



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione termo-fluidodinamica di miscele ternarie di sali fusi

S. Sau, M. Ferrara, N. Corsaro, L. Della Seta

CARATTERIZZAZIONE TERMO-FLUIDODINAMICA DI MISCELE TERNARIE DI SALI FUSI

S. Sau , N. Corsaro, L. Della Seta (ENEA), M. Ferrara (Università la Sapienza)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: B.1.1 Bioenergia

Obiettivo: Tecnologie per la produzione diretta di energia elettrica attraverso la combustione di biomasse

Responsabile del Progetto :Vincenzo Gerardi, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 STATO DELL'ARTE SU MISCELE DI NITRATI/NITRITI BASSO FONDENTI	6
2.2 DESCRIZIONE DELLE APPARECCHIATURE USATE E DELLE PROCEDURE SPERIMENTALI	8
2.2.1 <i>Materiali utilizzati per la preparazione miscele di nitrati</i>	8
2.2.2 <i>Misure di viscosità dinamica</i>	8
2.2.3 <i>Misure punti di inizio liquefazione e solidificazione</i>	10
2.2.4 <i>Prova termogravimetrica</i>	12
2.2.5 <i>Prove corrosione in condizioni statiche</i>	12
2.3 DIAGRAMMA DI FASE TERNARIO CA/K/NA NO ₃ . SOTTOSISTEMI BINARI	13
2.3.1 <i>Considerazioni sul calcio nitrato</i>	13
2.3.2 <i>Miscela binaria AB (NaNO₃/KNO₃)</i>	13
2.3.3 <i>Miscela binaria AC (NaNO₃/Ca(NO₃)₂)</i>	14
2.3.4 <i>Miscela binaria BC (KNO₃/Ca(NO₃)₂)</i>	15
2.3.5 <i>Verifica del punto di congelamento della miscela NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 16/48/36 (%p)</i>	16
2.3.6 <i>Diagramma ternario sistema ABC</i>	18
2.4 VISCOSITÀ MISCELE CA/K/NA//NO ₃	21
2.4.1 <i>Effetto del contenuto di calcio nitrato sulle miscele Ca/K/Na//NO₃</i>	21
2.5 PROVE DI CORROSIONE IN CONDIZIONI STATICHE.....	22
2.5.1 <i>Risultati per 516 gr 70</i>	23
2.5.2 <i>Risultati per AISI 430</i>	24
2.5.3 <i>Risultati per AISI 316 Ti</i>	25
2.5.4 <i>Conclusioni sulle prove di compatibilità</i>	26
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28

Sommario

Con lo scopo di effettuare l'attività progettuale relativa allo sviluppo delle caldaie a sali fusi, è necessario completare lo studio e l'ottimizzazione delle caratteristiche termofluidodinamiche delle miscele ternarie di sali fusi, unitamente alle prove di resistenza alla corrosione di acciai più economici di quelli comunemente utilizzati negli impianti dove sono utilizzati i nitrati. Questi dati sono necessari per la progettazione e realizzazione delle parti della caldaia a diretto contatto con questi fluidi.

I risultati presentati in questo report costituiscono il proseguimento di quanto già studiato nel PAR 2014, in particolare è stato approfondito lo stato dell'arte e investigato il sistema ternario Na/K/Ca//NO₃, con lo scopo di definire un'eventuale miscela ternaria con proprietà più utili rispetto alla formulazione precedentemente utilizzata (Ca(NO₃)₂/NaNO₃/KNO₃ 42,2:15,3:42,5% in peso). I parametri presi in considerazione sono stati: abbassamento del punto di fusione e della viscosità dinamica, possibile rallentamento della cinetica di decomposizione. Come risultato finale, si può affermare che una miscela alternativa, di costo e viscosità praticamente paragonabile al ternario fin qui considerato, presenta un freezing point di 10 °C minore e, presumibilmente, una cinetica di degradazione minore. Ulteriori risultati, ottenuti per via modellistica, indicano possibili intervalli dove si possono ottenere altre formulazioni basso fondenti.

Un altro punto molto importante da considerare era, come detto, lo studio riguardante la possibilità di abbassare il costo dei materiali da costruzione a contatto con i sali, testando leghe a bassissimo, o nullo, contenuto di cromo, molibdeno, nichel, ecc. In particolare, nella presente relazione è riportata la compatibilità, a 420 °C (il limite di stabilità termico per la miscela precedentemente determinato), di una lega a basso costo, precisamente la 516gr70. I risultati ottenuti mostrano che il carbon steel 516 gr 70 ha mostrato di essere compatibile con la miscela ternaria nelle condizioni considerate, rendendo di grande interesse economico ulteriori investigazioni, ed eventualmente utilizzi, per leghe di questo tipo.

1 Introduzione

L'attività svolta può essere riassunta in questo modo:

- Completamento dello stato dell'arte su miscele di sali basso fondenti, includendo nella discussione quanto già effettuato nel PAR 2014
- Studio sottosistemi binari e sistema ternario Ca/K/Na NO₃
- Uso viscosimetro per completare diagrammi fase
- Completamento prove viscosità dinamica, effetto della quantità del nitrato di calcio su questo parametro
- Considerazioni sulla migliore miscela bassofondente da utilizzare
- Prove corrosione: compatibilità ternario calcio (1000 ore, 420 °C) con un acciaio inox ed un acciaio di basso costo

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Stato dell'arte su miscele di nitrati/nitriti basso fondenti

In generale, solo i seguenti cationi possono essere proposti come nitrati o nitriti: sodio, potassio, litio; solo come nitrato (il nitrito è instabile) anche il calcio. Altre scelte sembrano non realistiche, visto l'alto costo o l'instabilità termica (per esempio il nitrato di magnesio) [1].

Il nitrito di sodio è stato proposto ed è usato in combinazione con i nitrati di sodio e potassio, in particolare in un prodotto commerciale denominato "Hitec®". La composizione è $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3$ 7/53/40 (%p). A fronte di un basso punto di fusione e di buone caratteristiche termofisiche [2][3], la stabilità termica è limitata a circa 450 °C sotto aria [2], e, soprattutto il nitrito di sodio è tossico per l'uomo e l'ambiente. Per questo motivo questa miscela, comunque interessante, non è stata e non verrà considerata nell'ambito di questo programma di ricerca.

Un altro metodo per abbassare il punto di congelamento è l'aggiunta di nitrato di litio. Olivares et al. [4], Fernandez et al. [5] e Sau et al [6] hanno studiato miscele di diversa composizione presentanti i nitrati di sodio, litio e potassio. Queste miscele possiedono proprietà termofisiche e di stabilità termica praticamente identiche a quelle della miscela binaria Na//K [6], con un punto di congelamento (cioè di liquidus, intendendo la temperatura di inizio solidificazione) inferiore ai 120 °C [6]. L'ovvio svantaggio è rappresentato dall'alto costo del litio nitrato, che si può stimare essere più quattro volte maggiore di quello del "solar salt" ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 60/40 %p) [5,6]. Questo vale naturalmente anche nel caso in cui il nitrato di litio è aggiunto al nitrato di calcio e potassio (senza sodio nitrato); Zhao et al. [7] hanno investigato questi sistemi ternari. E' possibile ottenere varie composizioni con punto di congelamento inferiore a 100 °C; la presenza di nitrato di calcio ha comunque due effetti: rende le miscele più viscosi in confronto ai casi nei quali solo cationi del primo gruppo sono presenti, e riduce il limite massimo di stabilità termica, qui riportato intorno ai 500 °C. Inoltre, permane naturalmente il problema dell'elevato costo del nitrato di litio.

Anche miscele quaternarie contenenti nitrati di sodio/potassio/litio e calcio sono state proposte in letteratura [8], e presentano i vantaggi (soprattutto temperature di liquidus inferiori ai 100 °C) e gli svantaggi già elencati in precedenza.

Tenendo in conto tutte le ragioni qui riportate, la scelta fra le varie possibili miscele basso fondenti, ed operanti in ragionevoli intervalli di temperatura, è caduta su una miscela ternaria contenente i nitrati di calcio, potassio e sodio. In particolare, nell'ambito dello scorso programma nazionale riguardante la Ricerca sul Sistema Elettrico [9][10] era stata presa in considerazione una singola formulazione abbastanza diffusa commercialmente, cioè $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 15/43/42 (%p). Questo ternario presenta un freezing point di circa 126 °C [9] e risulta stabile fino a circa 425 °C [10], sopra questa formazione si ha lenta formazione di ossidi, quasi sicuramente CaO [10]. E' quindi necessario verificare se possono esistere ternari Na/K/Ca presentanti un minore punto di congelamento, ed eventualmente migliori proprietà termofisiche.

Riguardo lo stato dell'arte già presente, Menzies et al [11] hanno studiato sperimentalmente il sistema ternario (Fig. 1), si tratta di un lavoro parecchio datato (1911), più recente è un lavoro di Gomez et al [12] dove, riguardo al diagramma di fase ternario, sono riportati dati (in parte interpolati) provenienti da altre fonti, di difficile reperibilità (Fig. 2).

Confrontando i rif. 11 e 12 si nota che non corrispondono fra di loro nella disposizione delle isoterme dei punti di liquido, inoltre, come detto, il ternario ed i sotto binari riportati in 11 sembrano essere tracciati con pochi dati. Infine, confrontando il liquidus point della miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 15/43/42 (%p) con quanto riportato nel diagramma ternario sperimentale in 11, ed usando la tabella presente nell'articolo, si nota che il valore per la temperatura di solidificazione non corrisponde (Fig. 1). Oltre alla dissertazione sul diagramma di fase ternario, il riferimento 12 riporta lo studio su sei diverse composizioni ternarie riguardo: il punto di congelamento, la stabilità termica, la viscosità dinamica. Viene fatta rilevare la presenza di una transizione vetrosa, dovuta alla presenza di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e KNO_3 , intorno ai 100 °C, inoltre, come confermato e descritto nel nostro lavoro sperimentale qui riportato, nei ternari contenenti il calcio nitrato in quantità superiore al 36 %p, non si riesce a rilevare sperimentalmente la temperatura di liquidus mediante calorimetria differenziale, verosimilmente a causa sia di un basso calore latente, sia, soprattutto, di una

cinetica lenta durante il cambiamento di fase. Tenendo conto dei parametri considerati, la miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 16/48/36 (%p) risulta essere la migliore opzione.

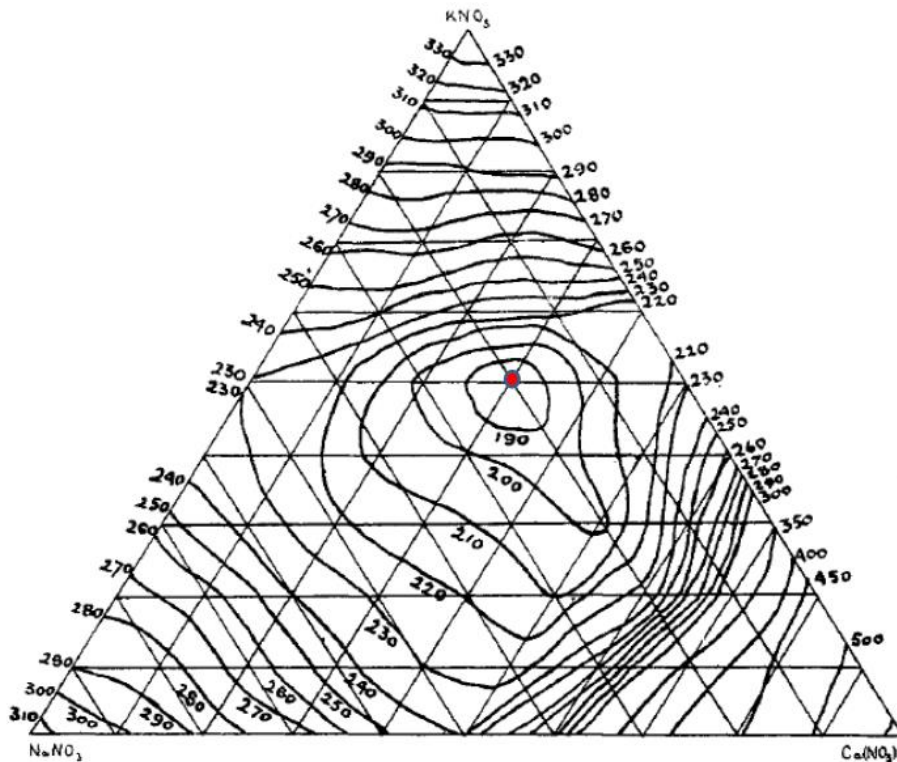


Figura 1. Diagramma ternario Ca/Na/K // NO_3 [fonte 11]. In rosso è segnata la miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 15/43/42 (%p)

Fonti:

- Diagramma ternario $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3 — KNO_3

Bergman, A. G., Rassonskaya, I. S., and Shmidt, N. E., 1955, "Izvest. Sektora.Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim.," Tr. Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR, 26, pp. 156–163.

