



## Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP:  
modelli predittivi per il calcolo del calore  
specifico, densità e viscosità di miscele di sali fusi  
partendo dai componenti singoli

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

Modelli predittivi per il calcolo del calore specifico, densità e viscosità di miscele di sali fusi partendo dai componenti singoli.

A.C. Tizzoni, S. Sau, 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 – 2ª annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.2 - *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: modelli predittivi per il calcolo del calore specifico, densità e viscosità di miscele di sali fusi partendo dai componenti singoli.*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SCELTA DELLE MISCELE .....	6
2.1 PREPARAZIONE MISCELE DA ANALIZZARE .....	6
3 PROPRIETÀ TERMOFISICHE STUDIATE: METODOLOGIE.....	6
3.1 CALORE SPECIFICO .....	6
3.1.1 <i>Misure calore specifico</i> .....	6
3.1.2 <i>Modellazione calore specifico</i> .....	8
3.2 DENSITÀ.....	8
3.2.1 <i>Misure di densità</i> .....	8
3.2.2 <i>Modellazione densità</i> .....	9
3.3 VISCOSITÀ.....	10
3.3.1 <i>Misure di viscosità</i> .....	10
3.3.2 <i>Modellazione viscosità</i> .....	13
3.4 CONDUCEBILITÀ TERMICA .....	15
3.4.1 <i>Modellazione della conducibilità termica per miscele binarie</i> .....	15
3.4.2 <i>Modellazione della conducibilità termica per miscele multicomponente</i> .....	16
4 RISULTATI .....	17
4.1 CALORE SPECIFICO .....	17
4.1.1 <i>Risultati sperimentali</i> .....	17
4.1.2 <i>Confronto dati sperimentali con letteratura</i> .....	18
4.1.3 <i>Validazione modello</i> .....	20
4.1.4 <i>Caratterizzazione altre miscele multicomponente con modello</i> .....	22
4.2 DENSITÀ.....	23
4.2.1 <i>Risultati sperimentali</i> .....	23
4.2.2 <i>Confronto dati sperimentali con letteratura</i> .....	24
4.2.3 <i>Validazione modello</i> .....	25
4.2.4 <i>Caratterizzazione altre miscele con modello</i> .....	28
4.3 VISCOSITÀ.....	32
4.3.1 <i>Risultati sperimentali</i> .....	32
4.3.2 <i>Confronto dati sperimentali con letteratura</i> .....	34
4.3.3 <i>Validazione modello</i> .....	37
4.3.4 <i>Caratterizzazione altre miscele con modello</i> .....	41
4.4 CONDUCEBILITÀ TERMICA .....	43
4.4.1 <i>Validazione modello per miscele binarie</i> .....	43
4.4.2 <i>Validazione modello per miscele ternarie e quaternarie</i> .....	43
5 CONCLUSIONI.....	45
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	47

## Sommario

I sali nitrati fusi, o più tipicamente le loro miscele, presentano punti di fusione e proprietà termofisiche che li rendono adatti ad essere utilizzati come fluidi di scambio e accumulo termico in impianti solari termodinamici operanti a temperature medio-alte, cioè sotto i 600°C. In particolare, è di uso comune da alcuni anni, prevalentemente per sistemi con collettori lineari, una miscela denominata “solar salt” che ha come componenti nitrato di sodio e potassio. Questo materiale possiede buone caratteristiche termiche, stabilità chimica, bassa tossicità e un costo contenuto, ma presenta un punto di congelamento, cioè di inizio solidificazione, relativamente alto, essendo intorno ai 240°C. Quest’ultimo aspetto rappresenta un problema sia riguardo al costo del backup termico notturno, dato che il fuso non deve solidificare, sia anche per le operazioni di start-up e manutenzione dell’impianto (per esempio, lo svuotamento di linee e serbatoi). Per queste ragioni, e anche considerando la possibile utilità di fluidi bassofondenti per applicazioni a temperature più basse, sono state proposte negli ultimi anni miscele con più bassi punti di congelamento, solitamente inferiori ai 150°C. In generale, si tratta di composizioni ternarie o quaternarie, che, per un loro utilizzo pratico, necessitano di essere caratterizzate rispetto alla loro stabilità termica e alle loro proprietà termofisiche: calore specifico, viscosità dinamica, densità, conducibilità termica.

Lo studio della stabilità chimica di queste miscele è inserito della linea di attività LA1.3, il contenuto di questo report riguarda invece lo sviluppo e la validazione di modelli predittivi che, a partire dalle proprietà dei singoli componenti, permettono di stabilire le caratteristiche termofisiche di miscele di nitrati e nitriti in funzione della loro composizione.

Infatti, essendo particolarmente numerosi i ternari e i quaternari di possibile interesse pratico, è praticamente impossibile determinare i parametri chimico-fisici per ciascuno di essi. È quindi necessaria la validazione di strumenti di simulazione che permettano di ottenere le proprietà richieste, date le frazioni in peso o molari della miscela selezionata.

A questo riguardo, il presente lavoro descrive i modelli sviluppati per il calcolo del calore specifico, della densità, della viscosità e della conducibilità termica. Riguardo i primi tre punti, è stata preliminarmente effettuata una campagna sperimentale volta a colmare le lacune presenti nella letteratura scientifica riguardo questi dati, e, più in generale, ad ottenere un numero minimo di valori, che, accanto a quanto già riportato in precedenti lavori, permettessero un’appropriata validazione dei sistemi predittivi proposti. D’altro canto, la misurazione sperimentale della conducibilità termica di sali fusi rappresenta, in generale, un problema rilevante, e non è stato possibile effettuarla con la strumentazione attualmente a disposizione, per cui, in questo caso, sono solo stati utilizzati i pochi dati di letteratura disponibili; il risultato ottenuto è comunque valido e sicuramente utile per lo scopo previsto.

## 1 Introduzione

La presente linea di attività LA1.2 è seguito della LA1.1 ed è finalizzata allo sviluppo, caratterizzazione e modellazione di nuovi fluidi termovettori a base di miscele di sali fusi da utilizzare per il trasferimento di calore in impianti CSP.

L'utilizzo di miscele di nitrati e nitriti è stato ampiamente studiato per applicazioni legate al solare a concentrazione [1,2]. Questi materiali infatti presentano un costo relativamente basso (intorno a 1 €/kg), non sono tossici, e il loro range di temperatura di utilizzo è limitato da due fattori: il loro punto di fusione e la temperatura massima per la quale possono diventare instabili termicamente producendo gli ossidi e/o superossidi alcalini corrispondenti ed evolvendo ossigeno ed azoto.

Al fine di migliorare le prestazioni della tecnologia CSP in termini di proprietà termo-fisiche (punto di congelamento, densità, viscosità, conducibilità, capacità termica, ecc.) ed estenderne l'applicazione alla generazione distribuita di media taglia, sono state selezionate e caratterizzate miscele di sali fusi binarie, ternarie e quaternarie come alternativa alla formulazione binaria ("Solar salt"  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ), attualmente in uso nelle torri solari e nei collettori parabolici lineari, e ai più convenzionali oli diatermici.

Vista la numerosità delle possibili miscele multicomponente prodotte dalla combinazione fra nitrati e nitriti alcalini e alcalino terrosi, è necessario predisporre e validare strumenti predittivi che consentano di valutare importanti parametri termo-fisici di questi fluidi termici per impianti CSP, quali densità, viscosità, conducibilità e capacità termica, senza dover ricorrere a lunghe ed importanti campagne sperimentali.

A tal fine, in questo lavoro sono state selezionate e studiate miscele di sali nitrati fusi da un punto di vista chimico e fisico, stimandone sperimentalmente il calore specifico, la densità e la viscosità, e avvalendosi di valori di letteratura scientifica per quanto riguarda lo studio della conducibilità termica.

Nella scelta delle miscele da considerare per questo studio, si è tenuta presente la necessità di lavorare con alte stabilità termiche e allo stesso tempo con temperature di fusione più basse rispetto alle miscele attualmente usate nei sistemi CSP.

Per abbassare il punto di fusione di una miscela, è stata considerata l'aggiunta di nitrito di sodio, nitrati di litio e calcio, separatamente o congiuntamente.

Una miscela ternaria  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$  (7/53/40% in peso) presenta un punto di fusione di 141 °C, è stabile termicamente fino a circa 430 °C in aria, e a 500 °C sotto azoto. Le miscele con nitrato di calcio sono apparentemente instabili sopra 500 °C, in quanto è riportata la formazione di carbonato di calcio sopra tale soglia [2], mentre i fluidi contenenti nitrato di litio presentano apparentemente una stabilità termica paragonabile alla miscela binaria con nitrati di sodio e potassio [3,4]. Anche varie miscele quaternarie contenenti assieme nitrati di calcio e litio sono state valutate, in quanto presentano presumibilmente la stessa stabilità del ternario con il calcio [3].

I valori sperimentali ottenuti in questo lavoro hanno quindi permesso l'implementazione di modelli predittivi dedicati di miscele multicomponente a partire dalle proprietà dei singoli composti.

I modelli sono stati verificati confrontando i valori ottenuti con i risultati sperimentali e sono stati poi ulteriormente validati anche come strumenti predittivi per altre miscele di nitrati fusi multicomponenti di interesse, i cui valori sono riportati nella letteratura scientifica.

