 2.2.1.

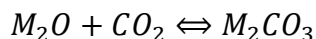
**2.2.3.4.2 Risultati e discussione**

Riguardo la stabilità termica del “solar salt” vari lavori sono presenti nella letteratura scientifica [13]; il meccanismo di decomposizione si può schematizzare in questo modo:



dove M rappresenta Na o K.

La reazione 5 avviene praticamente anche a basse temperature ( $\geq 500$  °C), come ci si può aspettare la quantità di nitriti aumenta all’aumentare della temperatura, in ogni caso la formazione di questa specie chimica ha come unico effetto pratico l’abbassamento del punto di inizio liquefazione e solidificazione della miscela, le altre proprietà fisiche restano pressoché invariate, e la compatibilità con i materiali non è significativamente peggiorata[4]. Per cui, si può prendere come criterio di instabilità termica del solar salt lo svolgimento in maniera significativa della reazione 6. In questo caso infatti vengono a formarsi degli ossidi alcalini, che, senza considerare gli effetti sulla corrosione, possono precipitare dalla soluzione o reagire con la CO<sub>2</sub>:



la cui solubilità nella soluzione è limitata a pochi percento in peso [2].

Come verifica che il solar salt è utilizzabile almeno fino a 550 °C senza problemi di stabilità, una certa quantità di sale è stata campionata dal sistema sperimentale di circolazione dei sali fusi a caldo presente presso l’ENEA Casaccia e denominato MOSE. Questa miscela era rimasta a ricircolare a 550 °C per circa 8000 ore (Figura 14). Il colore giallo del sale è dovuto alla presenza di tracce di dicromato lisciviato dall’acciaio con il quale i nitrati erano a contatto a caldo [10].

La Tabella 9 riassume i nitriti e gli ossidi presenti confrontati con quelli del solar salt prima dell’utilizzo.



**Figura 14. Campione preso dal sistema sperimentale di circolazione dei sali fusi a caldo “MOSE”**

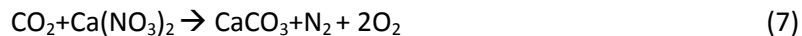
**Tabella 9. Impurezze solar salt dopo 8000 ore a 550 °C**

|                 | % nitriti | % ossidi |
|-----------------|-----------|----------|
| solar salt puro | <0,15%    | 0,0003   |
| solar salt MOSE | 0,717     | 0,0005   |

Chiaramente i nitriti presenti corrispondono grosso modo a quelli previsti dalla reazione di equilibrio 5 e la quantità di ossidi alcalini non è significativamente aumentata rispetto al sale non utilizzato e, nella pratica, può considerarsi trascurabile.

Per quanto riguarda la stabilità del ternario con il calcio, Bradshaw et al. [2] rilevano la precipitazione di un solido (probabilmente carbonato di calcio) dai 500 °C in su. In altro lavoro, Bradshaw et. al [14] descrivono più dettagliatamente le quantità all'equilibrio di nitriti e carbonati, confermando, per il ternario contenente la quantità di nitrato di calcio del presente studio, una formazione di calcio carbonato di calcio precipitato subito dopo 500 °C.

Oltre alle reazioni 5 e 6 per i nitrati alcalini, la formazione del carbonato di calcio è riportata come:



Per verificare e, soprattutto, confrontare la stabilità della miscela ternaria con il solar salt, è stato allestito il seguente sistema sperimentale (Figura 15 e Figura 16)



**Figura 15. Sistema sperimentale allestito per verificare e confrontare la stabilità delle miscele di sali**

Il campione (50 grammi) è stato posizionato all'interno di un pallone di quarzo, il quale è a sua volta posizionato all'interno di un mantello riscaldante. La temperatura del ternario è misurata con una termocoppia immersa nel fluido. A tre temperature differenti: 420, 450 e 475 °C (la temperatura massima raggiunta dal sistema), il sale è stato tenuto a circa 2 ore su ciascuna isoterma, quindi è stata prelevata un'aliquota del ternario e su questa sono state misurate le percentuali di ossidi e nitriti, i risultati sono riassunti nella Tabella 10.