• Diagrammi binari:

1. Sinistra alto → KNO_3 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: Protsenko, P. I., and Bergman, A. G., 1950, "Binary System KNO_3 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$," Zh. Obshch. Khim., 20, pp. 1365–1375.
2. Destra alto → $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3 : Protsenko, P. I., and Bergman, A. G., 1950, "Binary System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3 ," Russ. J. Gen. Chem. (English Transl.), 20, pp. 1421–1431.
3. In fondo → KNO_3 — NaNO_3 : Kofler, A., 1955, "Mikrothermoanalyse des Systems NaNO_3 — KNO_3 ," Monatsch Chem., 86(4), pp. 643–652.

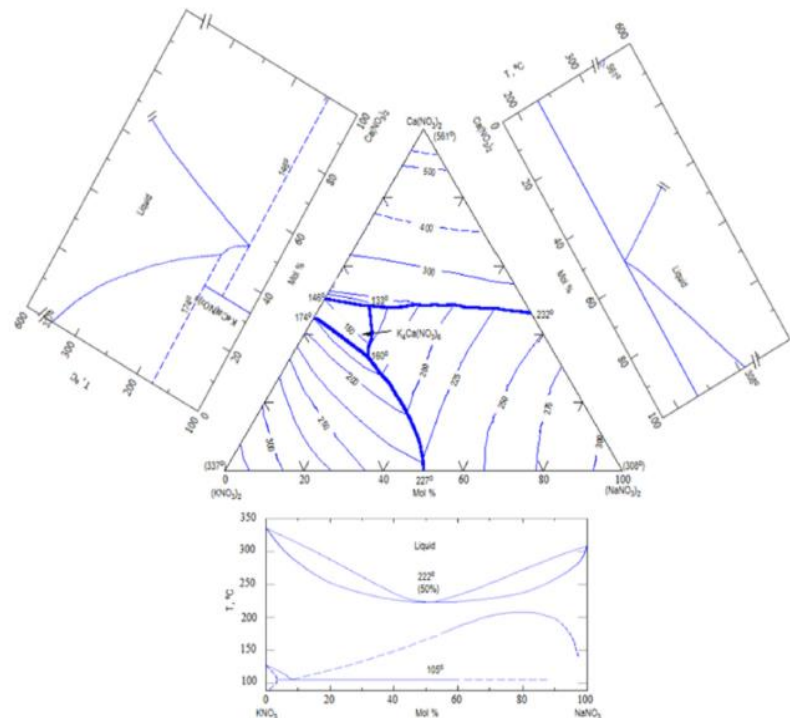


Figura 2. Diagramma ternario Ca/Na/K // NO_3 [fonte 12]

Pacheco et al. [13] hanno infine studiato le proprietà e la preparazione (incluse le temperature alle quali viene persa l'acqua di idratazione del calcio nitrato) di una miscela da loro denominata Hitec XL, cioè quella da noi utilizzata nelle scorse campagne sperimentali. Le proprietà termofisiche e la stabilità termica di questa miscela sono state investigate in vari lavori di letteratura [14][15][16].

Da questo stato dell'arte si evince che:

- I dati sul diagramma ternario con il calcio sono pochi, non recenti e contraddittori, è quindi necessario un lavoro sperimentale almeno parziale per verificare l'utilizzo della miscela più performante
- Per questo è necessario uno studio preliminare sui tre sottosistemi binari, ed è anche necessaria la determinazione di modalità sperimentali per una precisa determinazione dei punti sui diagrammi di fase
- Almeno una miscela proposta come alternativa all'Hitec XL va studiata a parte, sia per verificarne il più basso punto di solidificazione, che per settare i metodi sperimentali necessari per lo studio di queste miscele
- Pochi dati sono disponibili riguardo la compatibilità fra queste miscele e materiali per tubi, scambiatori, tank ecc. In particolare, visto che la massima temperatura di utilizzo per questi fluidi termici è intorno ai 425-450 °C [10], risulta molto interessante, vista anche la letteratura su miscele simili [8], lo studio sulla possibilità di impiegare carbon steel a bassissimo, o nullo, contenuto di cromo e molibdeno, e quindi molto economici.

2.2 Descrizione delle apparecchiature usate e delle procedure sperimentali

La campagna sperimentale mostrata in questo report ha riguardato misurazione di punti di inizio liquefazione e solidificazione (per determinazione diagrammi di fase) e di viscosità dinamica. Inoltre, un set-up è stato dedicato alle prove di compatibilità fra nitrati fusi e materiali.

2.2.1 Materiali utilizzati per la preparazione miscele di nitrati

Per la preparazione dei campioni impiegati per le varie prove sono stati utilizzati: NaNO_3 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalla Sigma-Aldrich e KNO_3 dalla Fluka. In tutti i casi la purezza era $\geq 98\%$ e praticamente comparabile a quella indicata per le specifiche dei nitrati da utilizzare, per esempio, come fluidi termici negli impianti solari[17].

Per le misurazioni termofisiche, le miscele sono state preparate nella maniera seguente: dopo avere pesato le quantità necessarie di ciascun componente, i nitrati sono stati inseriti in un pallone di vetro e portati a 200 °C mediante un mantello scaldante, in maniera da rimuovere l'acqua di cristallizzazione dal nitrato di calcio. Quindi la miscela veniva portata a circa 300 °C, mescolata energicamente, e versata in un contenitore a temperatura ambiente, in maniera da ottenere un raffreddamento rapido. A seguire veniva effettuata una polverizzazione e macinazione manuale.

2.2.2 Misure di viscosità dinamica

La viscosità della miscela di sali fusi è stata determinata sperimentalmente, usando un reometro AR 2000ex, mostrato nella figura 3. Lo strumento è equipaggiato con un sistema termostatico che permette di effettuare misure fino a 500 °C.



Figura 3. Reometro utilizzato per le prove di viscosità dinamica. A destra: particolare della geometria a piani paralleli con statore (sotto) e del rotore (sopra) con, fra i due elementi, il campione

Il principio di funzionamento viene descritto qui di seguito. Prima di tutto è necessario ricordare la definizione di viscosità, e di velocità e sforzo di taglio (in genere utilizzati con i termini in inglese shear rate e shear stress) utilizzando l'esempio di due piani con un fluido intermedio, dei quali uno fermo (sotto) ed uno che scorre (sopra) (Fig. 4).

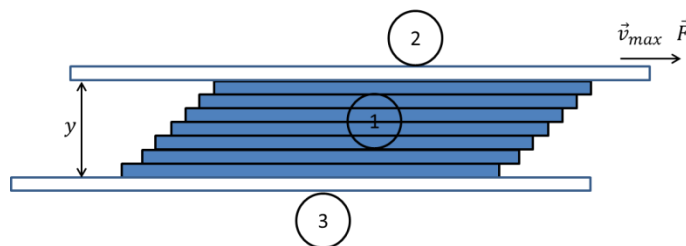


Figura 4. Flusso fra due piani paralleli. 1) strati di fluido, 2) piano in movimento, 3) piano fisso, y = spessore fluido (gap)

La forza F applicata sul piano in movimento produce un effetto di trascinamento su una certa area A del fluido, che si muoverà con una velocità che è massima a contatto con il piano superiore, ed è praticamente nulla per lo strato a contatto con quello inferiore.

Si definisce lo sforzo di taglio τ (shear stress) come:

$$\tau = \frac{F}{A} [Pa]$$

Come detto la velocità non è costante per gli strati di fluido, ma si può definire un parametro che è il rapporto della differenza di velocità fra due strati adiacenti con la loro distanza. Questa è grandezza è la velocità di taglio (shear rate):

$$\gamma = \frac{dv}{dy} [s^{-1}]$$

Nel caso di piani paralleli con una caduta di velocità lineare lungo il gap, si può scrivere:

$$\gamma = \frac{v_{max}}{y} [s^{-1}]$$

La viscosità dinamica μ , per fluidi Newtoniani, è definita come il coefficiente di proporzionalità fra lo shear rate e lo shear stress:

$$\tau = \mu \gamma$$

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} [Pa \cdot sec]$$

In un sistema a piani circolari paralleli, come quello qui utilizzato, lo shear rate si calcola considerando il raggio esterno del piano superiore (per liquidi Newtoniani questo non produce imprecisioni), cioè:

$$\gamma_{max} = M \cdot \Omega$$

dove M è il fattore geometrico:

$$M = \frac{R}{h}$$

R è il raggio esterno e h è il gap. Ω è la velocità angolare:

$$\Omega = 2\pi \cdot v$$

v è la velocità del rotore in sec⁻¹.

Lo strumento è in grado di misurare la coppia C opposta allo scorrimento, dalla quale si può calcolare lo sforzo di taglio (sempre per fluidi Newtoniani, altrimenti occorre un fattore di correzione):

$$\tau = C A$$

$$A = \frac{2}{\pi R^3}$$

E' quindi anche possibile calcolare la viscosità dinamica.

I nitrati fusi, non additivati, sono riportati essere fluidi newtoniani [15], comunque è sempre utile registrare l'andamento della viscosità in funzione dello shear rate in maniera da potere avere un valore, per ogni temperatura, mediato su più punti.

Riguardo al metodo di misura, è stato seguito quanto riportato dalla letteratura scientifica al riguardo [15], poi revisionato e adattato nell'ambito di circuiti internazionali, aventi come scopo la determinazione di protocolli di misura per le proprietà chimico-fisiche di fluidi termici [18].

Standard certificati ISO 17025, in particolare il N1.0 ed il D10, sono stati utilizzati per controllare periodicamente la calibrazione dello strumento ed, eventualmente, come standard di correzione esterni.

2.2.3 Misure punti di inizio liquefazione e solidificazione

Per la determinazione dei punti di congelamento è stato utilizzato un calorimetro differenziale (DSC: Differential Scanning Calorimetry, DSC1, Mettler Toledo), mostrato nella figura 5.

Lo strumento consiste di un fornello, attraverso il quale è fatto passare un gas di flusso controllato, e due alloggiamenti, ciascuno dei quali equipaggiato con 28 termocoppie. Il principio di funzionamento si basa sulla regolazione della temperatura del fornello (temperatura di cella) e del calcolo di altre due temperature. Nell'alloggiamento indicato con R (riferimento) si pone un crogiolo vuoto e nella zona indicata con S (sample) il crogiolo con il campione. Durante una certa rampa di temperatura impostata precedentemente, le temperature vengono rilevate per le due zone, e, essendo a conoscenza del tipo di crogiolo, delle sue dimensioni, e del tipo e del flusso di carrier gas, è possibile calcolare la temperatura nel crogiolo vuoto, indicata appunto come Tr (temperatura di riferimento). La differenza di temperatura rilevata nella zona del crogiolo contenente il campione, dove è calcolata una Ts (temperatura del "sample") è in generale proporzionale alla quantità e al calore specifico dello stesso; il software dello strumento è in grado, attraverso una preventiva calibrazione con opportuni standard, di trasformare questa differenza di temperatura nella potenza termica (J/sec) effettivamente assorbita (o ceduta) dal campione. Quando avviene una transizione di fase con valori medi alti di entalpia, la differenza fra Ts e Tr aumenta, raggiunge un valore massimo, e poi ritorna a un valore costante, proporzionale al calore specifico della nuova fase. Un picco viene così a evidenziarsi, l'inizio del quale corrisponde alla temperatura (Ts) alla quale è iniziata la transizione di fase, e la cui area, se lo strumento è accuratamente calibrata, è il calore latente della transizione (integrando la potenza sul tempo di analisi).

