



## Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: verifiche sperimentali dei punti di transizione di fase di miscele selezionate. Determinazione dei diagrammi di fase e validazione dei modelli termodinamici

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

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP:

Verifiche sperimentali dei punti di transizione di fase di miscele selezionate. Determinazione dei diagrammi di fase e validazione de modelli termodinamici

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

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 2<sup>a</sup> annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.2- Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: verifiche sperimentali dei punti di transizione di fase di miscele selezionate. Determinazione dei diagrammi di fase e validazione de modelli termodinamici

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	5
2.1 MATERIALI E METODI UTILIZZATI PER PREPARAZIONE MISCELE QUATERNARIE .....	5
2.2 METODOLOGIA SPERIMENTALE E TRACCIAMENTO DIAGRAMMI DI FASE TERNARI .....	5
2.3 MODELLAZIONE SISTEMI QUATERNARI .....	7
3 VERIFICA DIAGRAMMI TERNARI CON DATI SPERIMENTALI DI LETTERATURA .....	11
3.1 SISTEMA TERNARIO Na/K/Li//NO <sub>3</sub> .....	11
3.2 SISTEMA TERNARIO Na/K/Ca//NO <sub>3</sub> .....	13
3.3 SISTEMA TERNARIO Na/K/NO <sub>3</sub> /NO <sub>2</sub> .....	16
3.4 CONSIDERAZIONI GENERALI .....	18
4 PROGETTAZIONE DI MISCELE QUATERNARIE BASSOFONDENTI DI INTERESSE PRATICO .....	19
4.1 QUATERNARIO Na/K/Li//NO <sub>3</sub> /NO <sub>2</sub> .....	19
4.2 QUATERNARIO Na/K/Ca/Li//NO <sub>3</sub> .....	21
4.3 QUATERNARIO Na/K/Ca/Mg//Cl .....	24
4.3.1 <i>Sottosistemi binari</i> .....	24
4.3.2 <i>Modellazione quaternario Na/K/Ca/Mg//Cl e verifiche sperimentali risultati</i> .....	25
4.4 RIASSUNTO PROGETTAZIONE MISCELE BASSOFONDENTI DI POTENZIALE INTERESSE .....	30
5 CONCLUSIONI.....	30
6 BIBLIOGRAFIA.....	31

## Sommario

Lo sviluppo e diffusione della tecnologia solare a concentrazione è strettamente legato alla selezione e all'ottimizzazione dei fluidi termici da utilizzare per la captazione e il trasferimento dell'energia termica presente nel processo.

Attualmente oli diatermici sono comunemente impiegati a questo scopo, mentre una miscela di nitrati di sodio e potassio, in genere denominata "solar salt", è tipicamente presente come materiale di storage.

Gli oli sono tossici, infiammabili e abbastanza costosi, mentre il "solar salt" presenta un punto di inizio solidificazione relativamente alto, intorno ai 240°C. Per queste ragioni, lo sviluppo di miscele di sali nitrati e nitriti bassofondenti è diventato, negli ultimi anni, un argomento di particolare interesse.

In generale, per ottenere fluidi che solidificano sotto i 150°C è necessario mescolare tre o quattro diversi sali, e quindi, per individuare le zone che presentano i più bassi punti di congelamento, è necessario lo studio di diagrammi fase ternari o quaternari.

Anche se le possibili combinazioni di nitrati e nitriti sono limitate da considerazioni di tipo pratico, riguardanti la tossicità, disponibilità commerciale e prezzo dei materiali di partenza, un'investigazione sperimentale completa di questo tipo di sistemi è molto impegnativa in termini di tempi e costi. Se infatti esistono limitati dati sperimentali riguardo le miscele ternarie, molto poco è disponibile per i diagrammi di fase quaternari.

E' quindi necessario lo sviluppo di modelli termodinamici, i quali sono focalizzati sulla simulazione delle curve/superfici di "liquidus", cioè sui valori di temperatura al di sopra dei quali il materiale è completamente fuso; difatti, in applicazioni pratiche sono i punti di inizio solidificazione che presentano il maggior interesse. Tali sistemi predittivi devono presentare alcune caratteristiche minime: gli unici parametri sperimentali di input richiesti sono le curve di equilibrio di miscele binarie, generalmente abbastanza semplici da ottenere sperimentalmente; il modello deve essere facilmente generalizzabile e implementabile su comuni software di calcolo; i risultati devono perlomeno seguire bene l'andamento sulle superfici di liquidus, in maniera da determinare le zone che presentano le composizioni più bassofondenti, e focalizzare il lavoro sperimentale di verifica su un numero limitato di campioni.

In un precedente report, svolto nell'ambito della linea di attività LA 1.1, era stato descritto e sviluppato un codice predittivo basato sulle equazioni di Wilson per i coefficienti di attività in fase liquida. Il presente documento rappresenta una continuazione di quel lavoro, e descrive la verifica della validità del modello ed il suo utilizzo per la progettazione di nuove miscele con basse temperature di congelamento.

Riguardo i sistemi ternari, per quanto i dati di letteratura siano scarsi, è possibile confrontare i risultati simulati con valori sperimentali che coprono una buona parte dei diagrammi di fase. Il sistema predittivo è stato quindi utilizzato per trovare composizioni bassofondenti di miscele quaternarie. Attraverso considerazioni realistiche, sono stati selezionati due sistemi, uno additivo ed uno reciproco, basati su nitrati e nitriti di metalli alcalini e alcalino terrosi. Per ulteriormente verificare il comportamento del modello, una simulazione è stata anche portata avanti su un materiale più altofondente, cioè una miscela di cloruri. In quest'ultimo caso, la particolare complessità della fase solida all'equilibrio ha reso le predizioni del modello meno accurate, indicando la necessità di un migliore lavoro sperimentale sui sottosistemi binari del quaternario e di incrementare la complessità dei codici di calcolo del sistema predittivo.

## 1 Introduzione

Il presente documento è uno dei due report previsti per la linea di attività LA1.2, dedicata allo sviluppo e caratterizzazione di fluidi termici avanzati per CSP. In particolare, il presente lavoro è focalizzato sulla validazione di modelli descrittivi per i punti di congelamento (inizio solidificazione) di miscele innovative bassofondenti, mentre un secondo report è dedicato allo studio di sistemi simulativi per le altre proprietà termofisiche di tali materiali (calore specifico, densità ecc.). Inoltre, i risultati qui descritti rappresentano anche un completamento delle attività svolte per la linea LA1.1, dove erano stati sviluppati i codici predittivi qui validati.

Considerando che miscele di nitrati e nitriti rappresentano la comune alternativa agli oli termici per applicazioni sotto i 500-600°C [1], l'utilizzo di miscele a basso punto di congelamento (almeno sotto i 150°C) è stata diverse volte sottolineata nella letteratura scientifica [2], [3]. Vista la numerosità delle possibili combinazioni fra nitrati e nitriti alcalini e alcalino terrosi, è necessario predisporre e validare strumenti predittivi che consentano di valutarne i diagrammi di questi materiali, e questo era stato l'oggetto delle attività della linea LA1.1 [4].

Il passo successivo, descritto nel presente documento, era l'utilizzo dei codici di modellazione per proporre nuove miscele, che oltre ad essere bassofondenti devono anche necessariamente presentare costi competitivi, cioè deve essere minimizzata la presenza dei costituenti più costosi, e deve essere garantita una bassa tossicità assieme alla disponibilità commerciale dei componenti.

La prima parte del lavoro descrive sia la validità del modello che la ricerca di materiali innovativi per alcune miscele ternarie. Mentre per questo tipo di materiali sono già disponibili dati sperimentali che praticamente coprono gran parte dei diagrammi di fase corrispondenti, molto poco è presente riguardo i quaternari e, per questo motivo, una campagna sperimentale è stata portata avanti per verificare i punti di inizio solidificazione corrispondenti alle miscele più interessanti ottenute per simulazione. Infine, i valori reali e modellati sono stati confrontati fra di loro ed i risultati discussi.

## 2 Materiali e metodi

### 2.1 *Materiali e metodi utilizzati per preparazione miscele quaternarie*

Per preparare le miscele di nitrati/nitriti e la miscela di cloruri sono stati utilizzati sali puri di grado analitico:  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaNO}_2$  della Sigma Aldrich,  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Carlo Erba,  $\text{LiNO}_3$  Fluka,  $\text{NaCl}$  e  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Carlo Erba,  $\text{KCl}$  Merck e  $\text{MgCl}_2$  Sigma Aldrich.

Sono stati utilizzati due diversi metodi per preparare le miscele quaternarie descritte in questo report.

Le miscele di nitrati e nitriti hanno bassi punti di congelamento, per cui possono essere preparate mescolando i singoli sali in fase liquida. A questo scopo, i nitrati/nitriti costituenti il quaternario sono pesati nelle quantità necessarie e posti in un pallone di Pirex, il quale è portato a circa 350°C in un mantello scaldante. Una volta ottenuta una completa fusione del materiale, un'ancoretta magnetica permette il mescolamento dei componenti, e la miscela così ottenuta è rapidamente raffreddata versandola in una vaschetta d'alluminio. Il solido è quindi polverizzato ed omogeneizzato con mortaio e pestello di agata.

Le miscele di cloruri sono più altofondenti, per cui, in questo caso i sali costituenti la miscela sono pesati nelle corrette proporzioni e disciolti in un becher di Pirex in circa 100ml di acqua deionizzata. La soluzione si omogeneizza con un'ancoretta magnetica e, contemporaneamente, l'acqua viene evaporata ponendo il becher sopra una piastra scaldante e agitante. Anche in questo caso, il solido risultante è polverizzato ed omogeneizzato con mortaio e pestello di agata.

### 2.2 *Metodologia sperimentale e tracciamento diagrammi di fase ternari*

Per la determinazione dei punti di fusione (**liquidus** – **solidus**) delle miscele di sali è stato utilizzato un calorimetro differenziale DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC1, Mettler Toledo), (Figura 1). Lo

strumento è stato predisposto posizionando sugli alloggiamenti due crogioli identici di alluminio scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli viene lasciato vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale.

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. Indio e stagno sono stati usati come standard per calibrare il calorimetro.



Figura 1 - DSC from METTLER TOLEDO presente nei laboratori ENEA-Casaccia; sulla destra il particolare dell'alloggiamento dei crogioli.

La viscosità delle miscele di sali fusi selezionate è stata determinata sperimentalmente, utilizzando un reometro AR 2000ex, mostrato in Figura 2 .



Figura 2 - Reometro AR 2000ex utilizzato e posizionamento del campione per le misure di viscosità.

**La viscosità dinamica di un fluido** è una misura della sua resistenza a fluire quando è applicato uno sforzo tangenziale; la causa di tale resistenza è dovuta agli strati adiacenti di fluido che si muovono con velocità diversa. Il reometro utilizzato in questo lavoro è di tipo rotazionale a piatti paralleli e 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 è 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.

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.

### **Metodo reometrico per la determinazione dei punti liquidus**

Sulla base della letteratura scientifica [5], è impossibile determinare i punti di transizione di fase (liquidus e solidus) di miscele contenenti calcio quando la percentuale molare del nitrato di calcio supera il 20%; ciò è dovuto a una bassa velocità entalpia di transizione.