## 2 Scelta delle miscele

Le miscele di sali binarie e ternarie riportate in Tabella 1, con composizione nota, sono state caratterizzate da un punto di vista chimico e fisico, misurandone sperimentalmente la capacità termica e la densità. Le miscele sono state studiate nel range di temperatura che va da valori prossimi alla temperatura di solidificazione sino ai valori massimi per i quali si ha stabilità termica. Tutte le strumentazioni utilizzate sono presenti presso il laboratorio TERIN-STSN-SCIS del Centro di Ricerca ENEA Casaccia.

**Tabella 1- Sali nitrati e nitriti oggetto di studio in questo lavoro**

	<b>KNO<sub>3</sub></b>	<b>NaNO<sub>3</sub></b>	<b>NaNO<sub>2</sub></b>	<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
	frazione molare	frazione molare	frazione molare	frazione molare
<b>KNO<sub>3</sub></b>	1			
<b>NaNO<sub>3</sub></b>		1		
<b>NaNO<sub>2</sub></b>			1	
<b>Solar Salt - NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> (60/40 % p)</b>	0.36	0.64		
<b>NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub> (45/55 % p)</b>		0.40	0.60	
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub> (49/51 % p)</b>	0.40		0.60	
<b>NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (55/45 % p)</b>		0.70		0.30
<b>KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (59/41 % p)</b>	0.70			0.30
<b>Hitec® NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub> (7/53/40 %p)</b>	0.44	0.07	0.49	
<b>Hitec XL® NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (15/43/42 % peso)</b>	0.50	0.21		0.30

### 2.1 Preparazione miscele da analizzare

Il nitrato di sodio NaNO<sub>3</sub> e il nitrato di calcio tetraidrato Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sono stati forniti dalla Sigma Aldrich (purezza 99%), mentre il nitrato di potassio KNO<sub>3</sub> e il nitrito di sodio NaNO<sub>2</sub> da Fluka (purezza 99%).

Le miscele di sali nitrati sono state preparate miscelando in opportune proporzioni i singoli componenti preventivamente essiccati in un forno ventilato. Approssimativamente 10 grammi di sali sono stati inseriti in una ampolla di vetro pyrex, il sistema è stato riscaldato e i sali mescolati fino alla completa fusione della miscela (350-380 °C), e raffreddati velocemente a temperatura ambiente. I campioni sono quindi conservati in essiccatore.

## 3 Proprietà termofisiche studiate: metodologie

### 3.1 Calore specifico

#### 3.1.1 Misure calore specifico

Per la determinazione del calore specifico delle miscele di sali è stato utilizzato un calorimetro differenziale DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC1, Mettler Toledo), illustrato in Figura 1.



**Figura 1 - DSC utilizzato per le misurazioni. A destra l'apertura dove è possibile posizionare i due crogioli, uno per il campione e l'altro usato come riferimento.**

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.

Il metodo scelto per la misura del calore specifico [5] attraverso il DSC utilizza come confronto per i valori di  $C_p$  una sostanza della quale si conoscono esattamente i valori di capacità termica alle temperature di interesse, tale materiale è l'alfa-allumina, qui indicata con il termine comune di zaffiro. La misurazione si compone di tre fasi distinte, sempre sotto flusso di  $N_2$  di 20ml/min:

- Bianco: viene effettuato il riscaldamento controllato su entrambi i crogioli da 40  $\mu$ l di alluminio vuoti come taratura;
- Zaffiro: il crogiolo di riferimento resta vuoto mentre nell'altro viene inserito un dischetto di zaffiro (24 mg), necessario per il confronto con il sale e viene avviato lo stesso riscaldamento utilizzato per il bianco;
- Campione (miscela Sali, circa 30 mg): l'ultima fase è quella in cui nel crogiolo viene inserita una quantità nota della miscela di sale, il tutto riscaldato con la stessa rampa di temperatura.

Le relazioni con cui si sono stimati i valori delle capacità termiche dei sali fusi con l'utilizzo di una sostanza di riferimento di capacità termica nota come lo zaffiro ( $z \approx 1 \div 1.10 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) sono le seguenti:

$$W_z = C_{pz} \cdot m_z \cdot \beta \cdot \Delta T \quad \text{Eq. 1}$$

$$W_{\text{salt}} = C_{\text{psalt}} \cdot m_{\text{salt}} \cdot \beta \cdot \Delta T \quad \text{Eq. 2}$$

dove:

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

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

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

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

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

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

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

Dal rapporto tra le due equazioni si ottiene:

$$\frac{W_z}{W_{\text{salt}}} = \frac{C_{p_z} \cdot m_z}{m_{\text{salt}} \cdot m_{\text{salt}}} \quad \text{Eq. 3}$$

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

$$C_{p_{\text{salt}}} = \frac{C_{p_z} \cdot m_z \cdot W_{\text{salt}}}{m_{\text{salt}} \cdot W_z} \quad \text{Eq. 4}$$

### 3.1.2 Modellazione calore specifico

Partendo dai valori di calore specifico dei sali puri, il calore specifico  $cp_x$  di una miscela può essere stimato mediante la regola di additività, basata sui contributi molari dei singoli costituenti.

Il calore specifico di una miscela multicomponente, può essere quindi ricavato dalla seguente equazione:

$$cp_x = \sum X_j * cp_j \quad \text{per tutti i componenti } j \text{ nella miscela} \quad \text{Eq. 5}$$

## 3.2 Densità

### 3.2.1 Misure di densità

Le misure sperimentali di densità sono state eseguite basandosi sul principio di Archimede, mediante un metodo indiretto. L'apparecchiatura, mostrata in Figura 2 è costituita da un contenitore in acciaio inox termoregolato dove viene collocata la miscela di sale in polvere; il sistema non è isotermico, non è agitato e mantenuto sotto aria a pressione atmosferica. Il vaso cilindrico è costituito da due cilindri coassiali, l'impianto di riscaldamento è posto nella parete esterna e la miscela di sali fusi è posta all'interno. La temperatura è regolata da un controller PID esterno.

Di seguito viene descritta la procedura sperimentale adottata:

- 1000 g di sale sono stati posti in un contenitore cilindrico in acciaio inox (SS304) (diametro 20 cm) e diluiti con acqua e poi agitati manualmente in modo da rendere omogenea la miscela;
- La temperatura della soluzione è stata gradualmente aumentata fino a quando tutta l'acqua è evaporata. Si ricorda che durante la fase di avvio in riscaldamento per superare il punto di ebollizione è stato adottato un gradiente di temperatura di riscaldamento molto lento (30°C/h fino al raggiungimento della completa evaporazione);
- Una volta evaporata l'acqua, il sale è stata riscaldato fino a 500 °C con una velocità di riscaldamento di 50 °C/h. Considerando che il sale fuso non è ben agitato, la temperatura nel fuso non è omogenea: valori più alti si registrano in alto, valori più bassi in basso. Il gradiente di temperatura del sale fuso lungo l'asse verticale può essere anche di circa 30°C. Per questo motivo è stata raggiunta una temperatura leggermente superiore al punto di fusione per garantire la completa fusione della miscela. I passaggi descritti finora sono illustrati in sequenza nella Figura 2;
- Il sale è stata quindi agitato vigorosamente e subito dopo è stato immerso un cilindro di acciaio inossidabile, collegato al dinamometro, e si è annotato il calo di peso dovuto all'effetto Buoyancy. Figura 3.



**Figura 2- Procedura impiegata per la misura della densità dei sali: da sinistra sono illustrate in sequenza, la diluizione di composti puri in acqua, la miscela ottenuta e la miscela fusa a temperatura.**



**Figura 3- Apparato sperimentale per la misura della densità: in particolare vengono mostrati il dinamometro, il contenitore e il peso sommerso.**

Misurata differenza tra la forza di gravità del corpo sommerso e la forza di galleggiamento di Archimede e noto il volume del peso di 173,09 cm<sup>3</sup>, sono stati determinati i valori di densità per tutte le miscele considerate.

### 3.2.2 Modellazione densità

Correlare la densità con la composizione di una miscela di sali è importante ed utile sia da un punto di vista pratico, perché consente di calcolare la densità per miscele diverse senza ricorrere a lunghe misurazioni sperimentali, sia per quanto riguarda lo studio delle caratteristiche fondamentali del comportamento del sale fuso, indicando se le miscele si comportano in modo ideale.

Il volume molare di miscele di sali fusi può essere ottenuto mediante la regola di additività volumetrica, basata sui volumi molari dei singoli costituenti [6,7,8]. Tale regola di additività del volume molare può essere applicata per calcolare la densità delle miscele multicomponente in funzione sia della composizione che della temperatura.

La regola di additività volumetrica calcola il volume molare di una miscela,  $V_{m,x}$ , secondo il volume molare di ciascun componente,  $V_{m,j}$ , e la sua frazione molare,  $X_j$  :

$$V_{m,x} = \sum X_j * V_{m,j} \text{ per tutti i componenti } j \text{ nella miscela} \quad \text{Eq. 6}$$

La densità,  $\rho$ , è correlata al volume molare e al peso molecolare,  $PM$ , secondo la seguente equazione:

$$\rho = \frac{PM}{V_m} \quad \text{Eq. 7}$$

Il peso molecolare di una miscela,  $PM_x$ , è la somma ponderata dei suoi costituenti:

$$PM_x = \sum X_j * PM_j \text{ per tutti i componenti } j \text{ nella miscela} \quad \text{Eq. 8}$$

Dati i volumi molari dei costituenti, la densità di una miscela può essere calcolata sostituendo le Eq. 6 e l'Eq. 8 nell' Eq. 7. La dipendenza dalla temperatura del volume molare dei singoli sali di nitrato è effettivamente lineare e può essere rappresentata dall'Eq. 9:

$$V_m = A_v + B_v * T \quad \text{Eq. 9}$$

dove  $A_v$  e  $B_v$  sono delle costanti per ogni sale puro.

$$\rho = \frac{\sum X_j * PM_j}{\sum X_j * (A_{vj} + B_{vj} * T)} \text{ per tutti i componenti } j \text{ nella miscela} \quad \text{Eq. 10}$$

### 3.3 Viscosità

#### 3.3.1 Misure di viscosità

La viscosità delle miscele di sali fusi selezionate è stata determinata sperimentalmente, utilizzando un reometro AR 2000ex, mostrato in Figura 4.