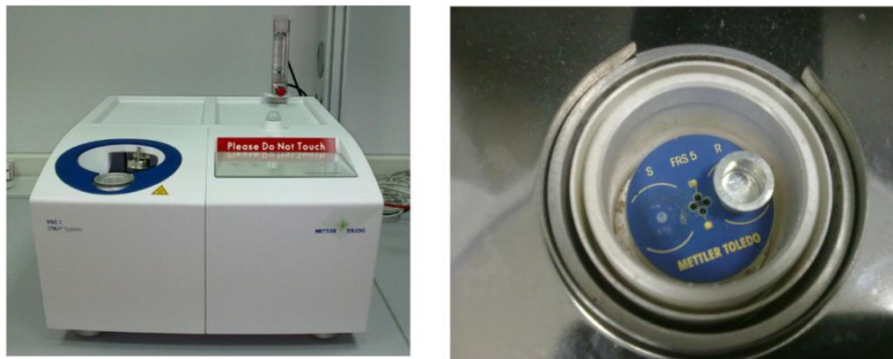


Figura 5. Calorimetro differenziale. A destra: dettaglio del fornello che mostra l'alloggiamento per il riferimento (a destra) e del campione (a sinistra)

Per la costruzione dei diagrammi di fase, è necessario rilevare tutte le transizioni presenti, in particolare la temperatura alla quale un solido comincia a liquefare ($T_{solidus}$) durante una rampa di riscaldamento, e quella corrispondente all'inizio solidificazione di un liquido durante il raffreddamento ($T_{liquidus}$). Questi due valori saranno evidentemente identici per un eutettico. Per cui, per effettuare delle misurazioni accurate, è necessario effettuare delle rampe di riscaldamento/raffreddamento; la prima di riscaldamento serve anche a rimuovere l'umidità ancora eventualmente presente. Per una misurazione accurata degli onset, viene utilizzato un metodo proposto e concordato nei succitati progetti europei, che consiste nel prendere il valore come l'intersezione del proseguimento della linea di base con la tangente al flesso del picco esotermico o endotermico.

La figura 6 mostra un esempio (secondo la convenzione usata nello strumento, i picchi endotermici (fusione p.e.) sono in giù, e viceversa quelli esotermici (per esempio, solidificazione).

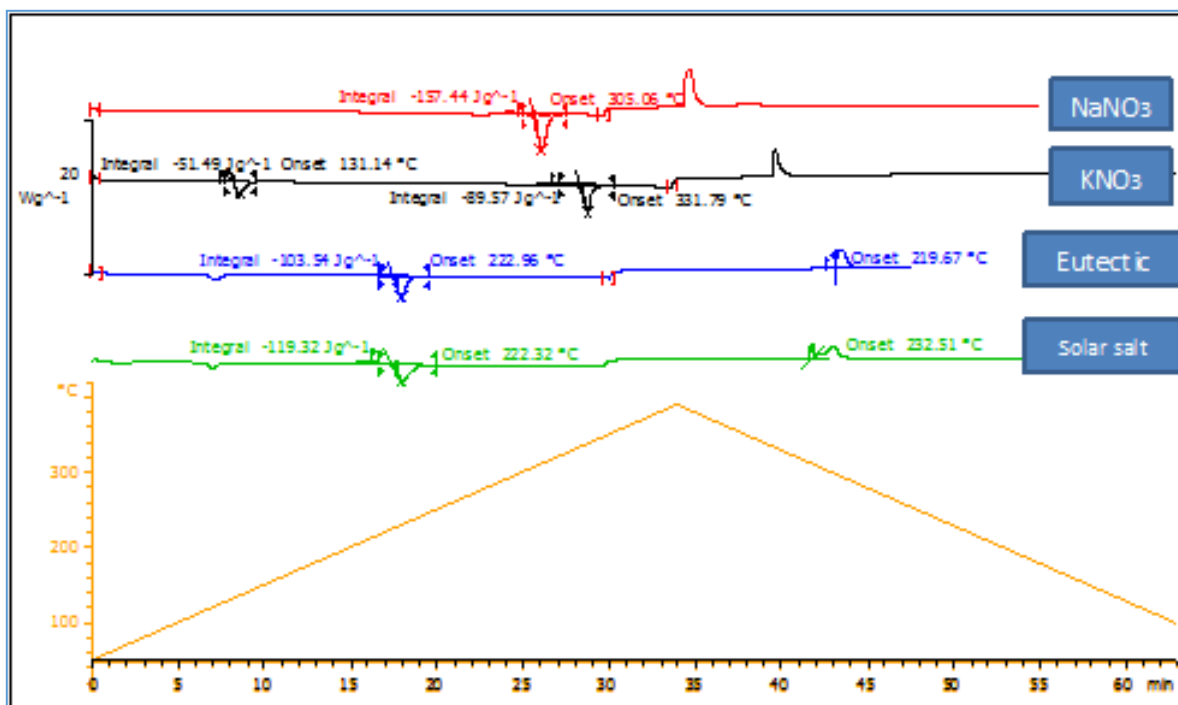


Figura 6. Punti di onset per l'inizio liquefazione (solidus) e solidificazione (liquidus) per, rispettivamente, sodio nitrato, potassio nitrato, la loro miscela eutettica (50:50 mol:mol) ed il cosiddetto "solar salt" (NaNO₃:KNO₃ 64:36 mol:mol). Sotto è la rampa di riscaldamento/raffreddamento. Solo nel quarto caso i punti di liquidus e solidus non sono uguali (nell'errore sperimentale)

La velocità della rampa è importante per un'accurata misurazione degli onset. Basandoci sia su nostre ottimizzazioni, che su quanto riportato in letteratura [12], una rampa di 10 °C/min è stata utilizzata per tutte le misurazioni, essendo un buon compromesso fra l'ottenere onset abbastanza accurati quando le transizioni di fase non sono particolarmente lente, e picchi abbastanza visibili, visto che talvolta le entalpie latenti di miscele contenenti calcio possono essere basse. Vista l'igroscopicità dei campioni, tutti gli esperimenti sono stati effettuati sotto aria cromatografica anidra, con flusso di 50 NmL/min. Sono stati utilizzati crogioli di alluminio da 100 µl, con tappo, sempre di alluminio, sigillabile. Per ogni prova sono stati utilizzati 80-100 mg di campione.

2.2.4 Prova termogravimetrica

Il comportamento a caldo del calcio nitrato tetraidrato è stato investigato mediante una termobilancia Mettler-Toledo TGA/DSC 1. Essendo il sensore della termobilancia equipaggiato con quattro termocoppie, è possibile anche in questo caso effettuare misurazione di calorimetria differenziale, secondo i principi esposti nel paragrafo precedente, e con la sola differenza che in questo caso il riferimento (crogiolo vuoto)

2.2.5 Prove corrosione in condizioni statiche

Il set-up in Fig. 7 è stato utilizzato per le prove di compatibilità fra sali fusi e materiali. Essendo l'attività sperimentale partita nello stesso periodo dello studio sul ternario Ca/K/Na nitrato, si è utilizzata la miscela più commercialmente diffusa, cioè Ca(NO₃)₂/NaNO₃/KNO₃ 42,2/15,3/42,5 %p. In ogni caso è evidente che sola la cinetica di corrosione può essere influenzata dalla corrosione, e che i risultati ottenuti sono rappresentativi anche per miscele contenenti altre percentuali di KNO₃, NaNO₃ o Ca(NO₃)₂.

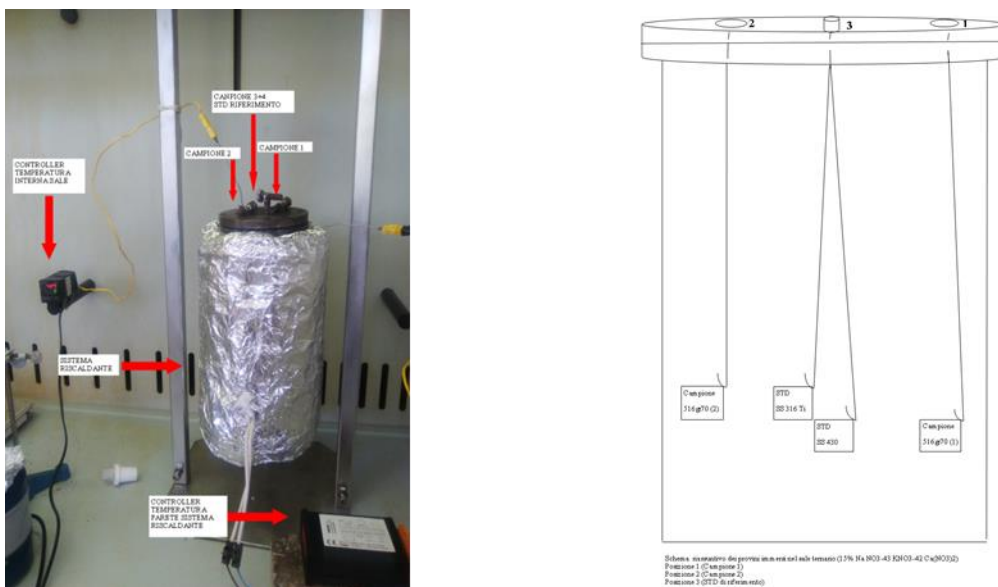


Figura 7. Apparato sperimentale utilizzato per le prove di corrosione in condizioni statiche (a sinistra). A destra: disposizione dei provini.

Circa 1 kg della summenzionata miscela è stato preparato ed introdotto in un contenitore di acciaio inox (SS 304). La miscela è stata deidratata e mescolata, quindi sono stati introdotti i provini. La temperatura del fuso è stata misurata al centro ed è stata impostata a 425 °C. Un sistema PID è stato utilizzato per il controllo della temperatura. La prova è durata 980 ore.