La viscosità dinamica di un fluido newtoniano (come un nitrato fuso) dipende direttamente dalla temperatura del materiale. L'equazione di Vogel – Fulcher – Tammann – Hesse (VFTH) può essere utilizzata per descrivere l'andamento della viscosità come segue:

$$\log_{10} \mu = A + BT - T_0$$

Eq. 1

Pertanto, in prossimità della temperatura del liquidus, dove inizia a formarsi un solido, si prevede un rapido aumento della viscosità delle miscele e, di conseguenza, si ottiene un comportamento asintotico della viscosità verso la temperatura. In alternativa, i punti di liquidus effettivi possono essere determinati riportando la variazione di temperatura in funzione del corrispondente valore reciproco della viscosità. In questo caso, se i dati vengono interpolati utilizzando una funzione polinomiale (usando il metodo dei minimi quadrati), la temperatura del liquidus è ottenuta direttamente dall'intersezione tra la curva di fitting e l'ordinata.

### **Modellazione**

I codici per le modellazioni sono stati implementati con il software Matlab R2019b. I diagrammi di fase ternari sono stati ottenuti attraverso le funzioni `tercontour` e `tersurf` disponibili nelle librerie Matlab.

### ***2.3 Modellazione sistemi quaternari***

Fra i vari modelli a composizione locale si è scelto di utilizzare il metodo di "Wilson", già impiegato nella letteratura scientifica per miscele di sali fusi [6]–[8] e riportato nel report del primo anno di attività nell'ambito della linea L.A. 1.1 per sistemi binari e ternari non presentanti punti di peritettico [4], ipotizzando come approssimazione la costanza dei parametri di fitting dalla temperatura nell'intervallo di lavoro e l'idealità (non mescolamento) del solido all'equilibrio di fase [6].

Seguendo il metodo riportato da Rocha et al e Tripi et al [9], è possibile ottenere le seguenti espressioni che verranno utilizzate nei paragrafi successivi per i sistemi quaternari, considerando in questo lavoro anche l'eventuale formazione di fasi solide peritettiche.

Lo sviluppo del modello termodinamico segue un approccio in cui l'energia libera di Gibbs a cambiamento di fase, espressa in funzione di ciascuna composizione in ciascuna fase, viene minimizzata. Questa

metodologia è molto simile a quella proposta in precedenza da *Wales et al.* [10] per le miscele di acidi grassi. In una transizione solido-liquido la condizione di equilibrio per ogni componente è:

$$\mu_i^s = \mu_i^l \quad \text{Eq. 2}$$

dove  $\mu$  è il potenziale chimico componente  $i$ , e "s" e "l" stanno per fase "solido" e "liquido". Entrambi i termini possono essere espressi come segue [11]:

$$\mu_i^{0s} + RT \ln \chi_i^s + RT \ln \gamma_i^s = \mu_i^{0l} + RT \ln \chi_i^l + RT \ln \gamma_i^l \quad \text{Eq. 3}$$

$$\frac{\mu_i^{0l} - \mu_i^{0s}}{RT} = \ln \left( \frac{\chi_i^s \gamma_i^s}{\chi_i^l \gamma_i^l} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

Il primo addendo nell'Eq. rappresenta l'energia molare parziale di Gibbs del componente puro  $i$ , valutata alla pressione e temperatura della transizione di equilibrio; il terzo termine contiene i coefficienti di attività e rappresenta il contributo di eccesso. Con alcune approssimazioni, cioè trascurando le variazioni con la temperatura dei termini di calore specifico presenti nella legge di Kirchhoff, è possibile correlare la parte sinistra dell'Eq. 2 con il calore molare parziale associato di fusione  $\Delta\bar{H}_i$  e con la temperatura di fusione  $T_{mi}$  [11]:

$$\frac{\mu_i^{0l} - \mu_i^{0s}}{RT} = \frac{\Delta\bar{H}_i}{RT_{mi}} \left( \frac{T_{mi}}{T} - 1 \right) \quad \text{Eq. 5}$$

e di conseguenza:

$$\ln \left( \frac{\chi_i^s \gamma_i^s}{\chi_i^l \gamma_i^l} \right) = \frac{\Delta\bar{H}_i}{RT_{mi}} \left( \frac{T_{mi}}{T} - 1 \right) \quad \text{Eq. 6}$$

In caso di perfetta immiscibilità in fase solida,  $\chi_i^s \gamma_i^s = 1$  e:

$$\ln(\chi_i^l \gamma_i^l) = - \frac{\Delta\bar{H}_i}{RT_{mi}} \left( \frac{T_{mi}}{T} - 1 \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Ed esplicitando la temperatura di equilibrio in funzione degli altri parametri:

$$T_i = \left( \frac{\Delta\bar{H}_i T_{mi}}{\Delta\bar{H}_i - R \ln(\chi_i^l \gamma_i^l) T_{mi}} \right) \quad \text{Eq. 8}$$

L'Error! Reference source not found. può essere ulteriormente semplificata se si calcola un valore medio per i coefficienti di attività ( $\gamma_i^l$ ), cioè senza considerare la loro dipendenza dalla temperatura. È così possibile ottenere una funzione esplicita correlando composizione e temperature di equilibrio, che consente un confronto diretto con i diagrammi di fase sperimentali. Inoltre, è importante notare che l'Error! Reference source not found. può essere opportunamente impiegata anche in diagrammi di fase che presentano miscele solide alle loro estremità [12], a condizione che  $\chi_i^s$  e  $\gamma_i^s$  rimangano quasi uguali all'unità.

Se, in una zona del diagramma di fase, i composti puri reagiscono formando una nuova fase solida "p", si ottiene un peritettico, secondo una reazione generica [9]:



$$\sum_{i=1}^n v_i \chi_i^S \gamma_i^S \leftrightarrow v_p \chi_p \gamma_p \quad \text{Eq. 9}$$

dove “ $v$ ” sono i coefficienti stechiometrici. L'equilibrio di reazione è espresso come segue, considerando la formazione del nuovo composto solido  $p$  da fasi solide pure:

$$\ln K_{eq} = \ln \left( \frac{(\chi_p \gamma_p)^{v_p}}{\prod_{i=1}^n (\chi_i^S \gamma_i^S)^{v_i}} \right) = - \frac{\Delta G_{react}}{RT} \quad \text{Eq. 3}$$

Dato che i reagenti sono solidi puri e i loro coefficienti di attività sono unitari, è possibile ottenere:

$$v_p \ln(\chi_p \gamma_p) = - \frac{\Delta G_{react}}{RT} \quad \text{Eq. 11}$$

La condizione di equilibrio per ogni componente  $i$  si ricava dalla Eq. :

$$\sum_{i=1}^n v_i \ln(\chi_i \gamma_i) = \sum_{i=1}^n \left[ -v_i \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT_{mi}} \left( \frac{T_{mi}}{T} - 1 \right) \right] = - \frac{\Delta G_{react}/v_p}{RT} \quad \text{Eq. 4}$$

È sempre possibile scegliere i coefficienti stechiometrici dei reagenti in Eq. in modo tale che  $v_p=1$ . Quindi, considerando, ad esempio, un sistema binario ( $i = 1, 2$ ),  $\Delta G_{react}$  può essere espresso come la somma del contributo parziale molare di ciascuna delle fasi solide iniziali:

$$T(p) = \frac{T_{m1}(v_1 \Delta \bar{H}_1 + \overline{\Delta G_{react,1}})}{v_1 \Delta \bar{H}_1 - R T_{m1} v_1 \ln(\chi_1 \gamma_1)} + \frac{T_{m2}(v_2 \Delta \bar{H}_2 + \overline{\Delta G_{react,2}})}{v_2 \Delta \bar{H}_2 - R T_{m2} v_2 \ln(\chi_2 \gamma_2)} \quad \text{Eq. 13}$$

e:

$$T(p) = \frac{T_{m1}(v_1 \Delta \bar{H}_1 + \Delta G_{react}/2)}{v_1 \Delta \bar{H}_1 - R T_{m1} v_1 \ln(\chi_1 \gamma_1)} + \frac{T_{m2}(v_2 \Delta \bar{H}_2 + \Delta G_{react}/2)}{v_2 \Delta \bar{H}_2 - R T_{m2} v_2 \ln(\chi_2 \gamma_2)} \quad \text{Eq. 14}$$

approssimando:  $\overline{\Delta G_{react,1}} \approx \overline{\Delta G_{react,2}} \approx \Delta G_{react}/2$ .

Questa analisi termodinamica può essere facilmente generalizzata a sistemi multicomponenti. Per concludere, diverse possibili regioni di equilibrio sono correlate con la forma del diagramma di fase; tenendo conto che  $i = 2, \dots, n$  rappresenta il numero dei componenti della miscela e  $k$  il numero di possibili reazioni fra solidi, si può calcolare la temperatura di equilibrio effettiva considerando che una miscela con una certa composizione inizia a cristallizzare alla condizione di equilibrio associata alla temperatura massima [13]. È quindi possibile stabilire un criterio molto semplice per determinare i punti nelle curve e nelle superfici di liquidus:

$$T_{equil} = \max \{T_i, T_{(p),k}\} \quad \text{Eq. 15}$$

Infine, l'equazione di Wilson per i coefficienti di attività di un generico componente  $i$  è espressa utilizzando [4]:

$$\ln \gamma_i = -\ln \left( \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{\chi_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m \chi_j \Lambda_{kj}} \quad \text{Eq. 16}$$

dove  $\Lambda_{ij}$  e  $\Lambda_{ji}$  sono i coefficienti binari di interazione tra i componenti  $i$  e  $j$ , la cui dipendenza dalla temperatura viene, come descritto sopra, non considerata.

### 3 Verifica diagrammi ternari con dati sperimentali di letteratura

Nel precedente report [4] sono state riportate le simulazioni delle superfici di liquidus (inizio solidificazione) di tre miscele ternarie di particolare interesse, dimostrando che il modello prevede con buona accuratezza la posizione e la temperatura di transizione di fase delle composizioni più basso fondenti. Riguardo le altre parti del diagramma di fase, vengono qui di seguito mostrati i confronti con i dati sperimentali disponibili.

#### 3.1 Sistema ternario Na/K/Li//NO<sub>3</sub>

Nella Tabella 1 è riportato il confronto fra i punti sperimentali disponibili e quelli corrispondenti simulati per il sistema additivo Na/K/Li//NO<sub>3</sub>.

**Tabella 1 - Confronto fra i punti sperimentali disponibili e quelli corrispondenti simulati per il sistema additivo Na/K/Li//NO<sub>3</sub>**

	NaNO <sub>3</sub> (percentuale molare)	KNO <sub>3</sub> (percentuale molare)	LiNO <sub>3</sub> (percentuale molare)	Tliquidus Sperimentale [14] °C	Tliquidus simulata (Wilson) °C
<b>I</b>	16	47	37	127	143
<b>II</b>	30.4	7.8	61.7	195	206
<b>III</b>	20.6	39.9	39.6	127	153
<b>IV</b>	18.6	46	35.4	120	146
<b>V</b>	25.3	24.4	50.3	167	171
<b>VI</b>	12.8	7.2	80.0	223	229
<b>VII</b>	52.0	29.1	19.0	209	231
<b>VIII</b>	80.1	8.9	10.9	265	274
<b>IX</b>	10.1	40.5	49.5	153	153
<b>X</b>	33.0	30.1	36.8	157	190
<b>XI</b>	42.5	10.0	47.5	181	201
<b>XII</b>	23.5	50.2	26.4	142	165
<b>XIII</b>	18.8	60.0	21.2	183	189
<b>XIV</b>	18.6	53.4	28.0	141	155

Per visualizzare l'accuratezza del modello, la Figura 3 riporta l'andamento della differenza fra dati sperimentali e simulati. La capacità predittiva delle equazioni basate sul modello di Wilson diminuisce andando verso il centro del diagramma di fase, cioè nella zona dove risulta presumibilmente meno valida l'assunzione di interazioni puramente binarie. D'altro canto, la simulazione segue bene l'andamento delle temperature sperimentali come mostrato nella Figura 4 e nella Figura 5, dove sono riportate le differenze rispetto alla temperatura minima, considerando, rispettivamente i dati sperimentali e modellati.