Figura 4 - 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, come schematizzato in Figura 5.

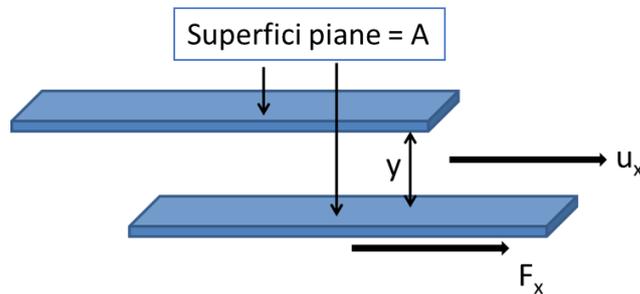


Figura 5 - Schema di un fluido che scorre a contatto di una parete.

Indichiamo con  $\vec{\tau}_{xy}$  la tensione che si esercita nella direzione x sulla superficie normale a y, si hanno le relazioni:

$$\vec{\tau}_{xy} = \frac{\vec{F}}{A} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\tau = \mu \frac{du_x}{dy} \quad \text{Eq. 12}$$

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

$$\text{shear - rate} = \gamma = \frac{du_x}{dy} \quad \text{Eq. 13}$$

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

$$\text{shear - stress} = \tau = \frac{dF}{dA} \quad \text{Eq. 14}$$

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

$$\mu = \frac{\text{shear stress}}{\text{shear rate}} = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\mu = \left[ \frac{\frac{dyn}{cm^2}}{\frac{1}{s}} \right] = \left[ \frac{dyn \cdot s}{cm^2} \right] = [\text{Poise}] \quad \text{Eq. 16}$$

I fluidi sono classificati come newtoniani se la loro viscosità è indipendente dal gradiente di velocità alla quale viene misurata, un'altra definizione è che l'andamento dello sforzo di taglio (shear stress) rispetto al gradiente di velocità (shear rate) risulti lineare e passante per l'origine.

Il reometro utilizzato in questo lavoro è di tipo rotazionale a piatti paralleli, Il metodo consiste nella misura dello sforzo ad una certa velocità di rotazione, come mostrato in Figura 6.

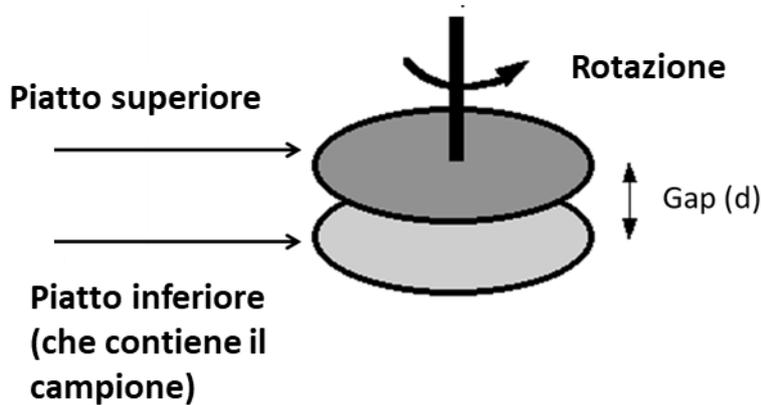


Figura 6 – Geometria dello reometro utilizzato, rotazionale a piatti paralleli.

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.

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

$$C = \int_S r\tau ds \tag{Eq. 17}$$

Trasformando l'integrale in coordinate sferiche e ponendo "d" come la distanza fra la superficie del campione e quella del rotore, si ha:

$$C = \int_0^R \int_0^{2\pi} r \left( \mu \frac{\omega r}{d} \right) r dr d\theta = \int_0^R \int_0^{2\pi} r^3 \mu \frac{\omega}{d} r dr d\theta = \mu \frac{\omega R^4}{d} 2\pi \tag{Eq. 18}$$

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

$$\mu = \frac{2dC}{\omega R^4 \pi} \tag{Eq. 19}$$

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

Le misure sono state eseguite a pressione atmosferica ed il sistema dei piatti con il campione è stato scaldato nella fornace e mantenuto a temperatura costante; la viscosità è stata misurata fino ad un valore massimo di temperatura per cui sia garantita la stabilità termica delle miscele analizzate. L'errore sperimentale sulle misure di densità è stato stimato circa 5%.

### 3.3.2 Modellazione viscosità

Per la modellazione della viscosità nelle miscele, in particolare in soluzioni acquose, la letteratura scientifica [9] riporta la seguente relazione, che può essere utilizzata con un'accuratezza dell'1% per le miscele binarie:

$$\mu_{binaria} = \frac{\chi_1 \rho_1 + \chi_2 \rho_2}{\chi_1 \frac{\rho_1}{\mu_1} + \chi_2 \frac{\rho_2}{\mu_2}} \quad \text{Eq. 20}$$

Dove  $\chi_i$  sono le frazioni molari dei componenti della miscela,  $\rho_i$  le loro densità e  $\mu_i$  le viscosità.

La relazione può essere estesa anche alle miscele multicomponenti, assumendo la forma:

$$\mu_{miscela} = \frac{\sum_i \chi_i \rho_i}{\sum_i \chi_i \frac{\rho_i}{\mu_i}} \quad \text{Eq. 21}$$

Per il calcolo della viscosità nelle miscele contenenti calcio, si è preferito seguire un diverso approccio, applicando un modello che considerasse l'interazione tra soluto e solvente in una soluzione di elettroliti, basata sulla teoria dello stato liquido [10].

La viscosità di un solvente puro alla temperatura T è espressa da:

$$\mu/\mu_0 = e^{\frac{f}{RT}} \quad \text{Eq. 22}$$

Dove  $f$  è l'energia di attivazione di Helmholtz, che può essere a sua volta espressa come somma di un mescolamento ideale e di un contributo di eccesso:

$$f = f_I + f_{EX} \quad \text{Eq. 23}$$

La viscosità per il contributo ideale di mescolamento è espressa da:

$$\mu_I/\mu_0 = e^{\frac{f_I}{RT}} \quad \text{Eq. 24}$$

con  $\mu_0$  è la viscosità del solvente puro.

Vista la difficoltà nell'esprimere il valore assoluto di  $f_I$ , è possibile considerare con un'equazione più semplice il contributo di mescolamento ideale come:

$$\mu_I/\mu_0 = 1 + a\sqrt{c} + bc \quad \text{Eq. 25}$$

con a e b parametri di fitting che possono essere variati e c la frazione molare del soluto.

Combinando l'Eq. 22 e l'Eq. 25, si ottiene:

$$\mu/\mu_0 = (1 + a\sqrt{c} + bc)e^{\frac{f_{EX}}{RT}} \quad \text{Eq. 26}$$

L'energia di attivazione di Helmholtz viene approssimata all'energia di mescolamento, e i parametri nelle equazioni hanno significato fisico e sono correlati al grado di idratazione ionica. La semplicità e la precisione di questo modello lo rendono particolarmente adatto per applicazioni pratiche.

In questo report, il nitrato di Calcio è stato considerato come soluto, in soluzione con la miscela delle restanti componenti,  $\mu_0$  è la viscosità del solvente puro e quindi non contenente il nitrato di Calcio e  $c$  è la frazione molare del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nelle diverse miscele qui considerate.

### 3.4 Conducibilità termica

La conducibilità termica delle miscele considerate in questo lavoro non è stata valutata sperimentalmente, ma sono stati studiati e validati metodi per stimarla, partendo dalle misure di densità e dal calcolo del volume molare precedentemente descritto per le miscele binarie [11], e attraverso la somma pesata sulle frazioni molari delle conducibilità dei singoli componenti per miscele ternarie e quaternarie [12]. I risultati della modellazione sono stati confrontati con valori sperimentali presenti nella letteratura scientifica.

#### 3.4.1 Modellazione della conducibilità termica per miscele binarie

In questo lavoro, per prevedere la conducibilità termica di sali fusi binari, è stato scelto un modello teorico [13] in cui sono necessari solo i dati termici di conducibilità, densità e frazione molare di ciascun sale componente.

In essi, si considerano delle celle unitarie infinitamente piccole e si presume che i componenti di una miscela di sali fusi siano stati mescolati in modo così completo che la miscela macroscopicamente si comporti come una fase uniforme. Per semplicità nella derivazione matematica, viene utilizzata la forma cubica per costruire cellule unitarie e microparticelle disperse. Un continuum bidimensionale di macro-scala è discretizzato in due tipi di celle unitarie, strettamente classificate in array sfalsati e normali rispetto alla direzione del flusso di calore  $q$ , come mostrato in Figura 7.