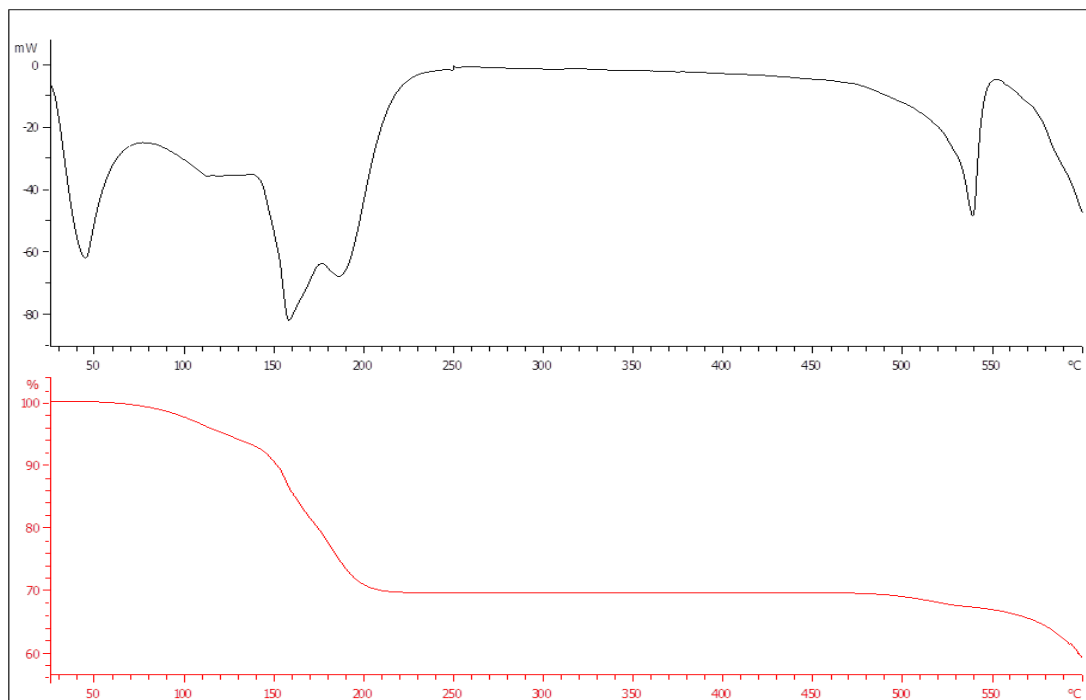
Dopo il test, i provini sono stati estratti, lavati con H₂O e asciugati. Le microfotografie ad alto ingrandimento sono state ottenute per mezzo di un Jeol JSM-5510LV. La composizione chimica di superficie è stata mappata tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS) con un sistema IXRF EDS-2000. I campioni sono stati montati direttamente su un nastro conduttivo di carbone a doppia faccia.

2.3 Diagramma di fase ternario Ca/K/Na NO₃. Sottosistemi binari

Per una migliore comprensione del sistema ternario è necessario investigare preliminarmente i suoi sottosistemi binari. Questo soprattutto per investigare la solubilità e l'effetto del calcio nitrato con NaNO₃ e KNO₃.

2.3.1 Considerazioni sul calcio nitrato

Il calcio nitrato è presente commercialmente nella sua forma idrata (tetraidrata di solito). Contrariamente ai nitrati di sodio e di potassio, non presenta, nella sua forma anidra, una transizione di fase solido/liquido ma a caldo decompone in CaO più, presumibilmente, ossidi di azoto (Fig. 8).



**Figura 8. Analisi termogravimetrica del calcio nitrato tetraidrato (rampa 10 °C/min, aria 50 NmL/min).
L'acqua viene persa completamente sotto i 200 °C, da 450 °C circa diventa evidente
la decomposizione del nitrato anidro, con conseguente perdita di peso**

Per questo motivo, il comportamento delle miscele fra questo nitrato ed i due alcalini deve essere studiato accuratamente, in particolare, riguardo la "solubilità" del Ca(NO₃)₂ in essi.

2.3.2 Miscela binaria AB (NaNO₃/KNO₃)

La miscela fra potassio e sodio nitrato è stata investigata in maniera approfondita nella letteratura scientifica. Qui non verranno considerate transizioni in fase solida, ma solo le curve di solidus e di liquidus. I dati ottenuti sperimentalmente corrispondono a quanto riportato da Bradshaw et al [16] e Zhang et al. [19].

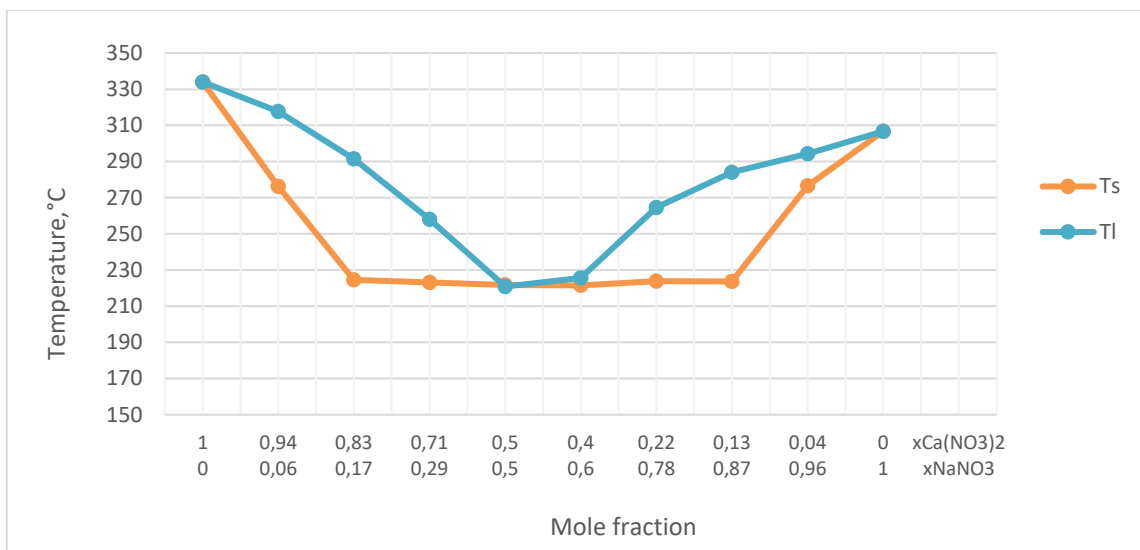


Figura 9. Diagramma di fase miscela A/B (NaNO₃/KNO₃)

Il punto di eutettico si trova ad una composizione equimolare, 50/50. In effetti, il comune utilizzo negli impianti solari della miscela 64/36 molNaNO₃/molKNO₃ (cioè 60/40 in peso) si deve ad un compromesso fra il minor costo del sodio nitrato e il contemporaneo mantenimento di un basso liquidus point.

2.3.3 Miscela binaria AC (NaNO₃/Ca(NO₃)₂)

E' stato possibile ottenere solo un diagramma di fase parziale, mostrato in Fig. 10.

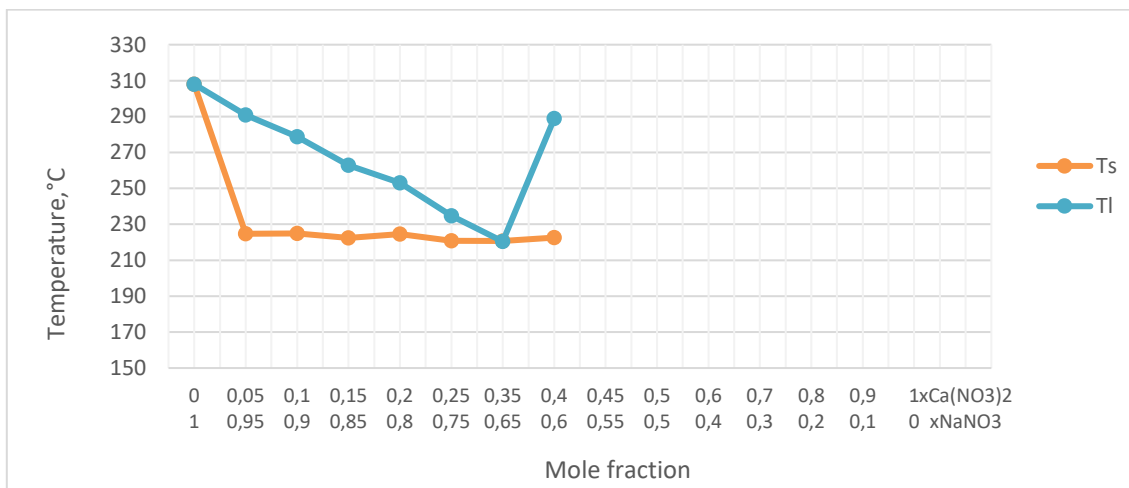


Figura 10. Diagramma di fase miscela A/B (NaNO₃/Ca(NO₃)₂)

Ricordando che non è presente la transizione di fase solido/liquido nel calcio nitrato, quello che avviene è una limitata solubilità del Ca(NO₃)₂ nel nitrato di sodio. All'aumentare delle frazione molare di questa specie, si raggiunge un punto di eutettico (corrispondente praticamente a un rapporto molare Na/Ca//NO₃ di 2:1), quindi la temperatura di inizio solidificazione continua a riaumentare fino a che, da 50/50 in poi, non si ferma ad un valore costante, indicativo delle costanza in composizione della miscela liquida formata. E' da notare che questo diagramma di fase non corrisponde a quanto riportato da Gomez et al [12] (vedere paragrafo 1.1).

2.3.4 Miscela binaria BC ($\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

Ancora più complessa è la situazione con questa miscela. Oltre alla presumibile solubilità limitata del calcio nitrato nel fuso, quando la frazione molare del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ è superiore a 0,3 si nota la presenza di una transizione vetrosa (vedere anche rif. [12]) durante il riscaldamento. Durante il raffreddamento non si riesce più a rilevare la transizione liquido/solido, a causa sia della bassa entalpia associata che, soprattutto, di una probabile bassa cinetica di solidificazione. La figura 11 mostra il diagramma di fase ottenuto, e la figura 12 i pattern ottenuti con il DSC.

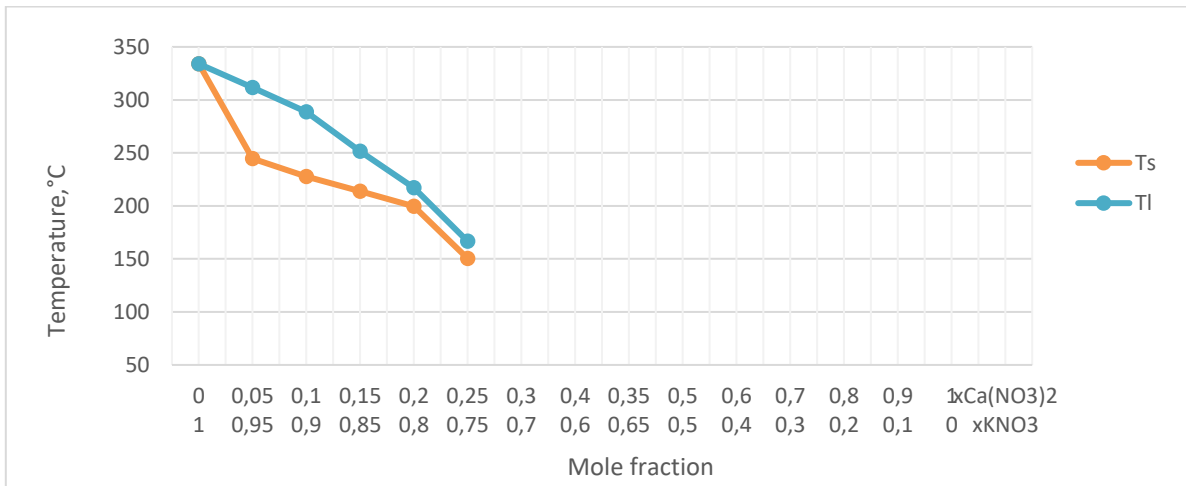


Figura 11. Diagramma di fase miscela A/B ($\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

Si evince comunque che un punto di eutettico è presente quando KNO_3 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sono circa in rapporto molare 2:1. Anche in questo caso quanto ottenuto non corrisponde a quanto riportato in [12].

L'assenza della transizione esotermica indicante la solidificazione è evidente per le composizioni 65-35 e 60-40 in Figura 12.