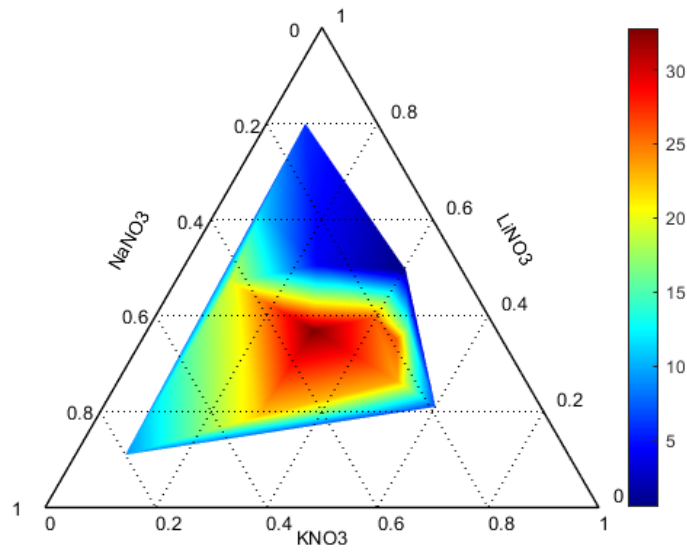


Figura 3 - Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/Li//NO<sub>3</sub>: andamento della differenza fra dati sperimentali e quelli simulati.

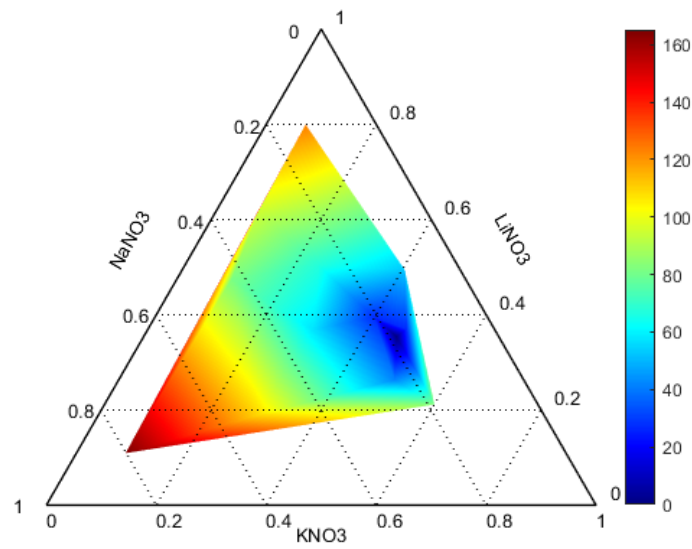
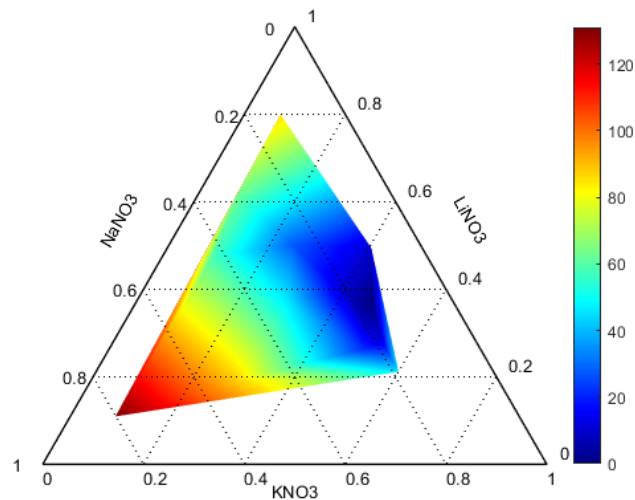


Figura 4 – Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/Li//NO<sub>3</sub>: andamento dei dati sperimentali riportati come differenza rispetto alla temperatura minima (miscela IV nella Tabella 1)



**Figura 5 - Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/Li//NO<sub>3</sub>: andamento dei dati modellati riportati come differenza rispetto alla temperatura minima (miscela I nella Tabella 1)**

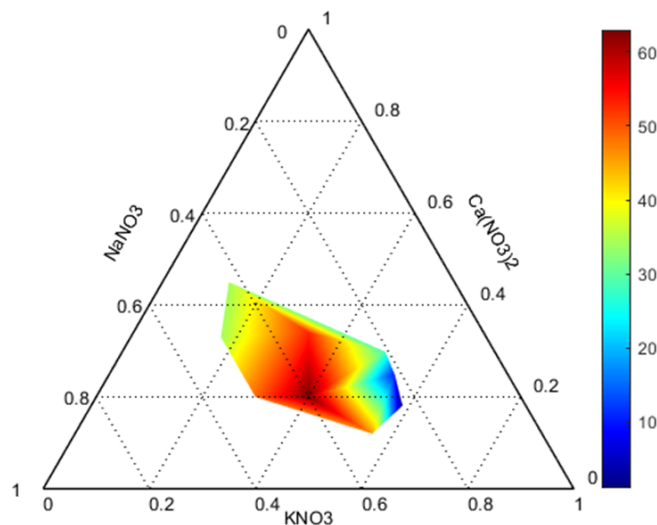
Tornando alla Tabella 1, la miscela IV è il ternario comunemente proposto nella letteratura scientifica [15]. Attraverso l'uso del modello è possibile evidenziare che le miscele XII e XIV presentano punti di congelamento relativamente bassi con un minore contributo del nitrato di litio, il quale è il componente meno economico.

### 3.2 Sistema ternario Na/K/Ca//NO<sub>3</sub>

Come già discusso nel precedente report [4] questo sistema additivo è particolarmente difficile da modellare, comunque, come mostrato dalla Tabella 2 e la Figura 4, la zona più bassofondente è abbastanza ben simulata.

**Tabella 2- Confronto fra i punti sperimentali disponibili e quelli corrispondenti simulati per il sistema ternario Na/K/Ca//NO<sub>3</sub>**

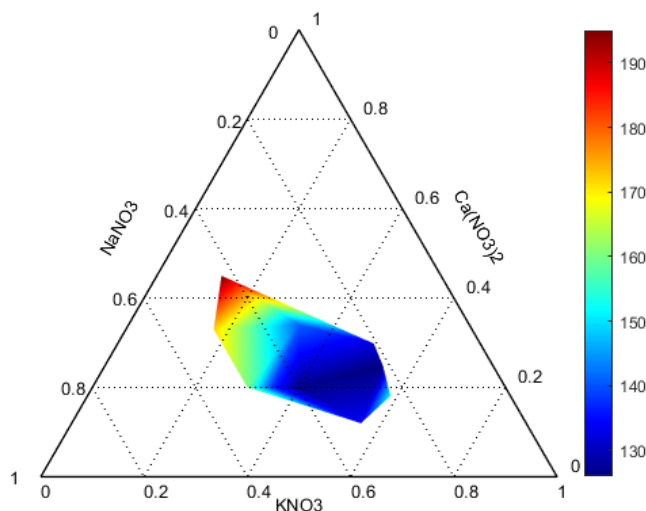
	NaNO <sub>3</sub> (percentuale molare)	KNO <sub>3</sub> (percentuale molare)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (percentuale molare)	Tliquidus sperimentale [5] °C	Tliquidus simulata (Wilson) °C
<b>I</b>	23.2	58.7	18.1	152	153
<b>II</b>	32.0	56.0	12.0	134	180
<b>III</b>	40.0	40.0	20.0	127	190
<b>IV</b>	50.0	30.0	20.0	160	209
<b>V</b>	20.6	49.6	29.8	132	160
<b>VI</b>	21.3	53.8	24.9	126	136
<b>VII</b>	33.0	33.0	34.0	141	194
<b>VIII</b>	45.0	35.0	20.0	137	192
<b>IX</b>	50.0	17.0	33.0	172	206
<b>X</b>	42.5	12.5	45.0	195	229



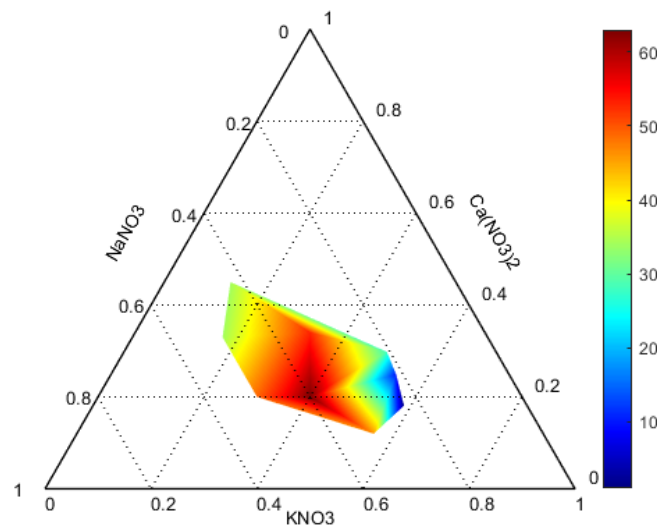
**Figura 6- Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/Ca//NO<sub>3</sub> : andamento della differenza fra dati sperimentali e quelli simulati.**

La miscela VI nella Tabella 2 è commercializzata come Hitec XL ed, effettivamente, sia sperimentalmente che secondo il modello, rappresenta la composizione con il punto di congelamento più basso. Questo ternario è abbastanza economico, ed il potassio nitrato è il componente relativamente più costoso, per cui le miscele VII ed VIII potrebbero essere valide e interessanti alternative, ed il codice ne sopravvaluta le temperature di inizio solidificazione.

In effetti, la superficie di liquidus sperimentale presenta una larga zona bassofondente (Figura 7), mentre nel modello quest'area risulta più limitata, come mostrato nella Figura 8.