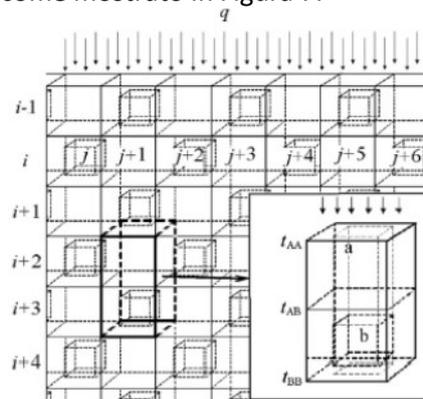


Figura 7 – Struttura discretizzata di un sale fuso binario [13]

Sono state considerate due tipi di celle unitarie per il per la miscela binaria di sali fusi: il primo tipo di cella unitaria è un cubo semplice di lato  $a$ , rappresentativo del componente con il più alto volume molare, mentre il secondo tipo è anche esso un cubo contenente all'interno un altro cubo di lato  $b$ , inferiore ad  $a$ , che denota il componente con più basso volume molare.

Dallo schema in Figura 7 è possibile notare che il problema della conducibilità termica in un fluido a livello macroscopico può essere semplificato assumendo un flusso di calore  $q$  attraverso due tipi di celle unitarie in serie, perché la conduzione a livello macroscopico è semplicemente la somma reiterata del fenomeno a livello microscopico.

Il rapporto  $b/a$  è determinato dalla seguente espressione, dove  $\rho$  e  $w$  rappresentano la densità e la frazione molare di ogni componente, e i pedici A e B indicano, il componente con il maggiore e minore volume molare, rispettivamente:

$$\frac{b}{a} = \left( \frac{2 \frac{\rho_A w_B}{\rho_B w_A}}{1 + \frac{\rho_A w_B}{\rho_B w_A}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 27}$$

In Figura 7, il calore passa attraverso le due celle unitarie e la temperatura varia da  $T_{AA}$  a  $T_{AB}$  e poi successivamente da  $T_{AB}$  a  $T_{BB}$ . Il calore totale  $Q$  può essere diviso in due parti: una prima parte passa attraverso il quadrato centrale di area  $b \times b$  e può essere scritto come:

$$Q_1 = \frac{T_{AA} - T_{BB}}{\frac{2a - b}{\lambda_A} + \frac{b}{\lambda_B}} b^2 \quad \text{Eq. 28}$$

dove  $\lambda$  è la conducibilità termica. Una seconda parte del calore passa attraverso l'area rimanente  $a \times a$ , a cui viene sottratta la parte centrale  $b \times b$  già considerata, e può essere definita come:

$$Q_2 = \lambda_A \frac{T_{AA} - T_{BB}}{2a} (a^2 - b^2) \quad \text{Eq. 29}$$

Il flusso totale  $Q$  attraverso le due celle unitarie è quindi la somma di  $Q_1 + Q_2$ . Assumendo che esista un fluido con una conducibilità termica equivalente  $\lambda_e$  tale che il calore condotto sia uguale a quello che attraversa una miscela binaria nelle stesse condizioni, è possibile scrivere:

$$Q = Q_1 + Q_2 = \lambda_e \frac{T_{AA} - T_{BB}}{2a} a^2 \quad \text{Eq. 30}$$

o, in maniera più semplificata:

$$\lambda_e = \lambda_A \left\{ \left[ 1 - \left( \frac{b}{a} \right)^2 \right] + \frac{\left( \frac{b}{a} \right)^2}{1 + \left( \frac{\lambda_A}{\lambda_B} - 1 \right) \frac{b}{2a}} \right\} \quad \text{Eq. 31}$$

L'Eq. 31 può essere utilizzata per calcolare la conducibilità termica di una miscela di sali fusi binari.

### 3.4.2 Modellazione della conducibilità termica per miscele multicomponente

Per le miscele multicomponente è possibile invece impiegare un approccio semplificato; *DiGuilio e Teja* [12] hanno dimostrato che la regola di additività lineare per ottenere la conducibilità termica di miscele di clorati e nitrati fusi produce risultati buoni con una deviazione ancora accettabile. In questo lavoro è stata quindi applicata la seguente equazione per estendere il modello alle miscele ternarie e quaternarie di interesse:

$$\lambda_{mix} = \sum_{i=0}^m \chi_i \lambda_i \quad \text{Eq. 32}$$

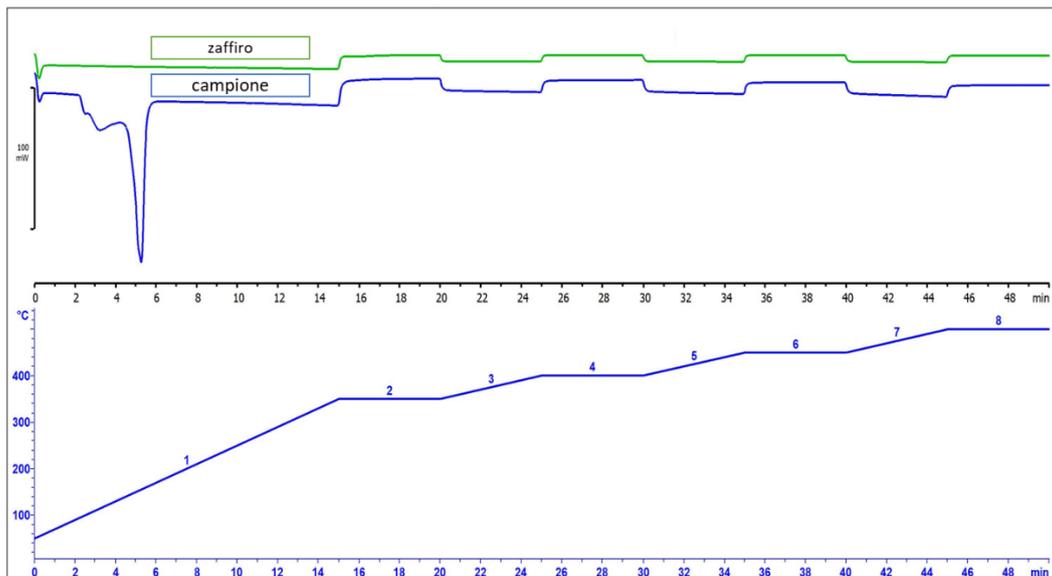
dove  $m$  è il numero dei componenti e  $\chi_i$  è la frazione molare dell  $i$ -mo componente.

## 4 Risultati

### 4.1 Calore specifico

#### 4.1.1 Risultati sperimentali

Il calore specifico dei sali è stato determinato sperimentalmente con il metodo descritto nel paragrafo 3.1.1.



**Figura 8 – Analisi DSC per la misura del calore specifico: curva termometrica per lo zaffiro e per il campione (qui riportato per la miscela Hitec® NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>) e la rampa di temperatura applicata. Tutte le misure sono state effettuate sotto un flusso di 40 ml/min di N<sub>2</sub>.**

I risultati delle prove sperimentali per determinare il calore specifico e l'errore relativo in percentuale sono riportati in Tabella 2: i valori sono la media di 8 misurazioni di calore specifico effettuate per ciascun sale considerato, nell'intervallo di temperatura 350°C- 500°C.

**Tabella 2- Calore specifico: risultati misure sperimentali ed errore percentuale sulla media delle prove effettuate nell'intervallo di temperatura 350°C- 500°C**

	<b>cp medio (J/g*°C)</b>	<b>errore %</b>
<b>KNO<sub>3</sub></b>	1.335	2.61
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	1.653	5.19
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	1.586	1.22
<b>Solar Salt</b>	1.525	4.03
<b>NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	1.548	1.06
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	1.468	4.28
<b>NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1.345	9.89
<b>KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1.478	0.94
<b>Hitec® NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	1.475	1.67
<b>Hitec XL® NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1.342	15.07