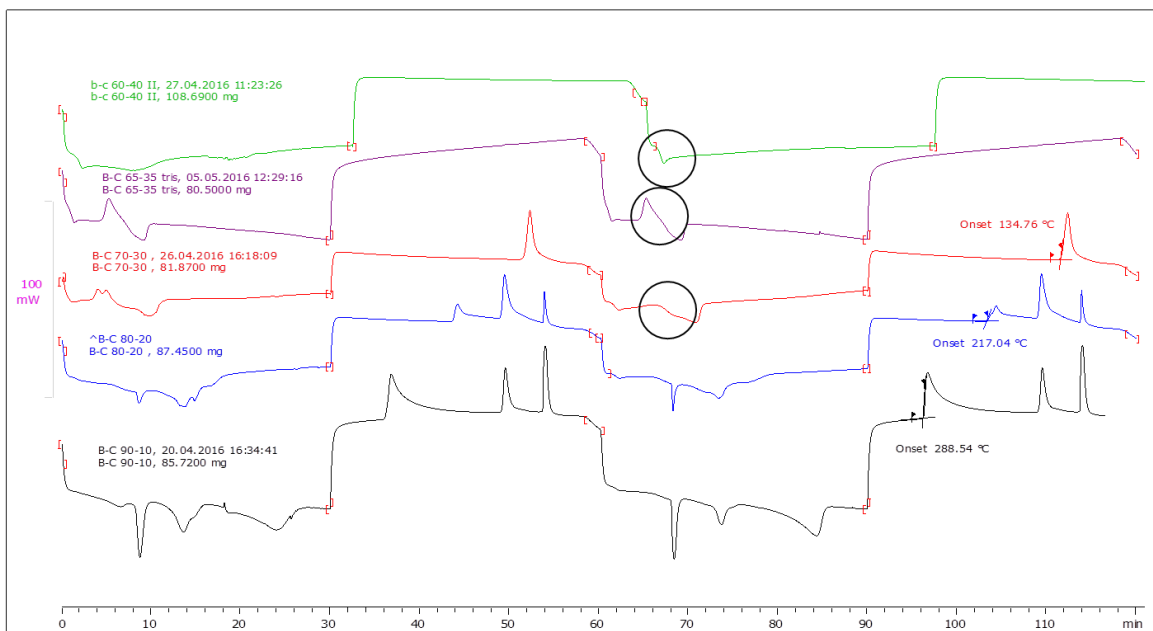


Figura 12. Curve calorimetriche per alcune miscele B/C ($\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). In nero (% molari) 90-10, in blu 80-20, in rosso 70-30, in viola 65-35, in verde 60-40. I cerchietti indicano la T_g (transizione vetrosa). In tutti i casi si è utilizzata una rampa di riscaldamento $50 \rightarrow 300$ °C a 10 °C, poi raffreddamento $300 \rightarrow 50$ °C a -10 °C, ripetute un'altra volta. Fa eccezione la curva verde dove invece le quattro rampe sono state effettuate a ± 7 °C min

Vista la possibile lentezza nel cambiamento di fase liquido/solido, anche i punti comunque ottenuti nel diagramma di fase sono da verificare. Un rallentamento nella rampa di raffreddamento non produce risultati rilevabili, per cui si è deciso di investigare un metodo alternativo per la misurazione dell'insorgenze di transizione di stato.

2.3.5 Verifica del punto di congelamento della miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 16/48/36 (%p)

Come visto in precedenza, oltre alla miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 15/43/42 (%p), anche un'altra composizione, 16/48/36 (%p), è stata proposta in letteratura per scopi commerciali.

Preliminarmente, e prima di una completa investigazione del diagramma di fase ternario, risultava di interesse l'investigazione delle proprietà termofisiche di questo fluido termico. In questo paragrafo viene descritta la misura del punto di congelamento.

Come già discusso nel paragrafo 1.1 (rif. [12]) non è possibile rilevare il punto di inizio solidificazione per calorimetria differenziale. Per sopperire a tale impossibilità, si è ricorso ad un'analisi visuale (fig. 13). Circa 2 gr della miscela sono stati introdotti, assieme ad un'ancoretta magnetica, in un pallone di vetro Pirex, a sua volta posizionato in un mantello riscaldante e provvisto di un sistema di agitazione. Una termocoppia è stata inserita all'interno del fuso, che è stato tenuto in agitazione per tutto l'intervallo di temperature alle quali si trovava nello stato liquido. La solidificazione si evidenzia dal rallentamento (inizio solidificazione), e successivo bloccaggio (completa solidificazione), dell'ancoretta magnetica.

Il test visivo ha evidenziato che il range termico, entro cui si innesca ed esaurisce la solidificazione della suddetta miscela, risulta molto ristretto: 108-110°C. Tale risultato è indice della quasi perfetta corrispondenza tra punto di liquidus e solidus, il che in altre parole si traduce nella concreta possibilità che $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 16/48/36 (%p) rappresenti la miscela eutettica per il ternario di interesse.

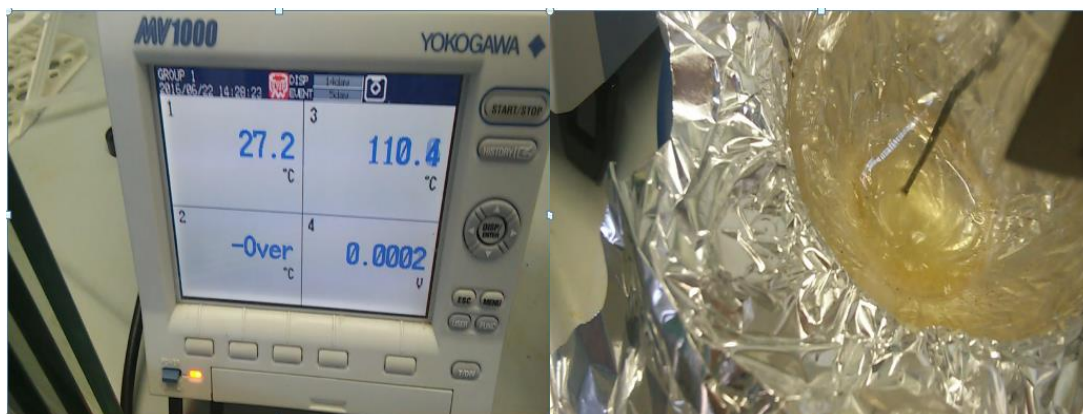


Figura 13. Descrizione prova visuale per la determinazione del punto di inizio solidificazione della miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 16/48/36 (%p). La temperatura rilevata nel terzo canale del registratore di temperature a sinistra (Yokogawa) corrisponde al bloccaggio dell'ancoretta magnetica, dovuto a formazione di solido, rilevato nel pallone di Pirex a destra nella figura

Oltre a questo tipo di verifiche, molto laboriose, un metodo pratico per verificare almeno la temperatura di inizio formazione del solido, e con più difficoltà quella corrispondente al completamento della solidificazione, può essere rappresentata da uno studio di viscosità.

Il metodo consiste nella misura della viscosità a varie temperature. Dato che il passaggio da fase liquida a solida comporta un incremento estremo di viscosità (in realtà parlare di viscosità per un solido non ha senso ma per i nostri intenti parleremo di "viscosità tendente all'infinito") si presume che sia possibile riducendo progressivamente la temperatura del fuso, individuare l'intervallo di transizione di fase (punti di liquidus e solidus) proprio monitorando l'andamento della viscosità.

Da modelli di letteratura, come per esempio l'equazione di Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH), utilizzata per miscele di nitrati [15], e riportata qui di seguito:

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

si può evincere la prevedibile proporzionalità inversa fra viscosità e temperatura.

Nel nostro caso però, invece di tentare di determinare l'asintoto verticale (la T_0 che determinerebbe $\mu \rightarrow \infty$) con metodi particolarmente laboriosi, si è verificato che si possono ottenere risultati accurati anche utilizzando un approccio totalmente empirico, dove si mantiene una proporzionalità inversa più complessa fra viscosità e temperatura.

Nello specifico è possibile individuare matematicamente un valore di temperatura in corrispondenza del quale la viscosità subisce un incremento tale da determinare un massimo della derivata nel tempo dell'inverso della viscosità, a cui si associa anche una variazione di pendenza graficamente rilevabile nell'andamento della viscosità con la temperatura (T liquidus).

Continuando poi a diminuire la temperatura si arriva ad una situazione nella quale più nessuna viscosità, nemmeno apparente, può essere misurata dalla strumento; questa temperatura può essere presa come rappresentativa della T solidus e individuata in maniera accurata facendo in sostanza tendere a zero l'inverso della viscosità. La curva della temperatura vs l'inverso della viscosità viene interpolata in modo assolutamente empirico, senza nessuna correlazione di significato fisico, utilizzando equazioni polinomiali. I punti lontano dalla temperatura di solidus servono appunto per un miglior fittaggio di queste curve.

Evidentemente, l'utilizzo di questo metodo per miscele con temperature di transizione del tutto incognite sembra difficilmente proponibile, in quanto è indispensabile infittire di molto gli intervalli di temperatura vicino al presunto liquidus point.

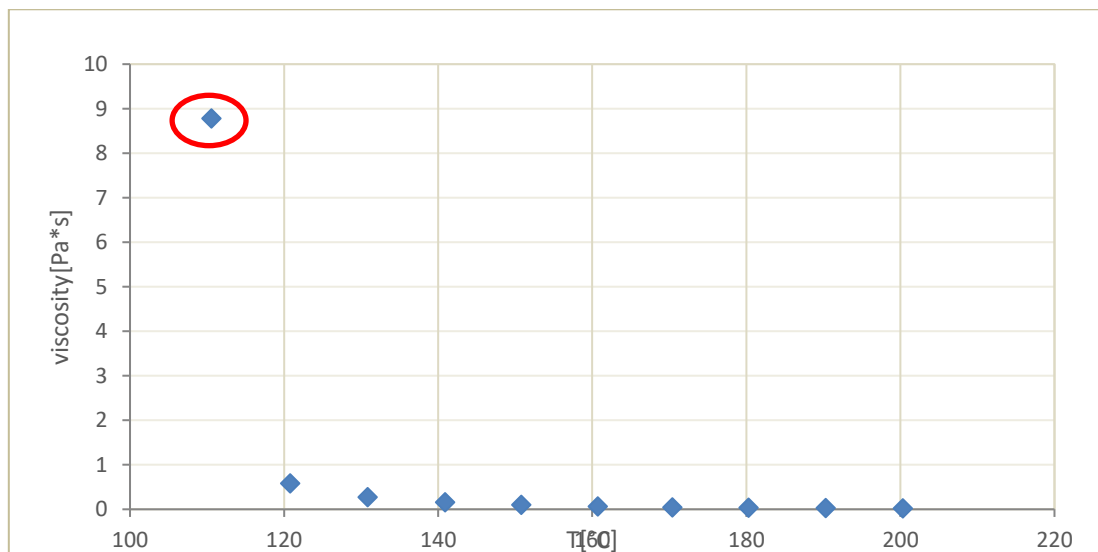


Figura 14. Miscela NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 16/48/36 (%p). Viscosità dinamica (in Pa·sec) rispetto alla temperatura in °C

Applicando il metodo appena descritto per la miscela NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 16/48/36 (%p), si è ottenuto che un valore di T pari a circa 109 °C, è sia il punto in cui si ha sia una visibile variazione di pendenza nella curva μ vs T (corrispondente ad un massimo della derivata nel tempo di $1/\mu$), come visibile in Fig.14, che il valore a cui tende la curva T vs $1/\mu$ per $1/\mu \rightarrow 0$ (equivalente a $\mu \rightarrow \infty$). In altre parole nell'intorno di 109 °C è possibile individuare sia il liquidus che il solidus point il che significa che la miscela in esame è eutettica (o prossima all'eutettico), perfettamente in accordo con quanto si è evinto dall'analisi visiva.