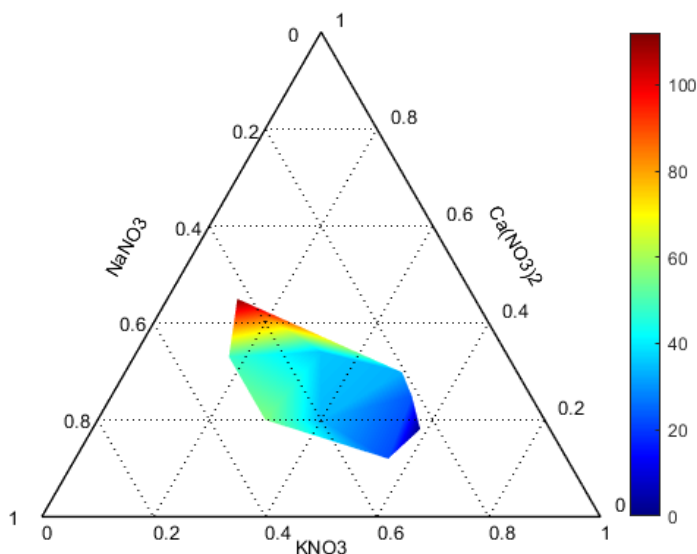
**Figura 7 - Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/Ca//NO<sub>3</sub> : andamento dei dati sperimentali riportati come differenza rispetto alla temperatura minima (miscela VI nella Tabella 2).**



**Figura 8- Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/Ca//NO<sub>3</sub> : andamento dei dati modellati riportati come differenza rispetto alla temperatura minima (miscela VI nella Tabella 2).**

Il comportamento del sistema reale può essere parzialmente spiegato con la presenza di un complesso nella fase solida all'equilibrio (peritetico), come evidenziato da Gomes et al. [16]. Il modello sviluppato nel precedente report è basato sull'ipotesi di un solido ideale, o quasi ideale, all'equilibrio, dove cioè non si formano miscele solide, oppure tali miscele solide presentano un componente in grande eccesso (come può avvenire agli estremi dei diagrammi di fase binari), e pertanto il relativo coefficiente di attività risulta molto vicino ad un valore unitario. La presenza di reazioni fra solidi che portano a nuove fasi solide, cioè a peritetici, può essere tenuta in conto dal modello, come descritto nel paragrafo 2.2, ma, nel caso dei sottosistemi binari del ternario additivo sodio, potassio e calcio nitrati, tale fenomeno non è riportato e pertanto non era stato considerato per la simulazione. La ragione per la probabile incompletezza di questi dati sperimentali risiede nella difficoltà di rilevare transizioni di fase che presentano bassa entalpia e che sono lente [5].

In effetti, supponendo di avere la formazione di un adotto  $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$  e imponendo un'energia libera di reazione fittizia di 100kJ/mol, si può ottenere, seguendo il procedimento descritto in un articolo effettuato per la disseminazione del PAR [9], un andamento delle temperature simulate abbastanza simile a quelle sperimentali, come evidenziato nella Figura 9. È comunque importante sottolineare che in questo modo risulta ancora maggiore la discrepanza fra dati modellati e reali. In effetti, come dimostrato in una precedente pubblicazione, le basse temperature di inizio solidificazione presenti al centro del diagramma di fase per questo sistema possono essere predette solo considerando interazioni ternarie fra i componenti della miscela [5].



**Figura 9 - Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/Ca//NO<sub>3</sub> : andamento dei dati modellati, riportati come differenza rispetto alla temperatura minima, supponendo la formazione di un adotto KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e imponendo un'energia libera di reazione fittizia di 100kJ/mol.**

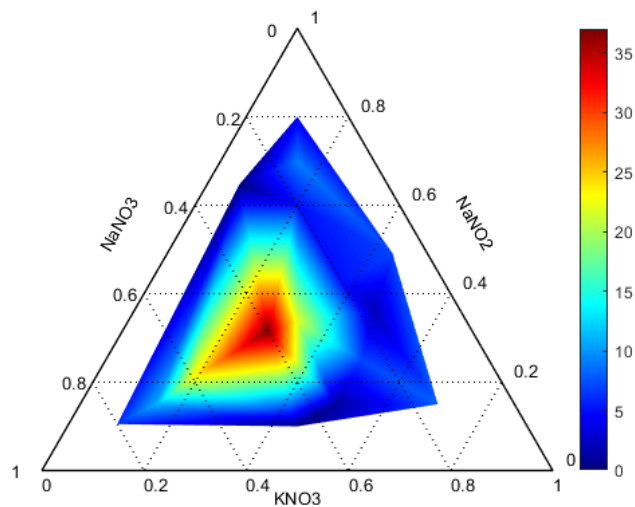
### 3.3 Sistema ternario Na/K/NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>

Riguardo questa miscela, la Tabella 3 e la Figura 10 mostrano una buona capacità predittiva del modello nella zona più bassofondente del diagramma di fase, mentre, per i motivi discussi in precedenza, la simulazione risulta meno performante nella zona centrale del sistema.

**Tabella 3 - Confronto fra i punti sperimentali disponibili e quelli corrispondenti simulati per il sistema ternario Na/K/NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>**

	NaNO <sub>3</sub> (percentuale molare)	KNO <sub>3</sub> (percentuale molare)	NaNO <sub>2</sub> (percentuale molare)	Tliquidus sperimentale [17], [18] °C	Tliquidus simulata (Wilson) °C
I	20	20	60	180	175
II	6.8	44.1	49.1	142	135
III	33	33	34	180	202
IV	20	38	42	156	161
V	40	28.5	31.5	182	219
VI	60	19	21	229	252
VII	80	9.5	10.5	272	278
VIII	17	47	36	157	155
IX	29	6.3	63	212	212
X	15	70	15	234	242
XI	15	15	70	200	209
XII	70	15	15	254	265
XIII	10	10	80	228	224
XIV	35	50	15	196	197
XV	25	50	25	179	172
XVI	45	45	10	180	175

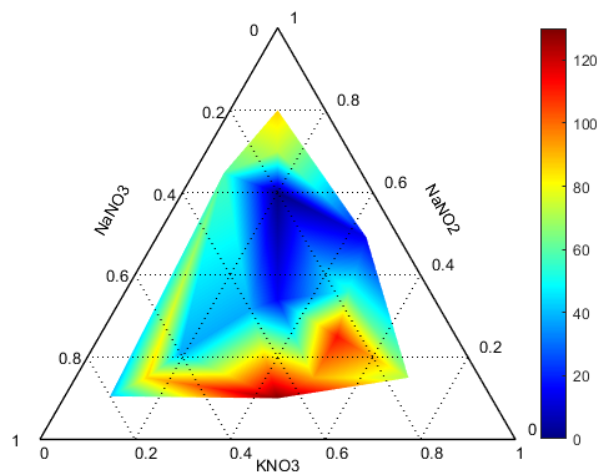




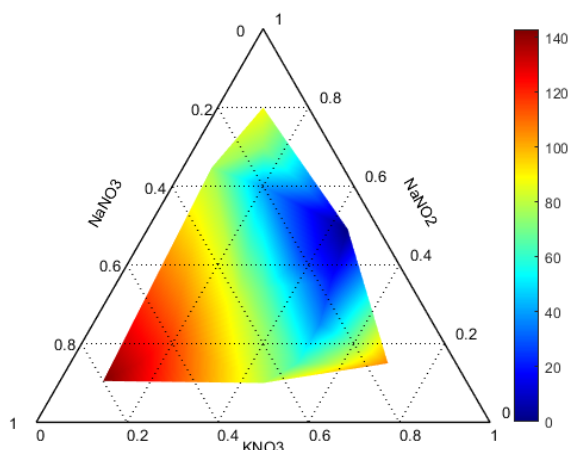
**Figura 10 - Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>: andamento della differenza fra dati sperimentali e quelli simulati**

Il modello di Wilson segue anche abbastanza bene l'andamento delle temperature sulla superficie di liquidus (Figura 11 e Figura 12), sovrastimando però i dati su una zona con solidificazione intorno ai 200°C presente ad alte frazioni molari di sodio nitrato, comunque di scarso interesse pratico.

La simulazione individua la composizione con il punto di congelamento più basso nella miscela commerciale Hitec® (miscela 2 in Tabella 3), e indica, come confermato sperimentalmente, una buona alternativa nella miscela IV, che presenta in minore quantità il sodio nitrito, cioè il componente più costoso e tossico.



**Figura 11 - Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>: andamento dei dati sperimentali riportati come differenza rispetto alla temperatura minima**



**Figura 12 – Diagramma di fase per il sistema ternario Na/K/NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub> : andamento dei dati modellati riportati come differenza rispetto alla temperatura minima**

### 3.4 Considerazioni generali

I sistemi ternari modellati nel precedente report sono stati verificati confrontando le superfici di inizio solidificazione simulate con i punti sperimentali disponibili nella letteratura scientifica. In generale, le zone che presentano le composizioni più bassofondenti, e cioè le miscele più interessanti per applicazioni pratiche, sono sempre ben individuate, inoltre, il modello segue abbastanza bene l'andamento sperimentale delle temperature di liquidus. Riguardo l'ultimo punto, un'eccezione è rappresentata dal sistema con sodio, potassio e calcio nitrati, dove i dati per i sistemi binari NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sono difficili da ottenere sperimentalmente e, come conseguenza, lacunosi nella letteratura scientifica.

## 4 Progettazione di miscele quaternarie bassofondenti di interesse pratico

Il modello così ottenuto e validato può essere utilizzato per proporre nuove miscele bassofondenti non presenti nella letteratura scientifica. In questo contesto sono qui considerati sistemi quaternari, per i quali i diagrammi di fase sono evidentemente difficili da ottenere sperimentalmente. Fra le possibili combinazioni di nitrati e nitriti, la scelta è limitata da considerazioni pratiche. Infatti, considerando costo e disponibilità, solo  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NaNO}_2$  possono portare a fluidi che abbiano possibilità di utilizzo realistiche [2]. D'altro canto, non si possono mescolare fra di loro il sodio nitrito e il calcio nitrato in quanto si forma per scambio il nitrito di calcio che, all'aria, si riossida a nitrato [19]. Per questi motivi, solo due quaternari sono realisticamente proponibili, il sistema reciproco  $\text{Na/K/Li//NO}_3/\text{NO}_2$  e quello additivo  $\text{Na/K/Ca/Li//NO}_3$ .

Oltre a questi sistemi, altre miscele di sali possono avere un certo interesse, perlomeno come materiali di accumulo a cambiamento di fase (PCM). Come esempio interessante ed economico, viene qui considerato il quaternario  $\text{Na/K/Ca/Mg//Cl}$ .

### 4.1 Quaternario $\text{Na/K/Li//NO}_3/\text{NO}_2$

L'andamento del quaternario può essere convenientemente rappresentato tracciando i diagrammi ternari ottenuti fissando il valore di uno dei quattro componenti. Per esempio, nel caso di questo sistema reciproco ( $\text{Na/K/Li//NO}_3/\text{NO}_2$ ) si varia la frazione molare del sodio nitrito da 0.1 a 0.9 ottenendo le corrispondenti 9 sezioni ternarie, rappresentate in Figura 13.