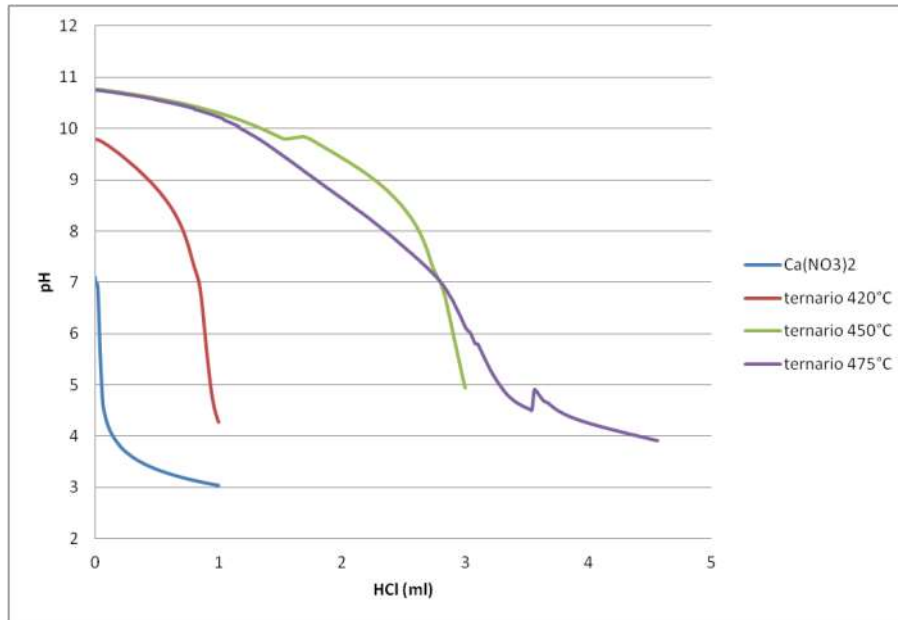
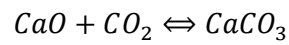
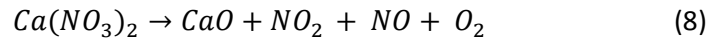
Figura 16. Foto del sistema sperimentale allestito per verificare e confrontare la stabilità delle miscele di sali

Tabella 10. Percentuale in peso di nitriti e ossidi del nitrato di calcio e del campione ternario

|                                   | % nitriti | % ossidi |
|-----------------------------------|-----------|----------|
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | < 0,15%   | 0,0001   |
| ternario 420 °C                   | < 0,15%   | 0,0012   |
| ternario 450 °C                   | < 0,15%   | 0,0061   |
| ternario 475 °C                   | 0,2       | 0,0063   |

E' evidente che:

- la quantità di nitriti presente è sempre trascurabile o bassissima a 475 °C, ed è presumibilmente il prodotto della reazione di equilibrio per i nitrati alcalini.
- la quantità di ossidi rimane trascurabile fino a 420 °C (il valore ottenuto può essere dovuto all'errore sperimentale), ma aumenta in maniera significativa, ed anche in un periodo molto breve (2 ore) dai 450 °C in poi; considerando che i nitrati alcalini, come visto per le analisi sul solar salt, non producono ossidi fino a 550 °C, è possibile considerare questi O<sup>2-</sup> come provenienti dall'ossido di calcio CaO, proveniente dalla decomposizione del nitrato corrispondente
- Bradshaw et al. [14] riportano la formazione di carbonato e non di ossido, è comunque evidente dalle prove di titolazione che il carbonato si può produrre anche da una successiva reazione fra l'ossido di calcio e la CO<sub>2</sub> atmosferica, e non solo direttamente attraverso la reazione 7. Infatti, come mostrato in Figura 17, il pH al quale corrisponde il punto di titolazione dei campioni è circa 7; invece, come avviene in presenza di carbonati, ci si aspetterebbe di vedere due punti di flesso, uno a circa pH = 8 e uno a circa pH = 4. La presenza di carbonato è comunque possibile, ma difficilmente rilevabile con questo metodo sperimentale. Il meccanismo di decomposizione del nitrato di calcio è quindi presumibilmente dato, oltre che dalla reazione 6, anche da un altro possibile processo parallelo.



**Figura 17. Andamento del pH rispetto ai ml di HCl 0,005 N, non è mostrata la derivata prima, ma gli unici flessi rilevabili con chiarezza si trovano intorno a pH 7. La presenza di carbonato è possibile e potrebbe agire come errore sulla misura degli  $\text{O}^{2-}$**

Nonostante i due fluidi, il solar salt ed il ternario con il nitrato di calcio siano stati confrontati in maniera eterogenea, è possibile concludere che il primo può essere utilizzato senza problemi almeno fino a 550 °C. Invece, ulteriori dati sperimentali sono necessari per concludere che il limite di 500 °C indicato per il nitrato di calcio è realistico, dalle prove qui descritte sembra evidente una produzione piccola ma significativa di ossidi e carbonati anche a temperature sopra i 420 °C. Le reazioni 7 ed 8 appaiono come difficilmente reversibili nella pratica, per cui il rischio di un lento accumulo nel tempo di prodotti poco solubili come ossido e carbonato di calcio sembra realistico.

### 3 Conclusioni

Riguardo la possibilità di utilizzare delle miscele di nitrati/nitriti come fluido intermedio di scambio termico fra una caldaia alimentata con biomasse ed un fluido per un ciclo Rankine organico, dalla letteratura scientifica si ricava che:

- Il solar salt presenta bassi costi ed una relativamente alta stabilità termica, il punto di inizio solidificazione a 238 °C sembra essere una limitazione per il suo utilizzo.
- Il prodotto commerciale HITECH® salt, che consiste di una miscela di  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$  con la composizione in peso di 7/53/40, presenta una bassa temperatura massima di utilizzo a meno che non si utilizzi in atmosfera di azoto. Il vantaggio è rappresentato dal basso punto di congelamento.
- Le miscele contenenti nitrato di litio presentano un basso punto di fusione e, come confermato da prove effettuate presso l'ENEA, una stabilità comparabile a quella del solar salt. Lo svantaggio è rappresentato dal costo che, secondo stime ENEA, potrebbe essere da 3,5 a 5 volte più alto rispetto al solar salt. La compatibilità con i materiali ad alta temperatura è in fase di valutazione.