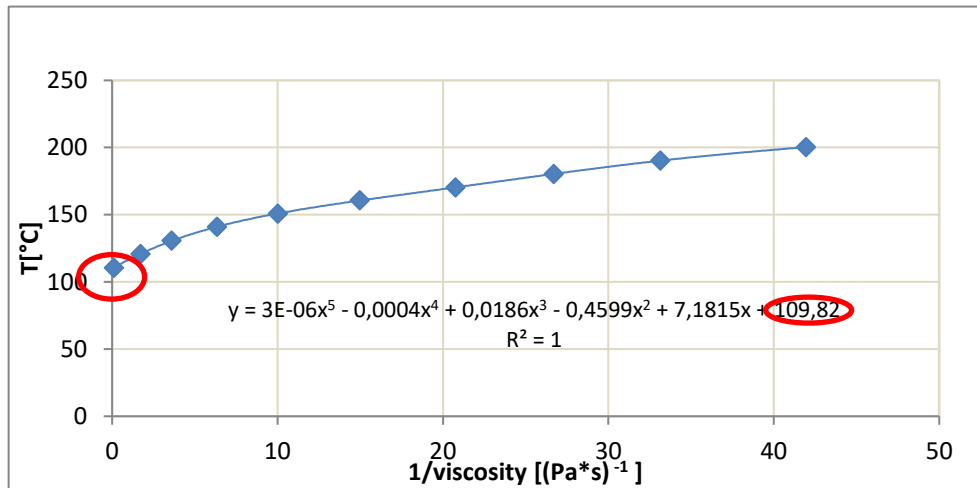


Figura 15. Miscela NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 16/48/36 (%p). Temperatura in °C in funzione dell'inverso della viscosità dinamica (1/(Pa·sec))

Da lavori precedenti [9], si era rilevato un punto di congelamento di 126 °C per la composizione NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 15/43/42 (%p), per cui si ottiene una diminuzione di circa 15 °C con quest'altro ternario. Inoltre, la diminuzione del contenuto di calcio potrebbe portare ad un rallentamento della cinetica di decomposizione di questa specie a CaO.

2.3.6 Diagramma ternario sistema ABC

Vista la difficoltà di costruire sperimentalmente un diagramma ternario, per il quale occorrerebbe la determinazione di varie decine di punti sperimentali, che, come descritto in precedenza, sono difficilmente determinabili, riguardo alcune composizioni, con metodi calorimetrici.

Per questo motivo si è cercato di sviluppare un modello predittivo per la miscela ternaria, da verificare in futuro e perlomeno utilizzabile in maniera semi-quantitativa per determinare composizioni con possibili bassi punti di freezing point.

In prima istanza, si possono utilizzare i dati disponibili con un modello basato sulla teoria delle soluzioni regolari [20][21][22]. Per una trattazione teorica completa si rimanda alla letteratura citata, in sintesi, si effettuano due approssimazioni iniziali:

- si considera l'energia libera di mescolamento, sia fra solidi che fra liquidi, dovuta solo alla non idealità dell'entalpia (quindi l'entropia di mescolamento è considerata come per miscele ideali)
- l'entalpia di mescolamento di una miscela binaria si esprime in funzione delle frazioni molari dei componenti, per esempio, per un generico binario AB (dove L sta per liquido ed S per solido):

$$\Delta H_{mix}^L_{AB} = X_A^L X_B^L (a^L_A + b^L_A X_A^L + c^L_A X_A^L X_B^L)$$

$$\Delta H_{mix}^S_{AB} = X_A^S X_B^S (a^S_A + b^S_A X_A^S + c^S_A X_A^S X_B^S)$$

Il contributo parziale molare (per A o per B) dell'entalpia di eccesso si può quindi calcolare con l'equazione di Gibbs-Duhem, per esempio:

$$\overline{\Delta H}_{mix}^{A_L} = \Delta H_{mix} - X_{BL} \frac{d\Delta H_{mix}}{dX_{BL}}$$

per ogni componente, l'energia libera parziale molare (potenziale chimico) di transizione di fase risulterà quindi la somma di tre contributi: il contributo "ideale", ricalcolato alla temperatura effettiva di transizione, utilizzando l'equazione di Kirchoff; il contributo di eccesso dato dalla non idealità del mescolamento in fase

liquida (sempre considerando la non idealità solo per il contributo entalpico); il contributo di eccesso dato dalla non idealità del mescolamento in fase solida. Per esempio, per il componente A di una miscela A-B:

$$\Delta G_A = (\Delta H_A - T\Delta S_A) + (\overline{\Delta H}_{mix}^{AL} - T\overline{\Delta S}_{mix}^{AL}) - (\overline{\Delta H}_{mix}^{AS} - T\overline{\Delta S}_{mix}^{AS})$$

e:

$$\Delta G_A = \left[\left(\Delta H^0 - \int_T^{T_{MP}} (C_{PL} - C_{PS}) dT \right) - T \left(\Delta S^0 - \int_T^{T_{MP}} \frac{(C_{PL} - C_{PS})}{T} dT \right) \right] + \left[\left(\Delta H_{Lmix} - X_{BL} \frac{d\Delta H_{Lmix}}{dX_{BL}} \right) - T(-R \ln X_{AL}) \right]_L - \left[\left(\Delta H_{Smix} - X_{BS} \frac{d\Delta H_{Smix}}{dX_{BS}} \right) - T(-R \ln X_{AS}) \right]_S$$

sostituendo ai ΔH_{Lmix} e ΔH_{Smix} le espressioni dipendenti dai parametri empirici e dalle frazioni molari, e considerando che, evidentemente, il potenziale chimico si annulla durante una transizione di fase, è possibile determinare i parametri a,b,c.

Questo calcolo è stato effettuato per i tre sottosistemi binari descritti in precedenza, utilizzando il programma Scilab. Si sono in pratica utilizzate le terne X_{AS} , X_{AL} , T presenti nei diagrammi di fase precedentemente descritti.

A questo punto si può utilizzare un approccio diretto per la modellazione del ternario, che consiste nel considerare le entalpie di eccesso del sistema ternario come somma di quelle binarie:

$$\Delta H_{mix}^L_{ABC} = \Delta H_{mix}^L_{AB} + \Delta H_{mix}^L_{BC} + \Delta H_{mix}^L_{AC}$$

$$\Delta H_{mix}^S_{ABC} = \Delta H_{mix}^S_{AB} + \Delta H_{mix}^S_{BC} + \Delta H_{mix}^S_{AC}$$

quindi si calcola, sempre con l'equazione di Gibbs Duhem, l'entalpia di eccesso parziale molare per ciascun componente A, B e C, ottenendo, con il procedimento già descritto, un'equazione per il potenziale chimico per ciascun componente. Per esempio, per il componente A:

$$\Delta G_1^A = [\Delta H a^0 - \Delta C_{PA} * (T_{MPA} - T)] - [T\Delta S^0 - \Delta C_{PA} * (T \ln \frac{T_{MPA}}{T})]$$

$$\Delta G_2^A = \Delta H_{mix}^L_{ABC} + (1 - X_A^L) \frac{d\Delta H_{mix}^L_{ABC}}{dX_A^L} + RT \ln X_A^L$$

$$\Delta G_3^A = \Delta H_{mix}^S_{ABC} + (1 - X_A^S) \frac{d\Delta H_{mix}^S_{ABC}}{dX_A^S} + RT \ln X_A^S$$

$$\Delta G_{TOT}^A = \Delta G_1^A + \Delta G_2^A - \Delta G_3^A$$

stessa cosa evidentemente per i componenti B e C. Considerando anche i vincoli sulle frazioni molari, si ottiene un sistema di cinque equazioni:

$$\Delta G_{TOT}^A = 0$$

$$\Delta G_{TOT}^B = 0$$

$$\Delta G_{TOT}^C = 0$$

$$X_A^L + X_B^L + X_C^L = 1$$

$$X_A^S + X_B^S + X_C^S = 1$$

che permetterebbero di descrivere le curve di solidus e di liquidus del ternario. Purtroppo, utilizzando i parametri ottenuti per i sottosistemi binari, il sistema di equazioni non è andato a convergenza. Questo può essere dovuto alla non validità del modello ma anche alle incertezze sui valori ottenuti per i sottosistemi AC

e BC, causate, come discusso, da probabili effetti cinetici che impediscono un'accurata misura delle temperature di inizio transizione di fase. Un altro problema è evidentemente dovuto al fatto che il componente C (qui il calcio nitrato) come precedentemente mostrato non fonde ma direttamente decompone, per cui presenta, all'interno dell'espressione di ΔG_{TOT}^C dei valori fittizi per la temperatura di transizione del componente puro, e per le relative entalpia, entropia e differenza di calore specifico.

Viste le incertezze sperimentali, risolvibili solo con lunghe misurazioni visive o viscosimetriche, è difficile verificare la validità del modello, per cui si è deciso di procedere in maniera totalmente empirica, utilizzando i seguenti criteri:

- si ricalcolano tutti i coefficienti a e b (i coefficienti c si considerano nulli) utilizzando dati sperimentali sicuramente verificati per il sistema ternario e del binario AB (ampiamente verificato, anche nella letteratura scientifica)
- In particolare si utilizzano 6 punti del ternario ABC (tabella 1) e quelli del binario AB. Il software utilizzato per risolvere il sistema di equazioni risultante è stato l'Engineering Equation Solver (EES).

Tabella 1. Composizione in % molare delle miscele ternarie utilizzate per il modello

	Miscela (mol%)					
	1	2	3	4	5	6
NaNO ₃	0,21	0,21	0,33	0,4	0,256	0,232
KNO ₃	0,54	0,49	0,34	0,4	0,645	0,587
Ca(NO ₃) ₂	0,25	0,3	0,33	0,2	0,099	0,181
T liquidus (°C)	109	125	141	177	209	152

I parametri ottenuti sono riassunti nella tabella 2.

Tabella 2. Parametri per il modello utilizzato

Parametro	Cal/mol
a_A^l	4472
a_B^l	-10413
a_C^l	-9752
a_A^s	2596
a_B^s	-6537
a_C^s	-44546
b_A^l	-4050
b_B^l	-1131
b_C^l	88466
b_A^s	-309,4
b_B^s	-6704
b_C^s	190592
c_A^l	0
c_B^l	0
c_C^l	0
c_A^s	0
c_B^s	0
c_C^s	0

Applicando i parametri ottenuti si è cercato di ricostruire il diagramma ternario, ma solo per certe zone (dove la frazione molare del nitrato di calcio è inferiore a 0.3) si è potuta ottenere convergenza, inoltre affetta da una tolleranza fino al 20%. Quest'ulteriore risultato dimostra anche la molta probabile inadeguatezza del modello. L'unico risultato di un certo interesse è l'identificazione qualitativa di zone con le temperature di liquidus più basse. In particolare, il modello non mostra convergenza nelle zone attorno alle miscele ternarie studiate in questo report (tranne nelle composizioni immediatamente vicine, come ovvio, visto che queste

due formulazioni sono state usate per il modello), ma indica come i punti più basso fondenti zone dove il sodio nitrato è in eccesso.

La Figura 16 mostra il risultato ottenuto. Oltre alla costruzione di un più rappresentativo diagramma ternario, un ulteriore sforzo verrà dedicato nel futuro nell'analisi sperimentale nella zona indicata dal diagramma in figura 16.

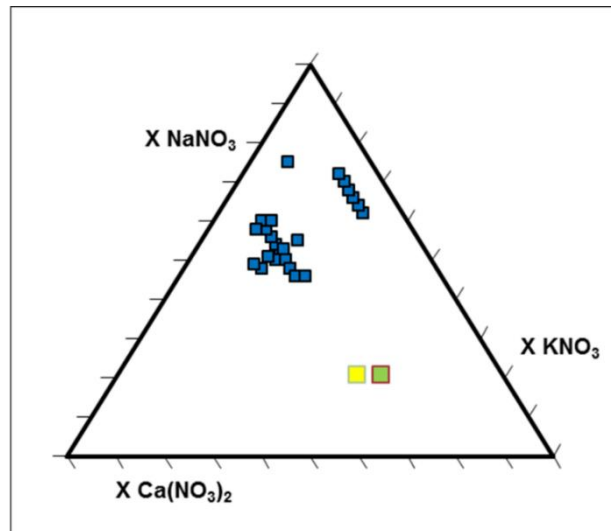


Figura 16. Punti con minore temperatura di liquidus secondo il modello utilizzato (in blu). Per confronto, sono stati inseriti, rispettivamente, in giallo e verde i punti corrispondenti alle miscele $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 42,2/15/42 e 36/16/48 p%

Riassumendo il lavoro svolto, una tracciatura sperimentale del diagramma ternario per il sistema $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ risulta molto complicato, non solo per l'alto numero di punti necessari, ma anche per la difficoltà di rilevare i punti di transizione di fase mediante calorimetria differenziale. Si è cercato di ovviare al problema analizzando, almeno parzialmente, i tre sottosistemi binari, ma, anche in questo caso si sono rilevate difficoltà nella determinazione dei punti di inizio solidificazione o liquefazione. Inoltre, è evidente che i modelli presenti in letteratura per le miscele di nitrati e/o nitriti non sono validi per questo ternario, sicuramente anche a causa di transizioni di fase solido/solido vicino alla liquefazione, presenti con alcune composizioni.