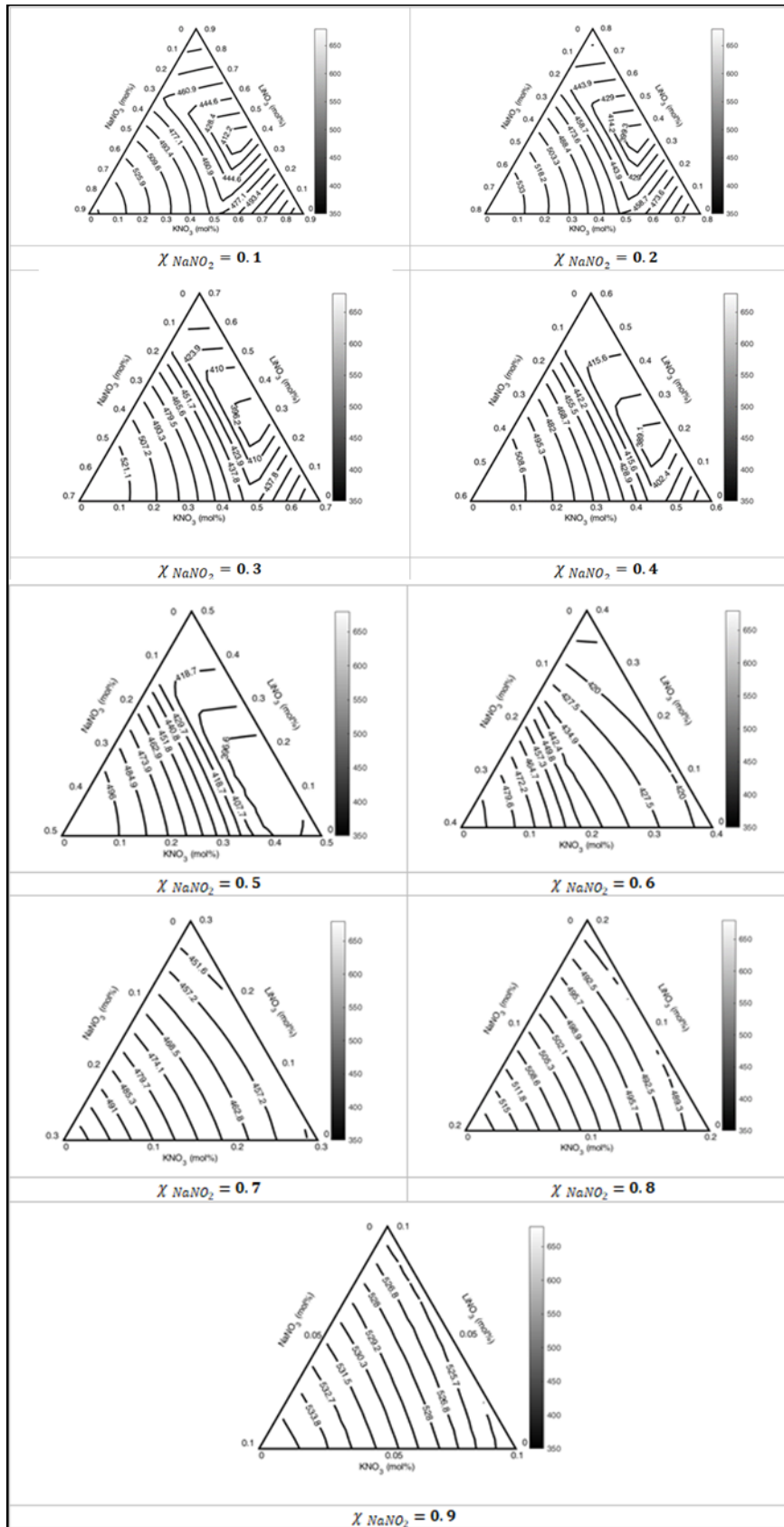


Figura 13 - Sistema quaternario reciproco Na/K/Li//NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>, rappresentato con diagrammi di fase ternari ottenuti tenendo costante la frazione molare del NaNO<sub>2</sub>. In figura, dall'alto verso il basso,  $\chi_{NaNO_2}$  varia da 0.1 a 0.9.

Sono state ottenute e verificate sperimentalmente mediante DSC le composizioni bassofondenti descritte nella Tabella 4. Una di esse corrisponde a quanto riportato nella letteratura scientifica da Mantha et al. [20].

**Tabella 4 - Confronto fra i punti sperimentali disponibili, quelli corrispondenti simulati e di letteratura per il sistema quaternario Na/K/Li//NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>**

	NaNO <sub>3</sub> (frazione molare)	KNO <sub>3</sub> (frazione molare)	LiNO <sub>3</sub> (frazione molare)	NaNO <sub>2</sub> (frazione molare)	T sperimentale °C	T modello (Wilson) °C	T letteratura scientifica [20] °C
<b>I</b>	0.06	0.37	0.13	0.44	128	99	
<b>II</b>	0.05	0.37	0.15	0.43	122	100	
<b>III</b>	0.14	0.42	0.22	0.22	128	138	99
<b>IV</b>	0.10	0.39	0.08	0.42	139	120	
<b>V</b>	0.14	0.50	0.28	0.08	108	132	

In generale, il modello predice queste temperature di inizio solidificazione con uno scarto massimo di 29°C, e con una differenza media di circa 20°C, sicuramente accettabile vista la complessità de sistema da descrivere. È da notare che le miscele I, II contengono quantità limitate di litio nitrato, che è il componente più costoso. Questo è ancora più vero per la miscela IV, che però ha una temperatura di liquidus molto simile a quella del materiale Hitec<sup>®</sup>, che non presenta per nulla LiNO<sub>3</sub>. In generale, le miscele ottenute attraverso il modello predittivo appaiono più convenienti del ternario con il litio proposto nella letteratura scientifica [15], visto che presentano il componente più costoso in minore quantità mantenendo allo stesso tempo un punto simile di inizio solidificazione. D'altro canto, la presenza di ioni nitrito porta presumibilmente ad un decremento della stabilità chimica del sistema, cioè, ad una minore temperatura di decomposizione termica [2]. È infine interessante notare che il valore proposto da Mantha et al. [20], ottenuto utilizzando un modello dove l'energia libera di eccesso era rappresentata da una funzione polinomiale, risulta sottostimato riguardo la miscela III.

#### 4.2 Quaternario Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub>

Le sezioni ternarie del sistema quaternario sono rappresentate in Figura 14 come funzione della frazione molare di calcio nitrato. Vista la limitata solubilità di quest'ultimo nei nitrati alcalini [21], solo i valori fino a 0.4 sono considerati per la modellazione.

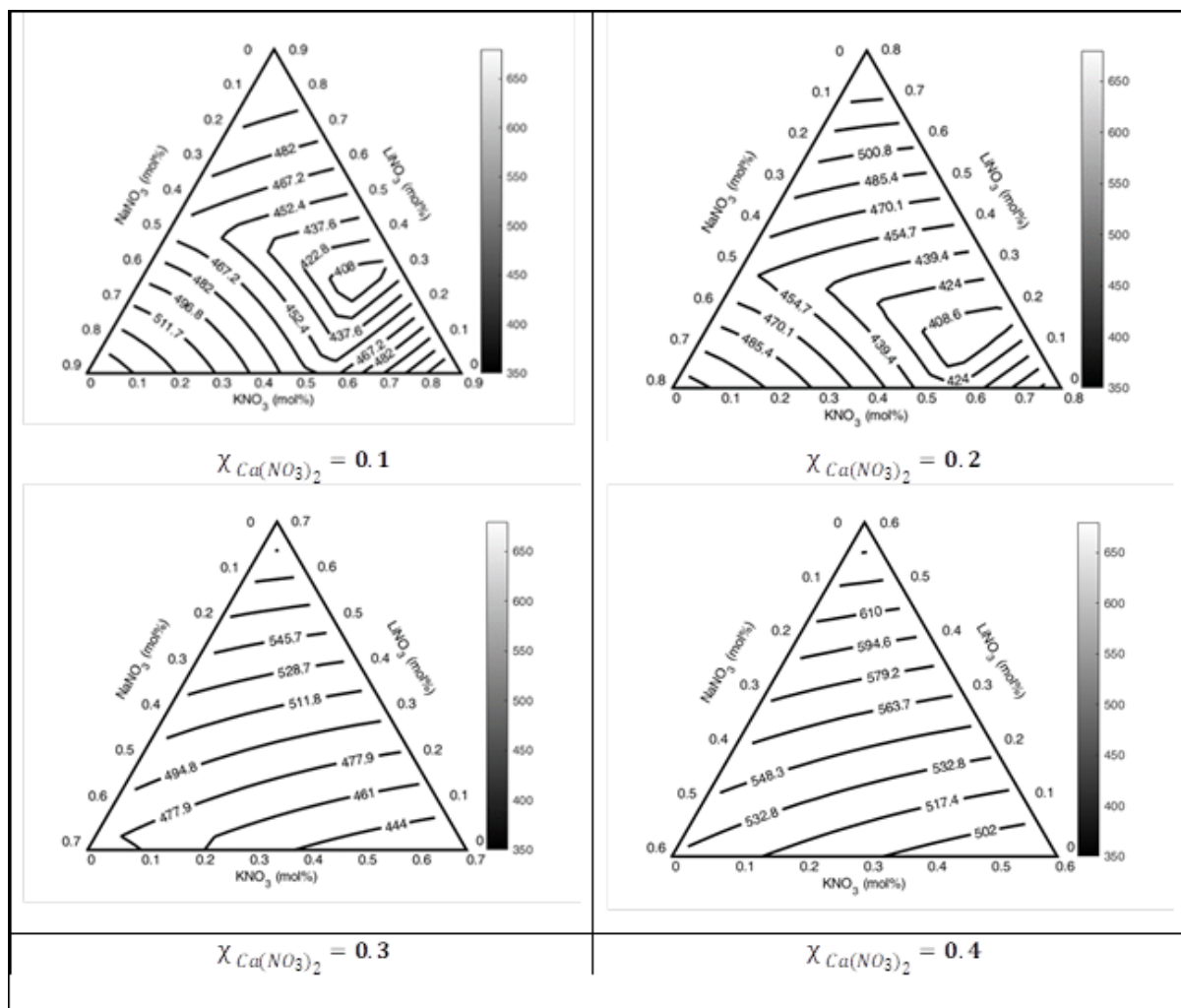


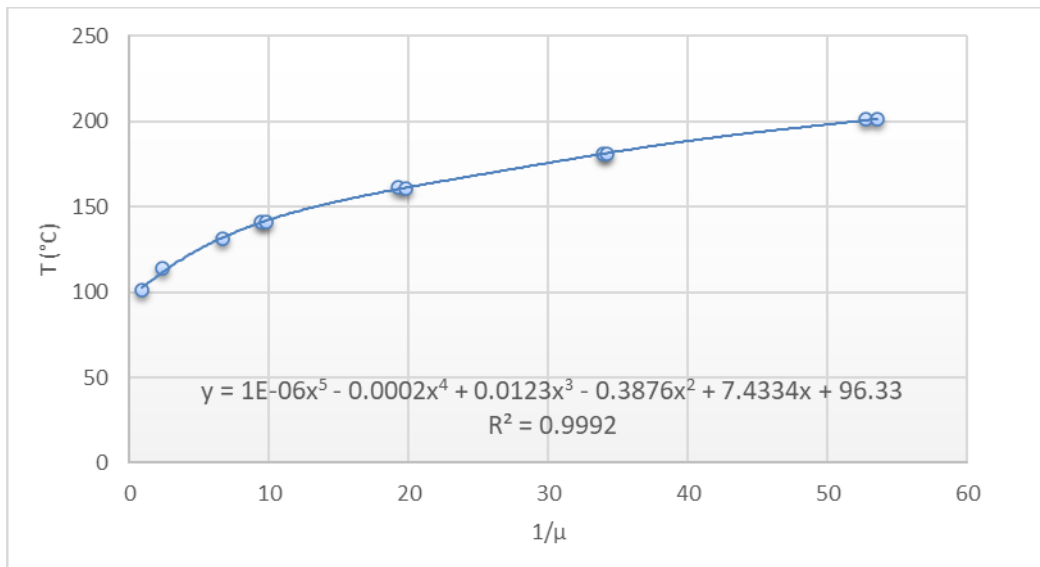
Figura 14 - Sistema quaternario Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub> rappresentato con diagrammi di fase ternari ottenuti tenendo costante la frazione molare del Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. In figura, dall'alto verso il basso,  $\chi_{Ca(NO_3)_2}$  varia da 0.1 a 0.4.