Meno dati erano noti riguardo le miscele contenenti nitrato di calcio, per questo motivo si è deciso di effettuare delle prove sperimentali su quella riportata in letteratura come la più basso fondente [3], corrispondente ad una percentuale in peso per  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  di 15,3/42,5/42,2. Le seguenti conclusioni possono essere tratte:

- Il punto di inizio congelamento si abbassa considerevolmente (126 °C)
- La viscosità è sempre più alta rispetto al solar salt e si innalza a valori di centinaia di cP vicino al punto di solidificazione
- La capacità termica è comparabile a quella del solar salt
- dalla letteratura scientifica [3] si evince che anche i valori di densità e conducibilità termica non sono significativamente differenti fra questo ternario ed il solar salt, anche le proprietà riguardo alla corrosione sembrano paragonabili
- la temperatura massima di utilizzo per la miscela ternaria è riportata come 500 °C [2], comunque, le su descritte prove sperimentali effettuate all'ENEA evidenziano una lenta ma rilevabile formazione di ossido e carbonato (quasi sicuramente di calcio) sopra i 420 °C, per cui sarebbe necessario effettuare prove di stabilità termica di lunga durata anche per l'intervallo 420-500 °C

Si può concludere che, oltre al "solar salt", il quale è un fluido termico di impiego ben consolidato, altre due miscele possono essere oggetto di sperimentazione per le applicazioni in oggetto:

- La miscela ternaria Na-K-Ca presenta un costo sensibilmente inferiore rispetto a quella contenete nitrato di litio, pur con un punto di inizio congelamento paragonabile. Il suo utilizzo potrebbe rappresentare una valida alternativa in termini di riduzioni di costi di investimento e disponibilità dei componenti, è necessario tuttavia verificare gli aspetti legati alla stabilità termica con prove sperimentali di lunga durata.
- La miscela contenente nitrato di litio ( $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3$  di 18/52/30 in percentuale in peso) è, come detto, sicuramente più costosa, ma limitandone l'uso come fluido di trasporto termico, le quantità di utilizzo potrebbero non incidere in maniera significativa sul costo totale di un impianto. Un'appropriata analisi sarà necessaria riguardo questi aspetti tecnico-economici, in maniera da verificare la possibilità di utilizzo di un materiale che riguardo al range di temperatura permesso (da poco sopra i 120 °C ad almeno 550 °C) rappresenterebbe la migliore scelta.



## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Reilly H.E., Gregory G.J. - An Evaluation of Molten-Salt Power Towers Including Results of the Solar Two Project - SANDIA report SAND2001-3674, November 2001
- [2] Bradshaw R.W., Meeker D.E., High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems, *Solar Energy Materials* 1990; 21: 51-60
- [3] Siegel N., Glatzmaier G. - Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology - CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials - Montecatini Terme, Italy June 13th-18th, 2010
- [4] Coastal Chemical Co., L.L.C.. – HITEC® Heat Transfer Salt technical brochure
- [5] Dati ENEA
- [6] Zhang X., Tian J., Xu K. , Gao Y. - Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  System - *Journal of Phase Equilibria*. 2003. vol 24 No. 5, 441-446
- [7] Bradshaw R.W. - Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts - SANDIA report SAND2009-8221, December 2009
- [8] Bradshaw R.W. - Viscosity of Multi-component Molten Nitrate Salts—Liquidus to 200°C, Sandia report - SAND2010-1129, March 2010
- [9] E. Rhodes, WE Smith, and AR Ubbelohde - Melting and crystal structure association in nitrate melts - *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 285(1401):263, 1965
- [10] Bradshaw R.W., Carling R.W. - Overview of the chemical and physical properties of molten alkali nitrate salts and their effect on materials used for solar central receivers - SANDIA report SAND87-8005, May 1988
- [11] Tortorelli P.F., DE Van J.H. - Thermal Convection Loop Study of the Corrosion of Fe-Ni-Cr Alloys by Molten  $\text{NaNO}_3$  -  $\text{KNO}_3$  - Oak Ridge National Laboratory- report ORNL TM-8298 – 1982
- [12] Bradshaw R.W., Goods S.H. - Corrosion Resistance of Stainless Steels During Thermal Cycling in Alkali Nitrate Molten Salts - SANDIA report SAND2001-8518, September 2001
- [13] Bauer T., Breidenbach N., Pflieger N., Laing D., Eck M. - Overview of molten salt storage systems and material development for solar thermal power plants - Paper presented at the World Renewable Energy Forum, WREF 2012, Including World Renewable Energy Congress XII and Colorado Renewable Energy Society (CRES) Annual Conference (2012), 2 837-844
- [14] Bradshaw R.W., Meeker D.E. - High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems - *Solar Energy Materials* 21 (1990) 51-60