In ogni caso alcuni risultati sono stati ottenuti: la determinazione di un limite di solubilità del nitrato di calcio in quelli alcalini, e alcune zone del diagramma ternario da investigare meglio nel prossimo futuro per la ricerca di nuove composizioni basso fondenti.

2.4 Viscosità miscela Ca/K/Na//NO₃

2.4.1 Effetto del contenuto di calcio nitrato sulle miscele Ca/K/Na//NO₃

Come già verificato sia in letteratura che in lavori effettuati in passato [9][15] il calcio nitrato ha l'evidente effetto di aumentare, rispetto ai soli nitrati alcalini[9], la viscosità dinamica delle miscele nelle quali è presente. Per quantificare questo fatto si è scelto di partire dalla miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 16/48/36 (%p), e di preparare altre tre miscele dove il rapporto in peso/moli fra NaNO_3 e KNO_3 rimane invariato, ma la percentuale molare di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, rispetto alla somma $\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$, viene portata a 2/3, 1/3 ed a zero.

Nella tabella 3 sono riportate le percentuali molari e ponderali delle quattro miscele utilizzati (la viscosità della miscela 4 era già stata misurata, come descritto nel paragrafo 1.3.6). La viscosità dinamica è stata misurata da 300 a 400 °C, in maniera da tenersi lontano sia dal limite di stabilità del nitrato di calcio che dai punti di congelamento delle miscele.

Tabella 3. Composizione in % molare e in peso delle miscele utilizzate

	mol %				p %			
	miscela				miscela			
	1	2	3	4	1	2	3	4
NaNO ₃	28,4	25,6	23,2	21,3	25,0	21,1	18,2	16,0
KNO ₃	71,6	64,5	58,7	53,8	75,0	63,2	54,5	48,0
Ca(NO ₃) ₂	0,0	9,9	18,1	24,8	0,0	15,8	27,3	36,0
% molCa(NO ₃) ₂ /mol(NaNO ₃ +KNO ₃)	0	11,0	22,0	33,1				

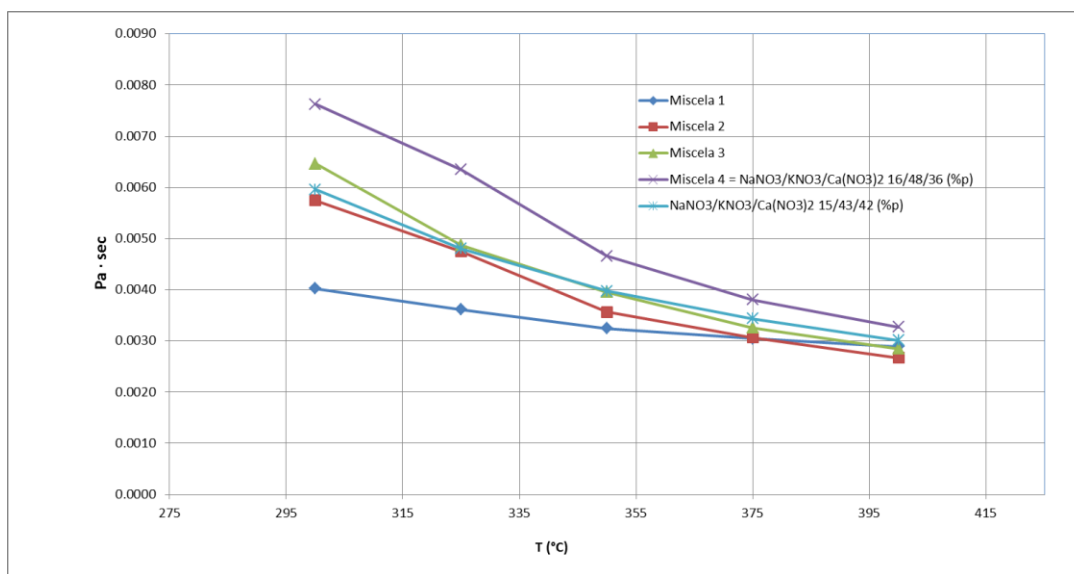


Figura 17. Viscosità dinamica per miscela a vario contenuto di calcio nitrato; per confronto è anche inserito il ternario NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 15/43/42 (%p)

I risultati sono riassunti nella figura 17, come si può notare l’effetto del calcio risulta evidente soprattutto a basse temperature. E’ anche interessante notare un certo effetto dato dal contenuto di potassio, confrontando l’ “Hitec XL” (NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 15/43/42 (%p)) con la miscela 4, che, come detto, non è altro che la già studiata NaNO₃/KNO₃/Ca(NO₃)₂ 16/48/36 (%p). Questo incremento della viscosità a temperature verso o più basse di 300 °C potrebbe in parte compensare il vantaggio di utilizzare una miscela più bassofondente ma più ricca in KNO₃.

2.5 Prove di corrosione in condizioni statiche

Lo scopo di questa campagna sperimentale è stato la verifica della compatibilità fra miscele ternarie di nitrati e leghe metalliche a basso costo. Considerato che la presenza di nitrato di calcio limita la massima temperatura di utilizzo a poco più di 400 °C [9][10], questa caratteristica potrebbe essere utilizzata per impiegare come materiali da costruzione, per tubazioni, serbatoi e valvole, acciai non inox e a più basso costo. In particolare, si è scelto di testare una lega abbastanza economica, un carbon steel, l’ASTM 516 gr70. L’utilizzo di questo materiale a temperature inferiori ai 500 °C è stato in effetti proposto nella letteratura scientifica [8], e il nostro lavoro si propone come verifica. Come riferimento sono stati usati due acciai inox, uno di tipo austenitico, una lega speciale contenente Ti (AISI 316 Ti), di grande resistenza alla corrosione, ma anche costoso. La presenza di titanio previene fenomeni di sensitivazione provocati dalla precipitazione, ad alta temperatura, di carburo di cromo [23]. Una seconda lega è di tipo ferritico, AISI 430; questo materiale possiede buona resistenza meccanica, al calore ed alla corrosione e, non contenendo nichel e molibdeno, è un prodotto meno costoso rispetto agli acciai inox austenitici.

Le tabelle 4-6 mostrano la composizione tipica dei tre acciai utilizzati (naturalmente il ferro è il complemento a 100).

Tabella 4. Composizione ASME 516 gr 70

Elemento	p%	
	Min	Max
C	0,1	0,22
Mn	1	1,7
Cr	-	0,3
S	0,03	0,03
Si	0,015	0,6
P	0,03	0,04

Tabella 5. Composizione AISI 430

Elemento	p%	
	Min	Max
C	-	0,12
Mn	-	1
Mo	-	-
Ni	-	0,5
Cr	16	18
S	-	0,03
Si	-	1
P	-	0,04

Tabella 6. Composizione AISI 316Ti

Elemento	p%	
	Min	Max
C	-	0,08
Mn	-	2
Ni	10,5	13,5
Cr	16,5	18,5
Mo	2	2,5
Si	-	1
Ti	5 x C	0,7

2.5.1 Risultati per 516 gr 70

Praticamente nessuna differenza in peso è stata rilevata dopo la prova di corrosione in statico.

La fig. 18 mostra il confronto fra le immagini SEM rappresentative della superficie del provino prima e dopo il test, e a tre diversi ingrandimenti. Non essendo stato il campione preventivamente rettificato la superficie è irregolare. Dopo il test non si notano differenze strutturali rilevanti, e la superficie appare priva di fenomeni di frattura o attacchi fra i granuli.

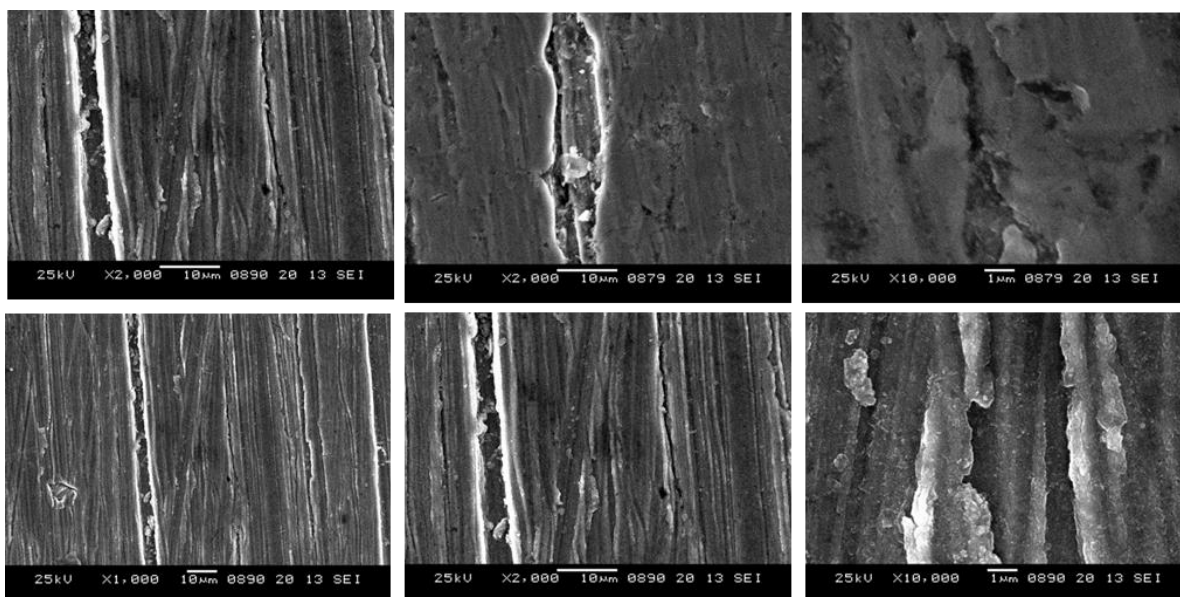


Figura 18. ASTM 516 gr 70, confronto fra immagini SEM del campione prima del test (sopra) e dopo (sotto) a tre ingrandimenti diversi

Nella tabella 7 sono mostrate le composizioni rappresentative superficiali (EDS) misurate prima e dopo il test. Il poco cromo presente nella lega non si trovava inizialmente sulla superficie del provino, che presentava in prevalenza ferro in parte ossidato. Dopo il test la migrazione del cromo in superficie è netta, con presumibile formazione del corrispondente ossido. Questo potrebbe indicare la presenza di uno strato passivamente, che può spiegare la resistenza alla corrosione verificata nelle considerazioni precedenti.

Tabella 7. Analisi superficiale EDS dell'ASME 516 gr 70, comparazione prima e dopo il test di compatibilità

Pre test		Post test	
Elemento	% p	Elemento	% p
O	4,3	O	12,7
Si	0,2	Si	0,4
Cr	-	Cr	10,3
Fe	88,0	Fe	74,2
Mn	0,1	Mn	0,1

2.5.2 Risultati per AISI 430

Il peso del campione è rimasto identico dopo il test. La fig. 19 mostra il confronto fra le immagini SEM rappresentative della superficie del provino prima e dopo la prova. Le immagini a più basso ingrandimento mostrano la presenza iniziale e la permanenza di uno strato protettivo passivato. Dopo il test non si notano differenze strutturali rilevanti, tranne un po' di sporcizia dovuta a residui di nitrati, ne, come aspettato, si evidenziano fenomeni di pitting o attacco intergranulare.