Per i motivi descritti precedentemente, non è possibile misurare via DSC i punti di inizio solidificazione, per cui è stato necessario ricorrere alla laboriosa tecnica descritta nella sezione “materiali e metodi”, la quale è basata sulla misurazione della viscosità da 200°C fino al valore più vicino possibile al punto di congelamento. È quindi possibile stimare la temperatura di liquidus riportando la temperatura in funzione dell'inverso della viscosità dinamica ottenuta, interpolando la curva ottenuta con un polinomio e considerando l'intersezione di quest'ultimo con l'ordinata.

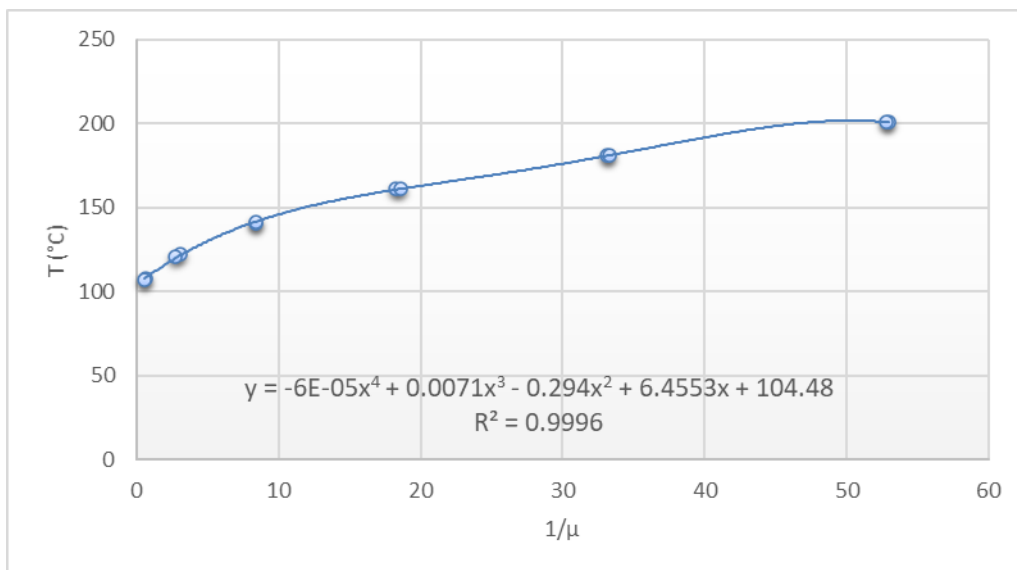
La Tabella 5 mostra la composizione dei punti ottenuti come più bassofondenti, e i valori simulati e attuali per le temperature di congelamento. La Figura 15 e la Figura 16 mostrano il metodo grafico usato per ottenere le temperature sperimentali.

Tabella 5 - Composizione dei punti ottenuti come più bassofondenti, valori simulati e attuali per le temperature di congelamento del sistema quaternario Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub>

	NaNO <sub>3</sub> (frazione molare)	KNO <sub>3</sub> (frazione molare)	LiNO <sub>3</sub> (frazione molare)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (frazione molare)	T sperimentale °C	T modello (Wilson) °C
I	0.13	0.52	0.19	0.16	96	112
II	0.08	0.56	0.17	0.19	104	117



**Figura 15 – Dipendenza della temperatura dall’inverso della viscosità, per la miscela I (Na/K/Ca/Li//NO3 - 0.13/0.52/0.19/0.16 mol)**



**Figura 16 - Dipendenza della temperatura dall’inverso della viscosità, per la miscela II (Na/K/Ca/Li//NO3 – 0.08/0.56/0.17/0.19 mol)**

Risulta dunque una corrispondenza senz’altro accettabile fra valori reali e simulati; i due quaternari trovati sono particolarmente interessanti dato che il costoso nitrato di litio è in pratica in parte sostituito dal più economico calcio nitrato, questo però a discapito di una minore stabilità termica e un incremento nei valori di viscosità dinamica [2].

### 4.3 Quaternario Na/K/Ca/Mg//Cl

#### 4.3.1 Sottosistemi binari

Per procedere alla simulazione del sistema quaternario è naturalmente necessario ottenere i parametri di fitting del modello di Wilson dai sottosistemi binari. La Figura 17 mostra i risultati ottenuti; evidenziando la presenza in varie miscele di un sistema peritettico, dovuto alla formazione di un complesso fra i sali seguita dalla precipitazione del solido prodotto. Le energie libere per queste reazioni sono riportate nella Tabella 6, mentre la Tabella 7 riporta i parametri di fitting ottenuti. Si può notare che nel caso del binario KCl/CaCl<sub>2</sub> il modello non riesce a seguire con accuratezza l'andamento nella parte centrale del diagramma di fase, e questo può essere dovuto ad una variazione non trascurabile dei coefficienti di Wilson con la temperatura per questo sistema, o anche all'inesattezza del valore di energia libera standard nella tabella 6. Inoltre, è importante valutare che l'approssimazione usata nel modello, per cui viene trascurata l'energia libera di eccesso della parte solida, possa essere meno efficace e adatta per questi sistemi.

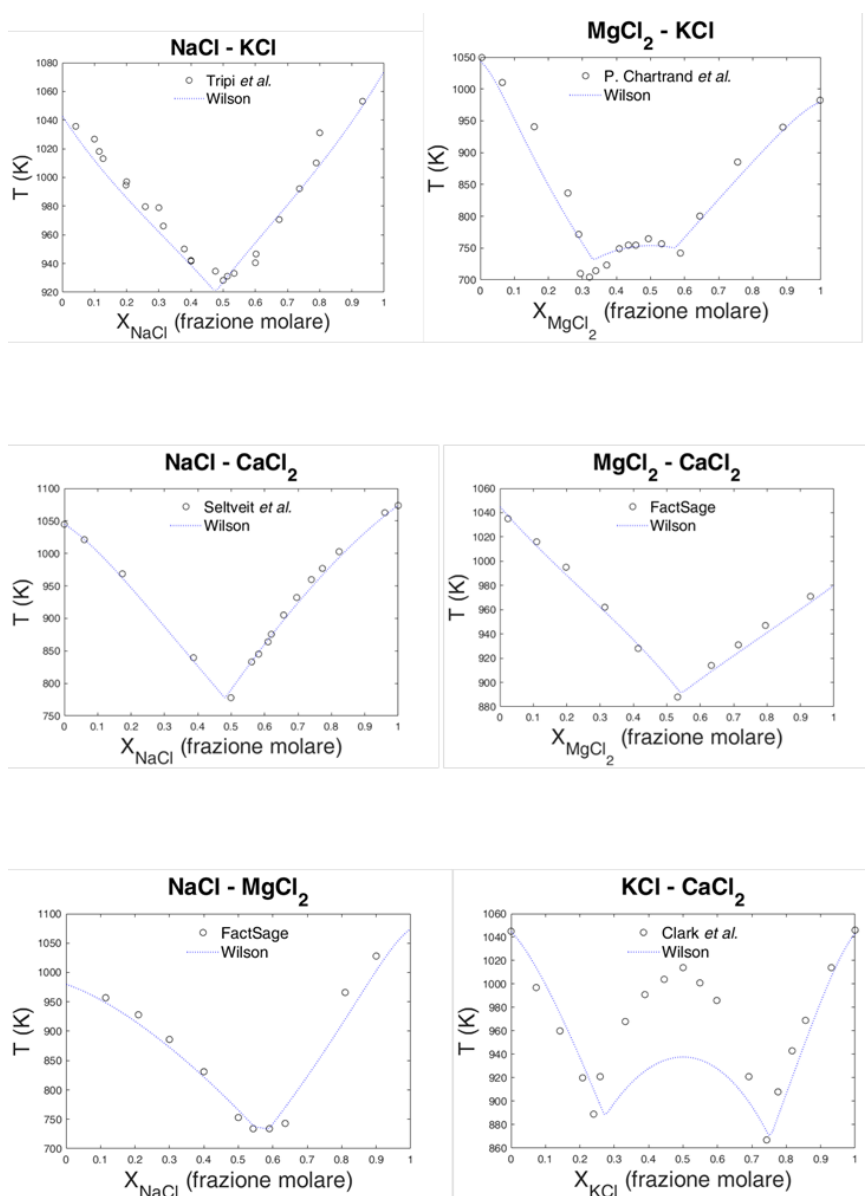


Figura 17 – Modellazione dei diagrammi di fase per i sistemi sotto-binari del quaternario Na/K/Ca/Mg//Cl; dall'alto verso in basso e da sinistra a destra (a fianco i riferimenti per i dati sperimentali): NaCl-KCl[1],MgCl<sub>2</sub>-KCl [22], NaCl-CaCl<sub>2</sub>[23], MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>[24], NaCl-MgCl<sub>2</sub>[24], KCl- CaCl<sub>2</sub>[25].



**Tabella 6 – Energie libere standard per le reazioni per la formazione di complessi fra i sali seguita dalla precipitazione del solido prodotto [9] .**

Reazione	$\Delta G^\circ$ (Kj/mol)
$KCl+MgCl_2 \rightleftharpoons KMgCl_3$	2200
$KCl+CaCl_2 \rightleftharpoons KCaCl_3$	4500
$NaCl+MgCl_2 \rightleftharpoons NaMgCl_3$	300

**Tabella 7 - Parametri di fitting ottenuti per le reazioni in presenza di un sistema peritettico.**

Componente 1	Componente 2	Parametro 12	Parametro 21
NaCl	KCl	0.50	0.60
NaCl	CaCl <sub>2</sub>	1.27	2.99
NaCl	MgCl <sub>2</sub>	5.36	2.42
KCl	CaCl <sub>2</sub>	4.51	3.15
MgCl <sub>2</sub>	KCl	5.35	8.42
MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	0.54	0.86

#### 4.3.2 Modellazione quaternario Na/K/Ca/Mg//Cl e verifiche sperimentali risultati

Il sistema quaternario simulato può essere rappresentato dai diagrammi di fase ternari ottenuti per diverse frazioni molari di MgCl<sub>2</sub>, come descritto in Figura 16.