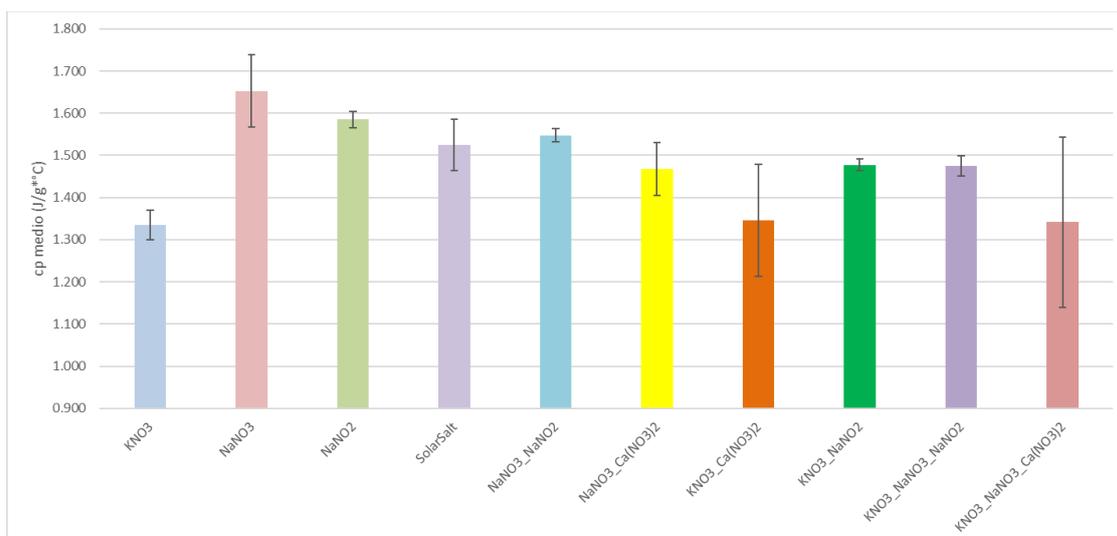


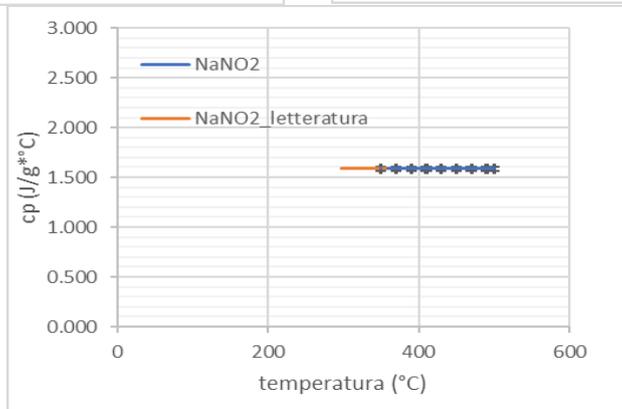
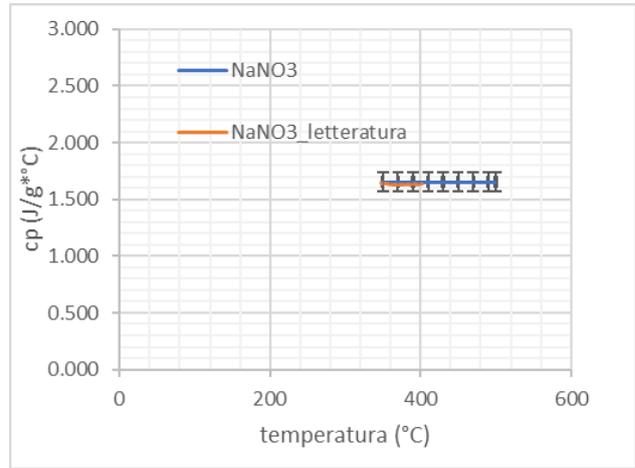
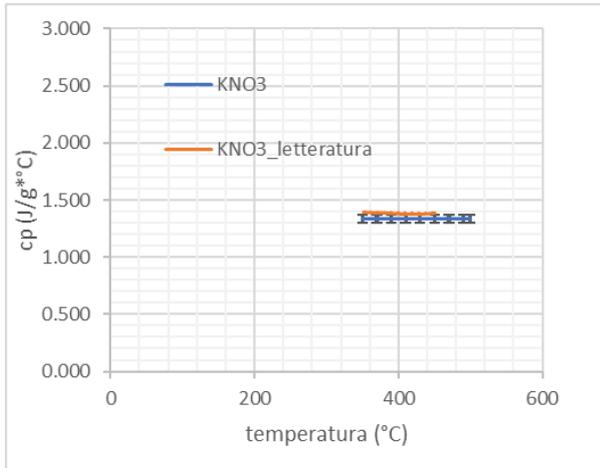
Figura 9- Calore specifico: risultati misure sperimentali ed errore percentuale sulla media delle prove effettuate

#### 4.1.2 Confronto dati sperimentali con letteratura

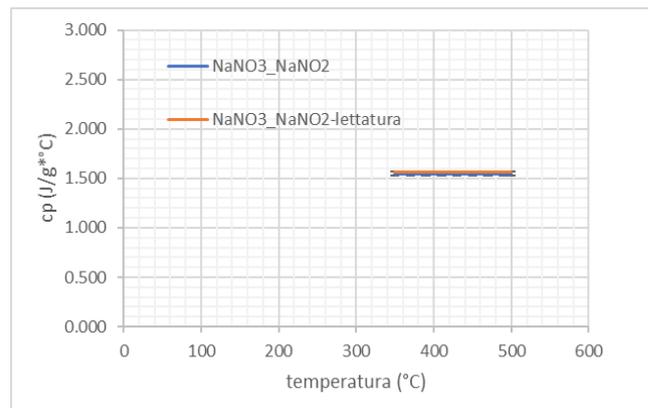
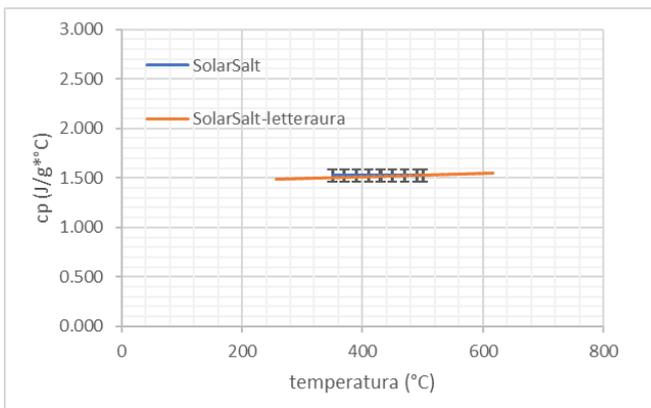
Per tutte le miscele, a parità di composizione ed intervallo di temperatura, i valori del calore specifico ottenuti sperimentalmente sono stati confrontati con quelli presenti nella letteratura scientifica, e riportati in Tabella 3.

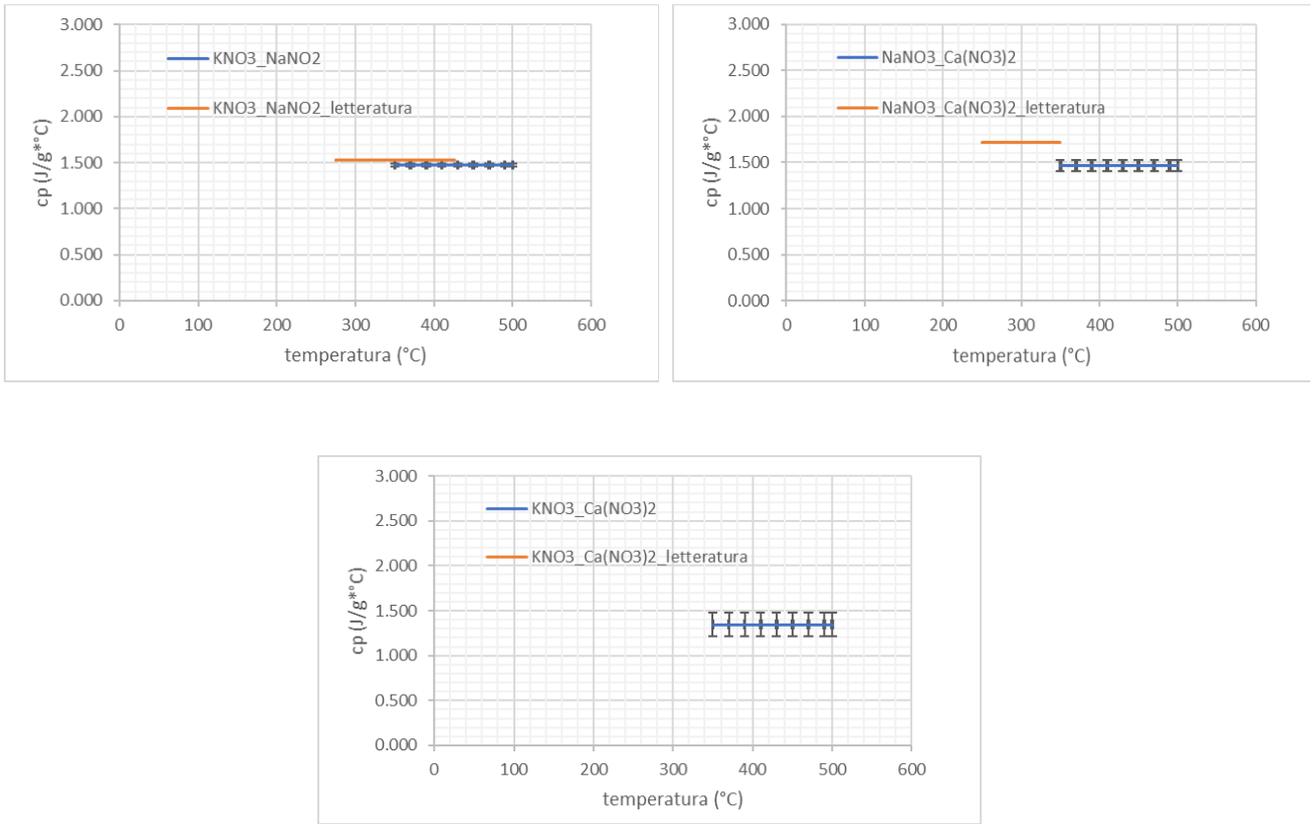
Tabella 3- Calore specifico: confronto dati sperimentali con letteratura

cp (J/mol*°C)	sperimentale	letteratura	note
KNO <sub>3</sub>	134.84	139.99	[14,15,16,17]
NaNO <sub>3</sub>	140.48	139.06	[14,17,18]
NaNO <sub>2</sub>	109.39	110.00	[14,19,20]
Solar Salt	138.40	140.68	[4,21,22]
NaNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub>	116.70	117.99	[23,24]
KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub>	120.08	124.99	[20]
NaNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	146.24	138.06	[23,25]
KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	177.17	n.a.	n.a.
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub>	124.21	130.50	[3,26,27]
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	156.59	140.07	[28]