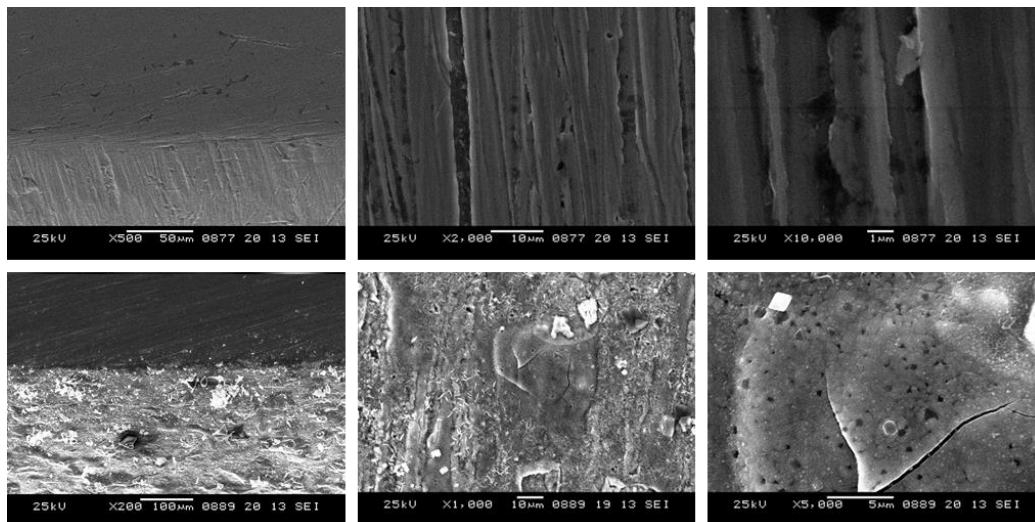


Figura 19. AISI 430, confronto fra immagini SEM del campione prima del test (sopra) e dopo (sotto) a tre ingrandimenti diversi

La tabella 8 mostra delle percentuali rappresentative riguardanti la composizione della superficie del provino, prima e dopo il test. L'aspetto più rilevante è l'assenza di cromo dallo strato più esterno dopo la prova, assieme alla, aspettata, ossidazione dello stesso.

Tabella 8. Analisi superficiale EDS dell'AISI 430, comparazione prima e dopo il test di compatibilità

Pre test		Post test	
Elemento	% p	Elemento	% p
O	3,4	O	38,9
Si	0,5	Si	0,2
Cr	15,2	Cr	<0,1
Fe	81,0	Fe	48,3

2.5.3 Risultati per AISI 316 Ti

Come aspettabile, questa lega particolarmente pregiata, mantiene una superficie stabile e compatta dopo il test sperimentale (Fig. 20).

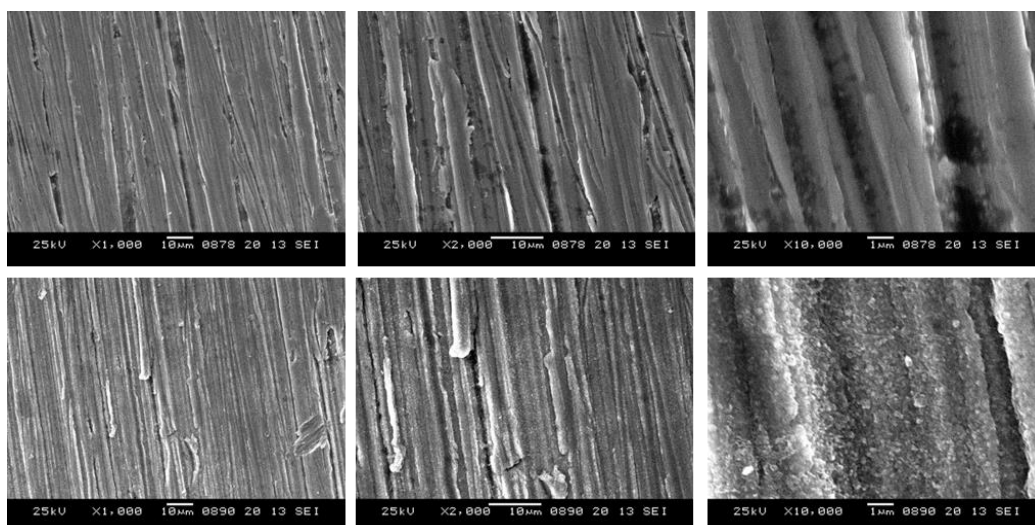


Figura 20. AISI 316 Ti, confronto fra immagini SEM del campione prima del test (sopra) e dopo (sotto) a tre ingrandimenti diversi

Un certo dilavamento del cromo dalla superficie (con ossidazione della stessa) è rilevabile dalla tabella 9.

Tabella 9. Analisi superficiale EDS dell 'AISI 316 Ti, comparazione prima e dopo il test di compatibilità

Pre test		Post test	
Elemento	% p	Elemento	% p
O	trascurabile	O	13,4
Si	-	Si	0,6
Cr	16,6	Cr	13,1
Fe	68,0	Fe	59,5
Mn	1,4	Mn	1,2
Co	0,8	Co	0,7
Ni	10,0	Ni	7,9

2.5.4 Conclusioni sulle prove di compatibilità

Lo scopo principale del lavoro era, come detto, verificare la possibilità di utilizzare un carbon steel economico come materiale per un impianto che impiega le miscele ternarie qui studiate. I risultati sembrano molto incoraggianti, ma vanno completati con prove a più lungo termine e, possibilmente, in condizioni di flusso di sali e/o oscillazioni termiche.

3 Conclusioni

I risultati ottenuti possono essere riassunti in questo modo:

- Lo scopo del lavoro era approfondire e completare i dati sulle miscele ternarie contenenti sodio, potassio e calcio nitrato, visto l'interesse per questi fluidi termici, dovuto al loro relativo basso costo e freezing point
- Uno stato dell'arte completo è stato effettuato, da questo si è potuto rilevare che la miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 16/48/36 (%p) è, per adesso, fra quelle studiate, quello con il più basso punto di inizio solidificazione. Questa miscela, rispetto al più proposto Hitec XL[®], presenta un freezing point di 15 °C minore, una viscosità comparabile, un costo lievemente maggiore, vista la maggiore quantità di nitrato di potassio rispetto a quello di calcio. Un punto interessante è la presumibile maggiore stabilità termica di questa miscela, intesa come una più lenta decomposizione a formare ossidi, vista la minore concentrazione di calcio nitrato presente (riguardo la stabilità termica per queste miscele, si vedano le considerazioni nei precedenti report [9][10]).
- Lo studio dei ternari $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ richiede la preventiva analisi dei sottosistemi binari. La campagna sperimentale ha evidenziato la difficoltà di analizzare per calorimetria differenziale i sistemi binari contenenti calcio nitrato. Metodi visuali o viscosimetrici possono fornire dati abbastanza accurati, ma sono troppo lunghi e costosi per essere realisticamente terminati nel periodo dedicato a questo report. Per finalizzare il lavoro sperimentale sarà necessario in futuro stanziare delle risorse per l'acquisto di un sistema di analisi visiva appropriato e dedicato, per esempio con un capillare immerso in un bagno di olio termico, dei punti di inizio solidificazione e liquefazione. Lo studio teorico dei dati sperimentali ottenuti ha inoltre mostrato l'inadeguatezza dei modelli fin qui utilizzati con successo per predire le transizioni di fase di miscele di nitrati/nitriti alcalini, mostrando la notevole maggiore complessità dei ternari qui studiati. Nel futuro bisognerà incrementare il numero e l'accuratezza dei dati sperimentali e stabilire un modello termodinamico più complesso e corrispondente.
- Molto interessante è il risultato fornito dal test di compatibilità. E' stata dimostrata la possibilità di utilizzare come materiale da costruzione un carbon steel realmente molto economico (516 gr 70). Chiaramente, visto il significativo vantaggio economico di usare queste leghe al posto di acciai inox, sarà molto importante proseguire questi test incrementando il periodo di contatto, utilizzando condizioni dinamiche rispetto alla temperatura ed al flusso dei sali, e testando altri materiali simili.

4 Riferimenti bibliografici

- 1) Lide DR. CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press; 1995
- 2) Hitec technical booklet
- 3) Peng, Q., Wei, X., Ding, J., Yang, J., Yang, X. Research on the preparation and properties of multi-component molten salts (2009) *Taiyangneng Xuebao/Acta Energetica Solaris Sinica*, 30 (12), pp. 1621-1626
- 4) Olivares, R.I., Edwards, W. - LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres (2013) *Thermochimica Acta*, 560, pp. 34-42
- 5) Fernández, A.G., Ushak, S., Galleguillos, H., Pérez, F.J. Development of new molten salts with LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ for energy storage in CSP plants (2014) *Applied Energy*, 119, pp. 131-140
- 6) Sau, S., Corsaro, N., Crescenzi, T., D'Ottavi, C., Liberatore, R., Licocchia, S., Russo, V., Tarquini, P., Tizzoni, A.C. Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids (2016) *Applied Energy*, 168, pp. 96-109
- 7) Zhao, C.Y., Wu, Z.G. Thermal property characterization of a low melting-temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems (2011) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (12), pp. 3341-3346
- 8) 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
- 9) ENEA (2013) National Italian program: Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Ricerca di Sistema Elettrico, Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio. Confronto fra miscela binaria ed una ternaria contenente Calcio
- 10) ENEA (2014) National Italian program: Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Ricerca di sistema elettrico, Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio, confronto fra una miscela binaria ed una ternaria contenente Calcio
- 11) Menzies, A.W.C. The liquidus surface of the ternary system composed of the nitrates of potassium, sodium and calcium (1911) *Journal of The American Chemical Society*, 33 (8), pp. 1366-1375
- 12) 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 (2013) *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 135 (2)
- 13) Pacheco, J.E., Showalter, S.K., Kolb, W.J. Development of a molten-salt thermocline thermal storage system for parabolic trough plants (2002) *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 124 (2), pp. 153-159
- 14) Bradshaw R.W. - Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts - SANDIA report SAND2009-8221, December 2009
- 15) Bradshaw R.W. - Viscosity of Multi-component Molten Nitrate Salts—Liquidus to 200°C, Sandia report - SAND2010-1129, March 2010
- 16) 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
- 17) http://sfera.sollab.eu/downloads/JRA/WP12/Deliverable_R12.4_Guidelines_for_Testing_CSP.pdf
- 18) http://sfera2.sollab.eu/uploads/images/jra/Files/SFERA2_WP15_D15.1%20ProtocolsStandardizedTestingProcedures.pdf

- 19) Zhang, X., Tian, J., Xu, K., Gao, Y. Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in NaNO₃-KNO₃ System (2003) Journal of Phase Equilibria, 24 (5), pp. 441-446
- 20) O. J. Kleppa and L. S. Hersh , Heats of Mixing in Liquid Alkali Nitrate Systems, J. Chem. Phys. 34, 351 (1961)
- 21) D. Mantha, T. Wang , R.G. Reddy , Thermodynamic modelling of eutectic point in the LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ quaternary system, Solar Energy Materials and Solar Cells 118, 18-21 (2013)
- 22) Tizzoni, A.C., Sau, S., Corsaro, N., Giaconia, A., D'Ottavi, C., Licocchia, S. Thermal fluids for CSP systems: Alkaline nitrates/nitrites thermodynamics modelling method (2016) AIP Conference Proceedings, 1734
- 23) 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).