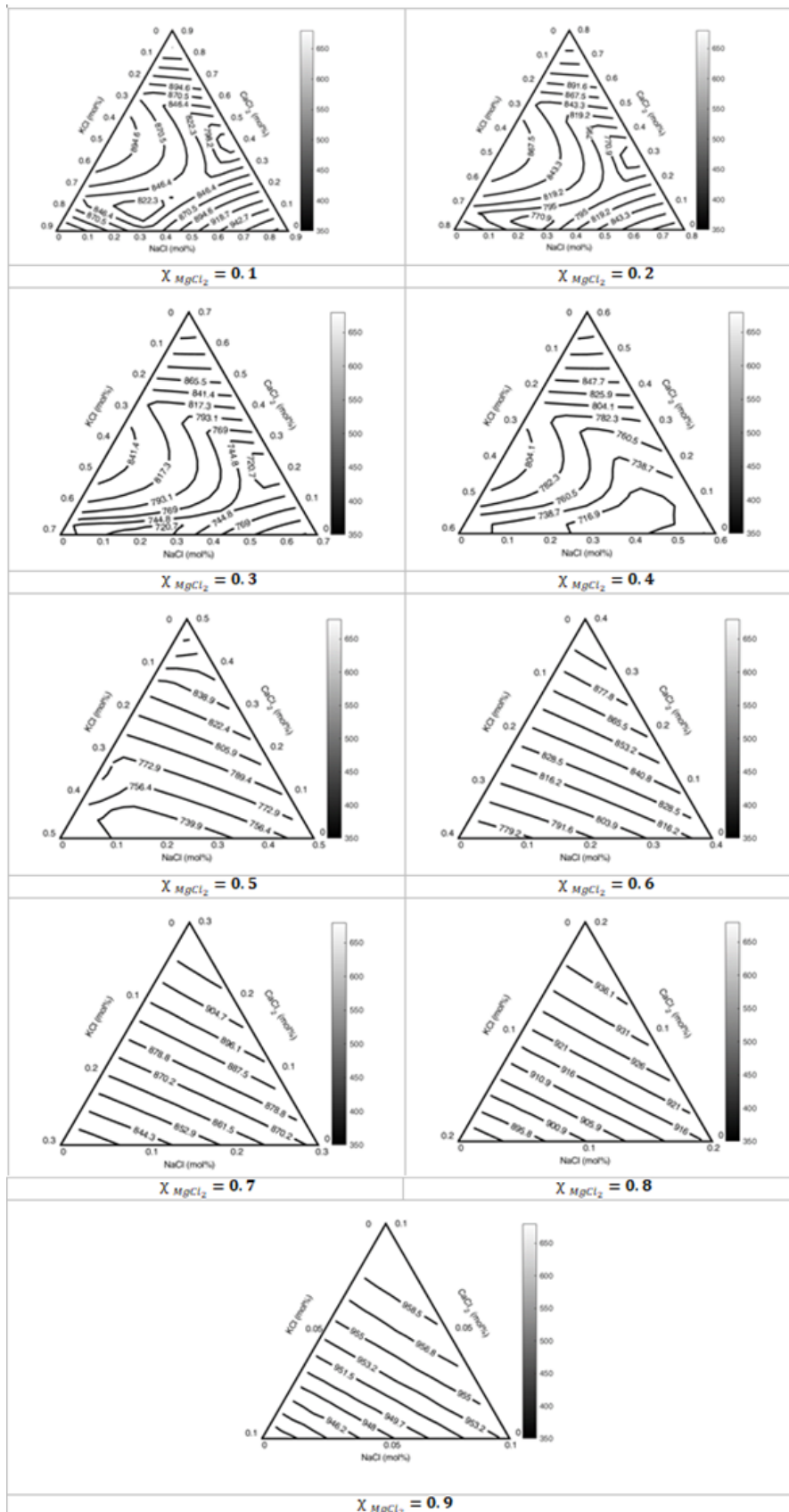


Figura 18 - Sistema quaternario Na/K/Ca/Mg//Cl rappresentato con diagrammi di fase ternari ottenuti tenendo costante la frazione molare del  $MgCl_2$ . In figura, dall'alto verso il basso,  $X_{MgCl_2}$  varia da 0.1 a 0.9.

La Tabella 8 riporta le due composizioni ottenute come più bassofondenti assieme ai risultati simulati ed attuali per un quaternario riportato nella letteratura scientifica [26].

**Tabella 8 - Composizioni ottenute come più bassofondenti assieme ai risultati simulati ed attuali per un quaternario riportato nella letteratura scientifica.**

	NaCl (frazione molare)	KCl (frazione molare)	CaCl <sub>2</sub> (frazione molare)	MgCl <sub>2</sub> (frazione molare)	T sperimentale °C	T modello (Wilson) °C	T letteratura scientifica °C [20]
I	0.32	0.06	0.16	0.46	439	456	380
II	0.45	0.22	0.04	0.29	500	421	
III	0.37	0.03	0.21	0.39	496	420	

Nel primo caso il modello sopravvaluta il valore reale, mentre negli altri lo sottostima, con discrepanze maggiori che nel caso dei sistemi con nitrati e nitriti. Questa differenza di comportamento può essere in buona parte spiegata analizzando il processo di solidificazione delle tre miscele, mostrato dai pattern DSC nelle Figure 21, 22 e 23. Il processo di fusione e solidificazione è ripetuto due volte per permettere una migliore omogeneizzazione delle miscele; all'inizio vi è un marcato picco endotermico dovuto all'evaporazione dell'acqua residua nei campioni. Il punto di congelamento è misurato durante la seconda rampa di raffreddamento, ed è rilevabile determinando l'inizio (onset) del picco esotermico corrispondente. Per tutte e tre le miscele considerate la maggior parte della fase di solidificazione avviene a temperature comprese fra 380 e 410°C, ma la presenza di altri picchi più deboli (ingranditi nelle Figure 21, 22 e 23) mostra che la precipitazione di fasi solide inizia a temperature più alte, e questi valori devono essere presi come le reali temperature di liquidus; un'analisi visuale qualitativa ha in effetti mostrato l'effettiva presenza di solidi alle temperature segnalate dai picchi rilevati. Si può quindi affermare che la non accuratezza del modello è relazionata alla difficoltà di predire con precisione le condizioni per la formazione e precipitazione di solidi, e questo a sua volta deriva da problemi nel fitting dei sistemi binari. Per questo motivo, la simulazione per questi tipi di miscele può essere ottenuta verificando sperimentalmente il reale comportamento dei digrammi di fase binari coinvolti, in particolare determinando e modellando con esattezza la posizione dei punti peritettici.

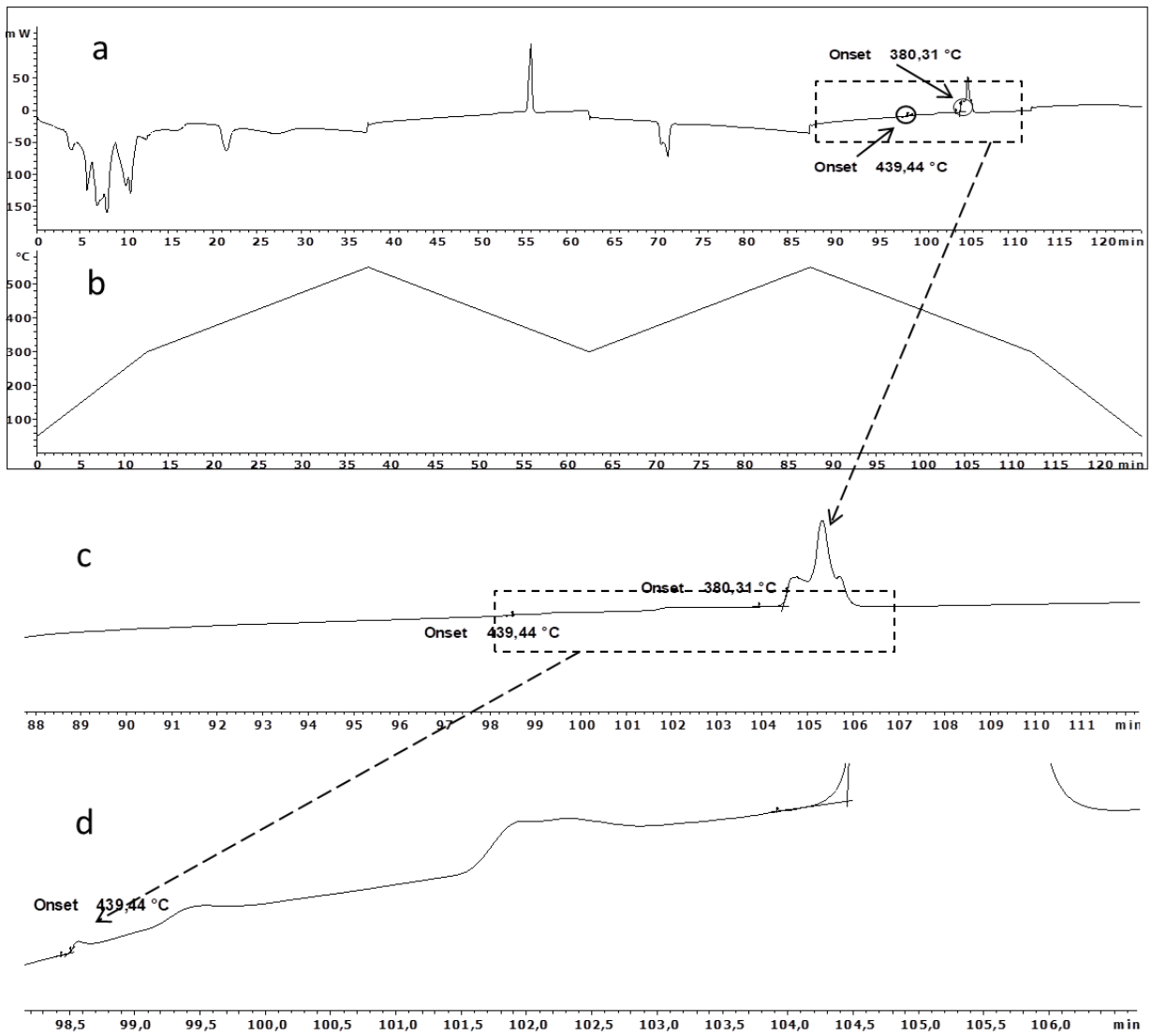


Figura 19 – Pattern DSC della miscela I nella Tabella 8. a: curva DSC; b: rampe di temperature utilizzate per la prova; c: ingrandimento del rettangolo tratteggiato in a; ingrandimento del rettangolo tratteggiato in c

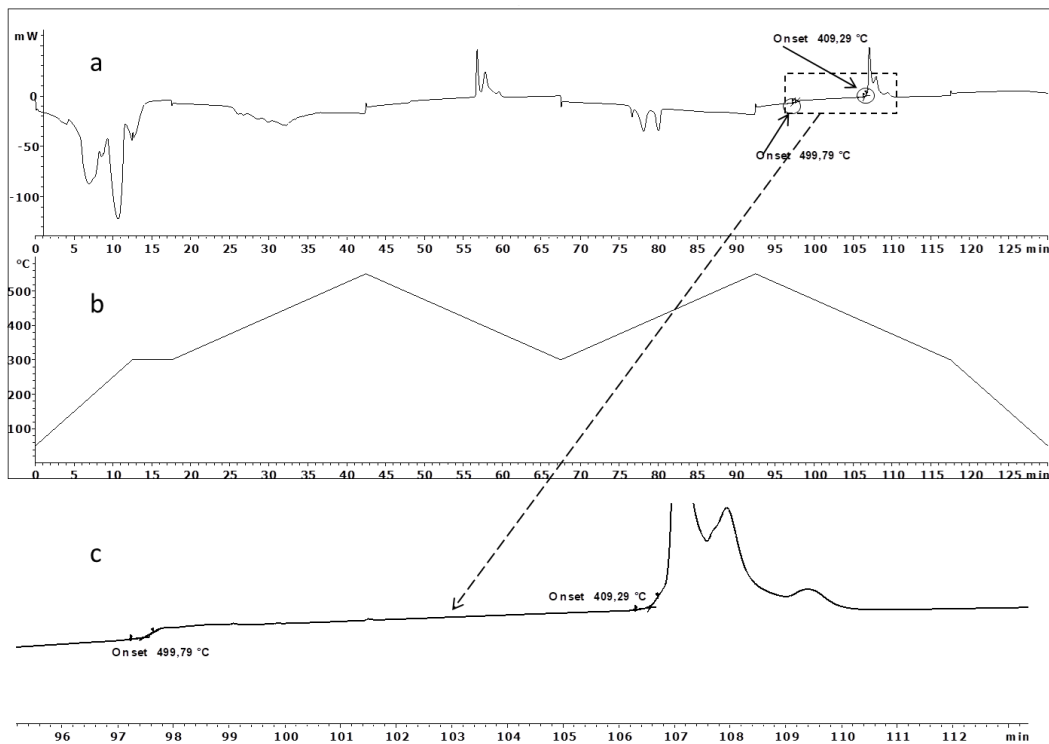


Figura 20 – Pattern DSC della miscela II nella Tabella 8. a: curva DSC; b: rampe di temperatura utilizzate per la prova; c: ingrandimento del rettangolo tratteggiato in a