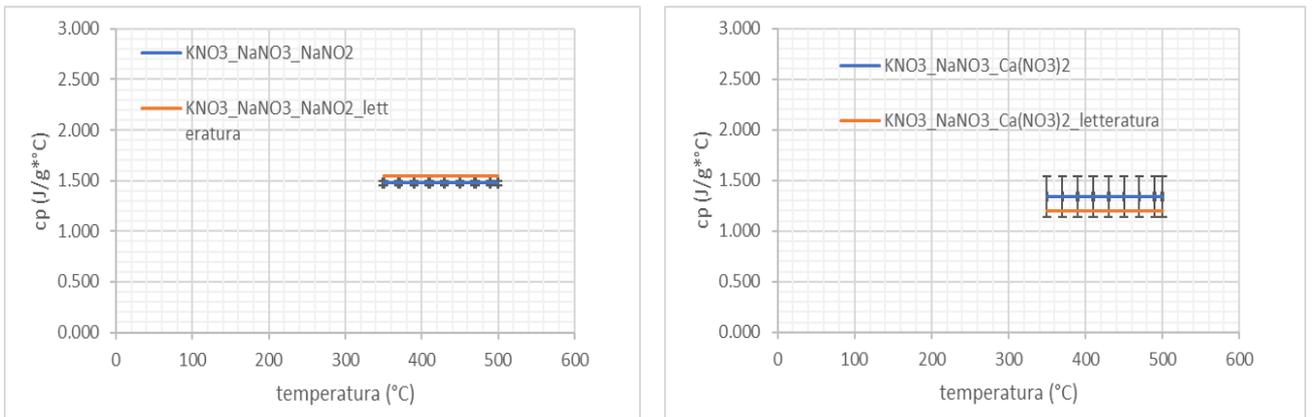


**Figura 10 - Calore specifico: confronto dati sperimentali con letteratura per i componenti puri KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>**





**Figura 11 - Calore specifico: confronto dati sperimentali con letteratura per le miscele binarie considerate in questo lavoro**



**Figura 12 - Calore specifico: confronto dati sperimentali con letteratura per le miscele ternarie considerate in questo lavoro**

#### 4.1.3 Validazione modello

I valori di calore specifico delle miscele,  $cp_x$  possono essere stimati mediante contributi molari dei singoli costituenti, come descritto nel paragrafo 3.1.2. Il  $cp$  del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  non è stato misurato sperimentalmente, ma è stato ricavato dalla seguente Eq. 33, noti i calori specifici delle miscele misurate:

$$cp_j = \frac{cp_x - (\sum X_{j-1} * cp_{j-1})}{X_j} \quad \text{per il componente } j\text{-mo nella miscela} \quad \text{Eq. 33}$$

Il calore specifico del nitrato di calcio calcolato dal modello è mostrato in Tabella 4 ed è in buon accordo con quanto riportato nella letteratura scientifica.

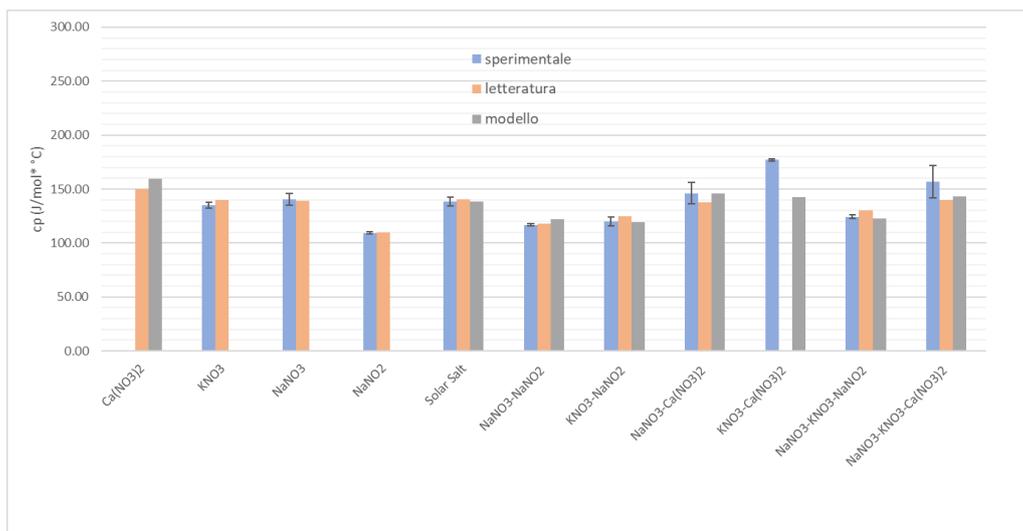
**Tabella 4 – Determinazione valore del calore specifico del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dai dati sperimentali di densità ottenuti**

	sperimentale	letteratura	modello	deviazione
	cp (J/mol*°C)	cp (J/mol*°C)	cp (J/mol*°C)	%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-	150	159.70	6.5

Il calore specifico delle miscele è stato quindi calcolato utilizzando la regola dell'additività volumetrica (Eq. 10) e i valori ottenuti sono riportati in Tabella 11. La deviazione dei valori del modello rispetto alla ai dati sperimentali è in media il 3%.

**Tabella 5 - Calore specifico: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati modellazione per le miscele binarie e ternarie considerate in questo lavoro**

	sperimentale	letteratura	modello	deviazione (modello-speriment)
	cp (J/mol*°C)	cp (J/mol*°C)	cp (J/mol*°C)	%
<b>Solar Salt</b>	138.40	140.68	138.45	0.04
<b><math>\text{NaNO}_3</math>-<math>\text{NaNO}_2</math></b>	116.70	117.99	121.83	4.34
<b><math>\text{KNO}_3</math>-<math>\text{NaNO}_2</math></b>	120.08	124.99	119.57	0.41
<b><math>\text{NaNO}_3</math>-<math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	146.24	138.06	146.24	0.00
<b><math>\text{KNO}_3</math>-<math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	177.17	n.a.	142.30	-
<b><math>\text{NaNO}_3</math>-<math>\text{KNO}_3</math>-<math>\text{NaNO}_2</math></b>	124.21	130.50	122.77	1.10
<b><math>\text{NaNO}_3</math>-<math>\text{KNO}_3</math>-<math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	156.59	140.07	143.42	9.40



**Figura 13- Calore specifico: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati modellazione per le miscele binarie e ternarie considerate in questo lavoro**

4.1.4 Caratterizzazione altre miscele multicomponente con modello

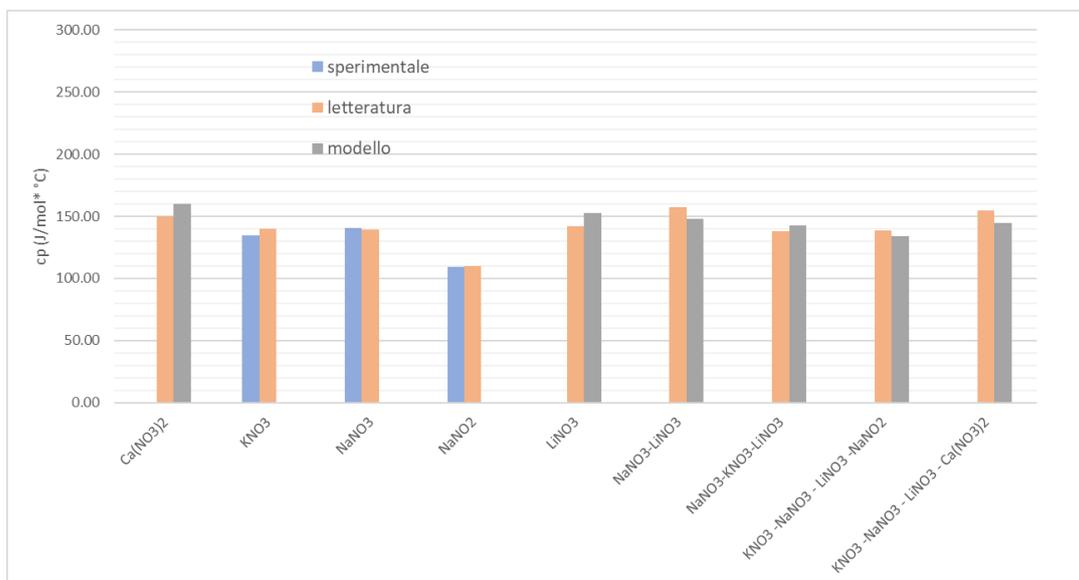
Come descritto nel paragrafo 3.1.2, il calore specifico di miscele multicomponente incognito può essere calcolato utilizzando una regola di additività basata sulle proprietà dei singoli costituenti.

Dai dati di calore specifico riportati in letteratura per altre miscele di nitrati e nitriti multicomponente (Tabella 6), è stato possibile ricavare, con l'Eq. 33, il cp anche del LiNO<sub>3</sub>.

Ottenuti tutti i valori del calore specifico dei componenti puri, il cp delle miscele in rosso nella Tabella 6 sono stati calcolati con il modello secondo l' Eq. 5 e confrontati con la letteratura; il loro andamento è mostrato in Figura 14. La deviazione tra i dati del modello e i valori di letteratura è in media di circa il 5%.