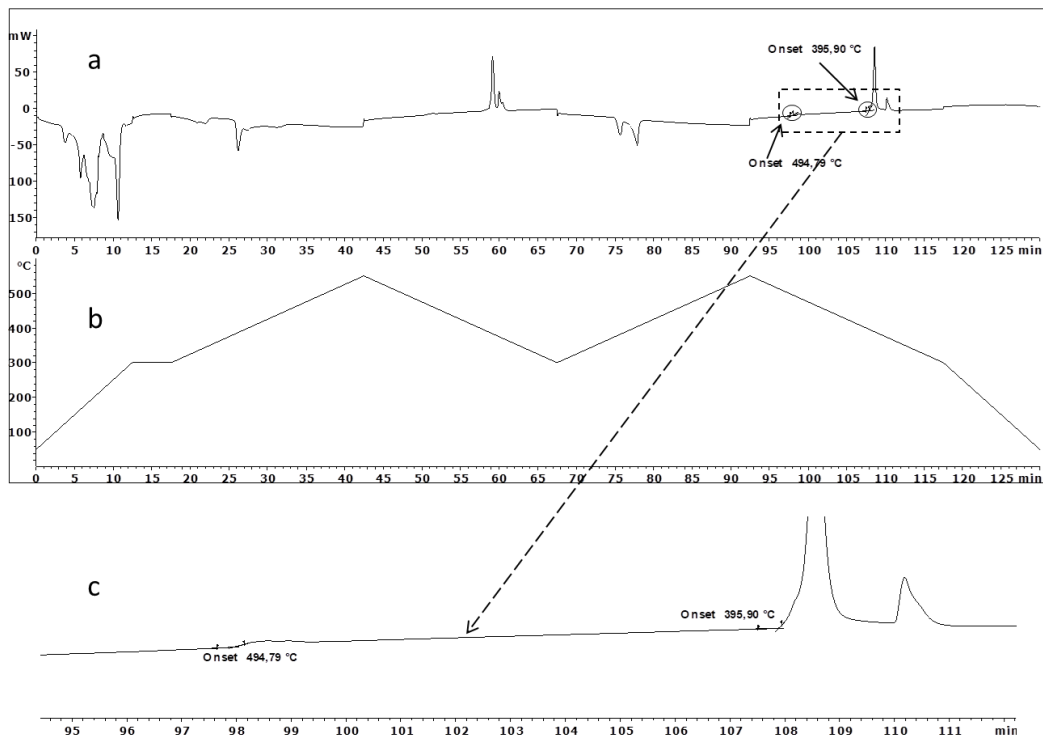


Figura 21 – Pattern DSC della miscela III nella Tabella 8. a: curva DSC; b: rampe di temperatura utilizzate per la prova; c: ingrandimento del rettangolo tratteggiato in a

#### 4.4 Riassunto progettazione miscela bassofondenti di potenziale interesse

Considerando sia i sistemi ternari che quaternari di nitrati e nitriti investigati in questo lavoro, la Tabella 9 riassume le miscele di potenziale interesse selezionate attraverso il modello predittivo e confermate da dati sperimentali.

**Tabella 9 - Miscele di potenziale interesse nell'ambito di applicazione CSP selezionate attraverso il modello predittivo e confermate da dati sperimentali**

NaNO <sub>3</sub> (frazione molare)	KNO <sub>3</sub> (frazione molare)	LiNO <sub>3</sub> (frazione molare)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (frazione molare)	NaNO <sub>2</sub> (frazione molare)	T sperimentale °C	T modello (Wilson) °C
<b>23.5</b>	50.2	26.4	-	-	142	165
<b>18.6</b>	53.4	28.0	-	-	141	155
<b>20</b>	38	-	-	42	156	161
<b>0.13</b>	0.52	0.19	0.16	-	96	112
<b>0.08</b>	0.56	0.17	0.19	-	104	117
<b>0.06</b>	0.37	0.13	-	0.44	128	99
<b>0.05</b>	0.37	0.15	-	0.43	122	100
<b>0.14</b>	0.42	0.22	-	0.22	128	138
<b>0.10</b>	0.39	0.08	-	0.42	139	120
<b>0.14</b>	0.50	0.28	-	0.08	108	132

## 5 Conclusioni

I risultati ottenuti nel presente lavoro rappresentano una finalizzazione del lavoro già effettuato nella linea di attività LA 1.1, e seguono gli obiettivi previsti nella linea di attività LA 1.2. Il modello predittivo sviluppato in un precedente report è stato utilizzato per la progettazione di miscele bassofondenti di possibile interesse pratico, cioè materiali dove la percentuale di componenti più costosi e/o più tossici è stata ridotta rispetto a quanto già proposto in precedenza, e che presentano ugualmente bassi punti di inizio solidificazione.

Il codice di simulazione si è dimostrato soddisfacente per ternari e quaternari con nitrati e nitriti; la sua applicazione ad una miscela di cloruri mostra che il modello è efficace nel predire la temperatura dove avviene solidificazione della maggior quantità del fuso, ma la superficie di liquidus reale presenta la precipitazione di fasi solide, probabilmente relazionate a reazioni fra i componenti. Nel caso di questi sistemi più complessi è presumibilmente necessario un miglioramento nei dati sperimentali dei sottosistemi binari coinvolti assieme ad un ulteriore sviluppo del codice di calcolo.

I risultati e i metodi verificati in questo report faranno anche parte e verranno ripresi nella linea di attività LA 1.4. e saranno integrati in un database open source, che consentirà di selezionare le migliori combinazioni tra miscele di sali, materiali e temperature di esercizio sulla base di cinque principali parametri: proprietà di scambio termico, capacità volumetrica di accumulo di calore, tossicità/compatibilità ambientale, compatibilità con materiali da costruzione e costo.

## 6 Bibliografia

1. A. G. Fernández, J. Gomez-Vidal, E. Oró, A. Kruiženga, A. Solé, and L. F. Cabeza, "Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review," *Renewable Energy*, vol. 140. Elsevier Ltd, pp. 152–176, 01-Sep-2019.
2. T. Delise *et al.*, "Thermophysical, environmental, and compatibility properties of nitrate and nitrite containing molten salts for medium temperature CSP applications: A critical review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 1, pp. 92–99, Jan. 2019.
3. A. Bonk, S. Sau, N. Uranga, M. Hernaiz, and T. Bauer, "Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 67, pp. 69–87, Jul. 2018.
4. S. Sau, A. C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, and T. Delise, "Report RdS/PTR(2019)/082 1.9 LA 1.1 Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: selezione modelli termodinamici predittivi per nuove miscele bassofondenti di sali fusi," 2019.
5. T. Delise *et al.*, "Phase Diagram Predictive Model for a Ternary Mixture of Calcium, Sodium, and Potassium Nitrate," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 111–120, Jan. 2020.
6. S. M. Davison and A. C. Sun, "Thermodynamic analysis of solid-liquid phase equilibria of nitrate salts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 22, pp. 12617–12625, Nov. 2011.
7. A. Sun, S. Davison, S. Jayaraman, J. Cordaro, and A. Kruiženga, "Thermophysical Property Estimations of Molten Salts," in *11AIChE - 2011 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, 2011.
8. J. Morimi and K. Nakanishi, "Use of the Wilson equation to calculate solid-liquid phase equilibria in binary and ternary systems," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 1, no. 2, pp. 153–160, Jan. 1977.
9. V. Tripi *et al.*, "A general thermodynamic model for eutectics of phase change molten salts in concentrating solar power applications," *J. Energy Storage*, vol. 33, p. 102065, Jan. 2021.
10. S. A. Rocha and R. Guirardello, "An approach to calculate solid-liquid phase equilibrium for binary mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 281, no. 1, pp. 12–21, Jul. 2009.
11. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'connell, *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS Fifth Edition McGRAW-HILL*. 2001.
12. T. Delise *et al.*, "New solid phase of KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> salt mixtures studied by neutron scattering and differential scanning calorimetry analysis," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2126, no. 1, p. 80001, 2018.
13. S. Walas, *Phase equilibria in chemical engineering*. 2013.
14. "Dati ENEA, nell'ambito progetto europeo ESFR, European Sodium Fast Reactor Safety Measures Assessment and Research Tools, Euratom Research and Training Programme 2014-2018 H2020, G.A. 754501, <https://esfr-smart.eu/>."
15. S. Sau *et al.*, "Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids," *Appl. Energy*, vol. 168, pp. 96–109, Apr. 2016.
16. J. C. Gomez, N. Calvet, A. K. Starace, and G. C. Glatzmaier, "Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> Molten Salt Mixtures for Direct Thermal Energy Storage Systems in Parabolic Trough Plants," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 135, no. 2, p. 021016, Jan. 2013.
17. T. Kawakami, M., Suzuki, K., Yokoyama, S., & Takenaka, "Heat capacity measurement of molten NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>-KNO<sub>3</sub> by drop calorimetry," in *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, 2004.
18. T. Delise *et al.*, "Modeling the Total Ternary Phase Diagram of NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub> Using the Binary Subsystems Data," *Int. J. Thermophys.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–20, Jan. 2020.
19. S. Sau, E. Veca, N. Corsaro, A. Tizzoni, and C. Tizzoni, "Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio. Confronto fra miscela binaria ed una ternaria contenente calcio-Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA-Piano Annuale di Realizzazione 2012," 2013.
20. D. Mantha, T. Wang, and R. G. Reddy, "Thermodynamic modeling of eutectic point in the LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub> quaternary system," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 118, pp. 18–21, 2013.

21. T. Delise, A. C. Tizzoni, L. Turchetti, N. Corsaro, S. Sau, and S. Licoccia, "Predictive model for the phase diagrams of ternary mixtures composed of calcium, lithium and sodium/potassium nitrates," in *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2303, no. 1, p. 190012.
22. P. Chartrand and A. D. Pelton, "Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> system using the modified quasi-chemical model," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 6, pp. 1361–1383, Jul. 2001.
23. A. Selteit and H. Flood, "Determination of the solidus curve by a tracer technique. The system CaCl<sub>2</sub>-NaCl," *Acta Chem. Scand.*, vol. 12, pp. 1030–1040, 1958.
24. "FTsalt - FACT Salt Phase Diagrams (338)." Online.. Available: [http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm). [Accessed: 28-May-2020].
25. R. P. Clark and F. W. Reinhardt, "Phase diagrams for the binary systems CaCl<sub>2</sub>-KCl and CaCl<sub>2</sub>-CaCrO<sub>4</sub>," *Thermochim. Acta*, vol. 12, no. 3, pp. 309–314, Jul. 1975.
26. D. Mantha, T. Wang, and R. G. Reddy, "Thermodynamic modeling of eutectic point in the LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub> quaternary system," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 118, pp. 18–21, 2013.