**Tabella 6- Calore specifico: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati calcolati col modello validato in precedenza per altre miscele di nitriti e nitrati multicomponente (in rosso in tabella)**

cp (J/mol*°C)	frazione molare	sperimentale	letteratura	modello	deviazioni %	note
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-	150	159.70	6.5	[29]
KNO <sub>3</sub>		134.80	139.99			
NaNO <sub>3</sub>		140.50	139.06			
NaNO <sub>2</sub>		109.40	110.00			
LiNO <sub>3</sub>		-	142.00	152.53	7.4	[17,29]
NaNO <sub>3</sub> -LiNO <sub>3</sub>	0.35-0.65	-	157.51	148.31	5.8	[30]
KNO <sub>3</sub> - NaNO <sub>3</sub> -LiNO <sub>3</sub>	0.45-0.18-0.37	-	138.01	142.40	3.2	[3,31,32]
KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> - NaNO <sub>2</sub> - LiNO <sub>3</sub>	0.42-0.14-0.22-0.22	-	138.85	133.92	3.5	[33]
KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> - Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - LiNO <sub>3</sub>	0.52-0.07-0.28-0.12	-	154.90	144.41	6.8	[3, 34]



**Figura 14 - Calore specifico: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati calcolati col modello validato in precedenza per altre miscele di nitriti e nitrati multicomponente**

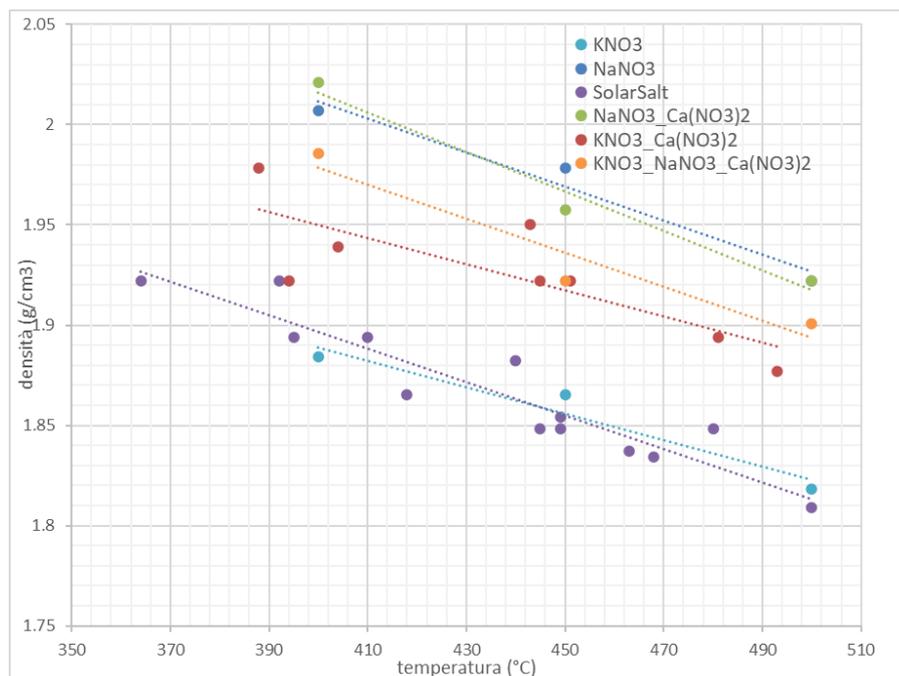
## 4.2 Densità

### 4.2.1 Risultati sperimentali

Utilizzando il metodo indiretto basato sul principio di Archimede descritto precedentemente, è stato possibile misurare la densità dei sali in fase liquida in un intervallo di temperatura tra 400°C e 500°C. Per lo studio della densità sono state considerate solo le miscele riportate in Tabella 7; i valori misurati sperimentalmente per tutte le miscele considerate e il loro andamento in funzione della temperatura è riportato in Figura 15. L'errore sperimentale sulle misure di densità è stato stimato circa 5%.

**Tabella 7 - Densità: dati ottenuti dalle prove sperimentali**

Dati sperimentali	densità (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura °C
KNO <sub>3</sub>	1.873	400
	1.838	450
	1.803	500
NaNO <sub>3</sub>	2.031	400
	1.991	450
	1.951	500
Solar salt	1.914	395
	1.870	450
	1.843	484
NaNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.012	400
	1.962	450
	1.912	500
KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.977	388
	1.939	450
	1.914	493
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.998	400
	1.958	450
	1.918	500



**Figura 15- Densità: risultati prove sperimentali delle miscele considerate in Tabella 7**

#### 4.2.2 Confronto dati sperimentali con letteratura

I valori di densità ottenuti sperimentalmente sono stati confrontati con quelli presenti nella letteratura scientifica, per le stesse miscele a parità di composizione ed intervallo di temperatura, come riportato in Tabella 8.

**Tabella 8 – Densità: confronto tra dati sperimentali e letteratura scientifica**

densità (g/cm <sup>3</sup> )	Sperimentali	Letteratura	T (°C)	Note
<b>KNO<sub>3</sub></b>	1.873	2.053	400	[20]
	1.838	2.013	450	
	1.803	1.973	500	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	2.031	1.908	400	[23]
	1.991	1.908	450	
	1.951	1.908	500	
<b>Solar salt</b>	1.914	1.839	395	[35]
	1.870	1.804	450	
	1.843	1.782	484	
<b>NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	2.012	n.a.	400	[23]
	1.962	n.a.	450	
	1.912	n.a.	500	
<b>KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1.977	1.905	388	[23]
	1.939	1.861	450	
	1.914	1.830	493	
<b>NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1.998	1.928	400	[28]
	1.958	1.893	450	
	1.918	1.858	500	

Nell'intervallo dell'errore sperimentale, i dati ottenuti sono in buon accordo con la letteratura scientifica, e il loro confronto è riportato in Figura 16 per ogni sale considerato in questo lavoro.

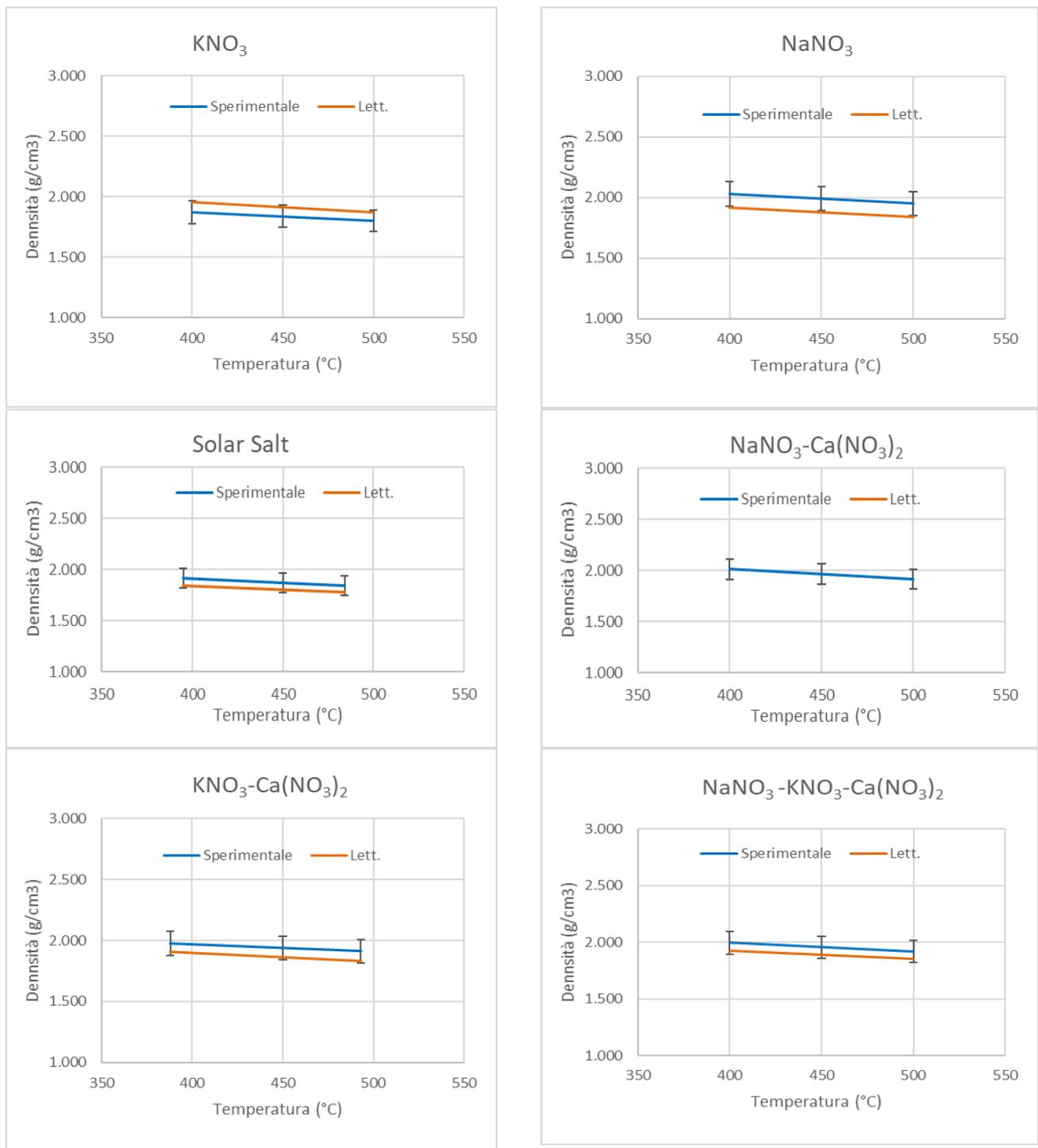


Figura 16 – Densità: confronto dati sperimentali e letteratura

#### 4.2.3 Validazione modello

Per validare il modello descritto nel paragrafo 3.2.2, i volumi molari dei tre sali di nitrato puri, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sono stati calcolati partendo dai dati sperimentali ed utilizzati per determinare la densità delle miscele secondo l'Eq. 10, come riportato in Tabella 7.

I coefficienti  $A_v$  e  $B_v$  dell' Eq. 9 dei componenti puri sono stati ricavati dai dati sperimentali e confrontati con quelli proposti in letteratura, come mostrato in Figura 17 e in Tabella 9.

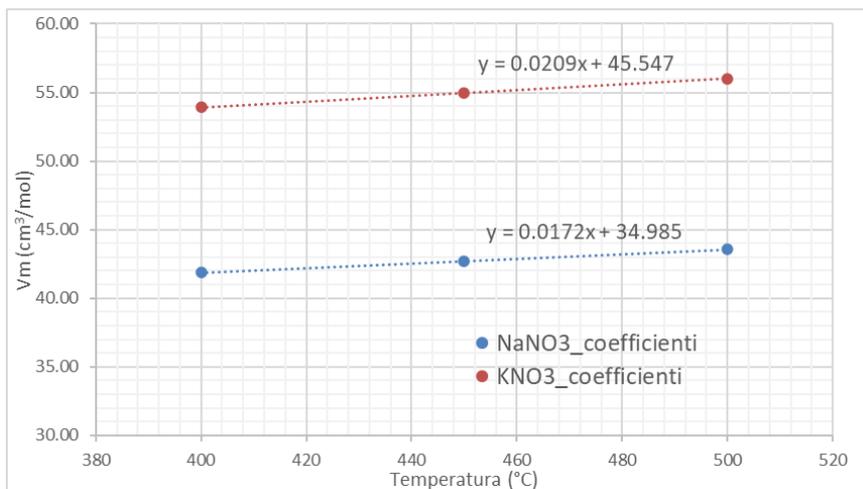


Figura 17 – Calcolo dei coefficienti per la determinazione del volume molare dei componenti puri KNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>3</sub> ottenuti sperimentalmente

Tabella 9 - Confronto tra i coefficienti per la determinazione del volume molare dei nitrati puri KNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>3</sub>, ottenuti sperimentalmente e quelli riportati in letteratura.

	Sperimentale		Letteratura	
	<b>Av</b>	<b>Bv</b>	<b>Av</b>	<b>Bv</b>
	<b>cm³/mol</b>	<b>cm³/mol °C</b>	<b>cm³/mol</b>	<b>cm³/mol °C</b>
<b>KNO<sub>3</sub></b>	45.547	0.0209	45.776	0.0241
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	34.985	0.0172	38.675	0.0203

Tabella 9 mostra che i valori ottenuti sperimentalmente per Av e Bv per i sali puri concordano bene con i dati di letteratura. Il volume molare e quindi la densità delle miscele sono stati calcolati utilizzando la regola dell'additività volumetrica (Eq. 7-Eq. 10 ) e i valori sono riportati in Tabella 11.

La densità del calcio il nitrato non è stata determinata sperimentalmente, perché il sale fuso puro ha una stabilità termica limitata, ma è stata ricavata dai valori di densità sperimentali delle miscele di cui è componente. Il volume molare in funzione della temperatura del Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> è stato quindi calcolato secondo le seguenti equazioni derivate dall' Eq. 10 e i valori in funzione della temperatura, in buon accordo con quanto riportato nella letteratura scientifica [35], sono riportati in Tabella 10:

$$\rho_x = \frac{\sum X_j \cdot PM_j}{\sum X_j \cdot V_{m,j}} \text{ per tutti i componenti } j \text{ nella miscela} \tag{Eq. 34}$$

$$V_{m,j} = \frac{[(\sum X_j \cdot PM_j) / \rho_x] - (\sum X_{j-1} \cdot V_{m,j-1})}{X_j} \text{ per il } j\text{-mo componente incognito della miscela} \tag{Eq. 35}$$

**Tabella 10 - Determinazione valore del volume molare del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dai dati sperimentali di densità ottenuti per le miscele multicomponente studiate**

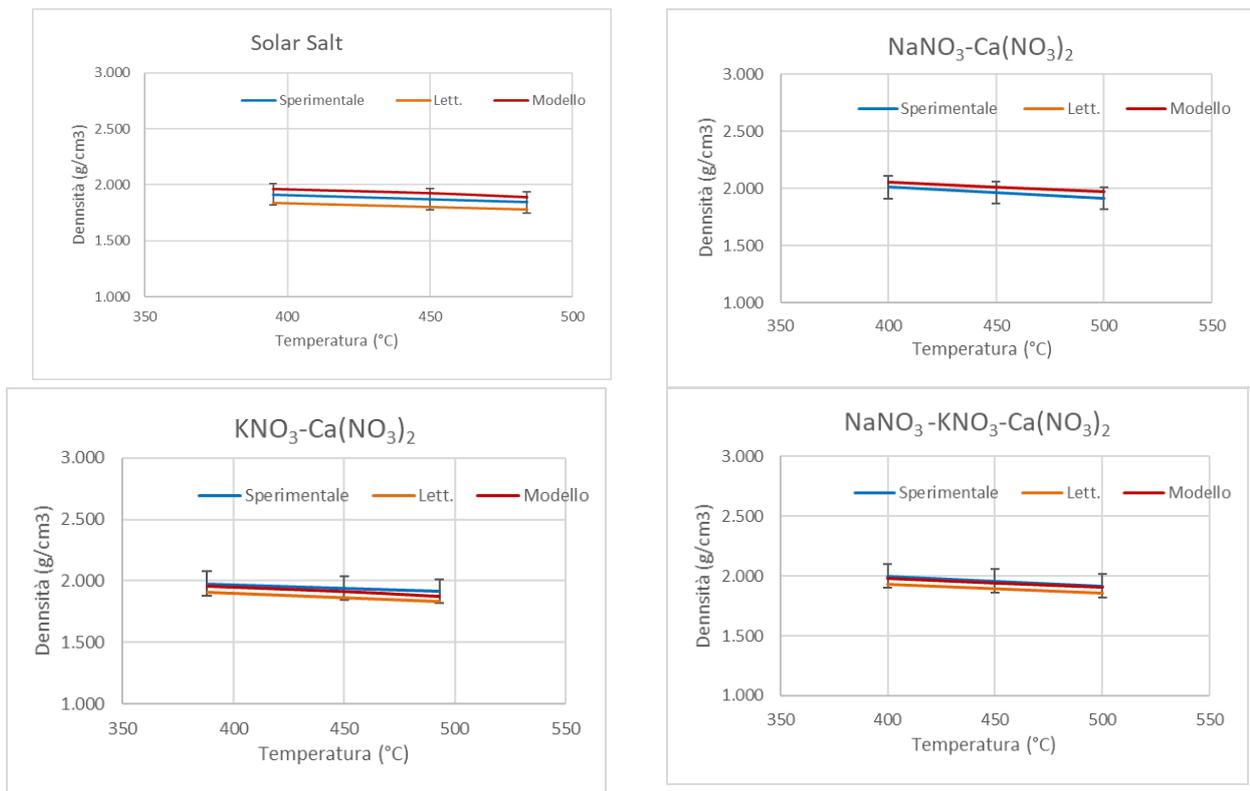
	<b>Modello</b>	<b>Letteratura [33]</b>	
	$V_m$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V_m$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b><math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	78.65	80.64	400
	80.54	81.92	450
	82.21	83.20	500

**Tabella 11 – Densità: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati modellazione per le miscele binarie e ternarie considerate in questo lavoro**

	<b>Sperimentali</b>	<b>Letteratura</b>	<b>Modello</b>	<b>Modello</b>		<b>Deviazione (modello-speriment)</b>
	densità ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	densità ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	densità ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	VM ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	%
<b>Solar salt</b>	1.914	1.839	1.964	46.20	395	2.6
	1.870	1.804	1.926	47.13	450	2.9
	1.843	1.782	1.889	48.05	484	2.5
<b><math>\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	2.012	n.a.	2.055	52.90	400	
	1.962	n.a.	2.011	54.07	450	
	1.912	n.a.	1.971	55.17	500	
<b><math>\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	1.977	1.905	1.955	61.33	388	1.1
	1.939	1.861	1.915	62.63	450	1.3
	1.914	1.830	1.878	63.86	493	1.9
<b><math>\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2</math></b>	1.998	1.928	1.981	58.92	400	0.9
	1.958	1.893	1.939	60.18	450	1.0
	1.918	1.858	1.902	61.38	500	0.9

I dati del modello sono stati quindi confrontati con quelli ottenuti dalle misure sperimentali e con la letteratura scientifica, come mostrato in Figura 18.

L'accordo tra i valori misurati e quelli calcolati è molto buono, e la deviazione media, in un intervallo da  $380^{\circ}\text{C}$  a  $500^{\circ}\text{C}$ , è in media 1.5%.



**Figura 18 - Densità: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati modellazione per le miscele binarie e ternarie considerate in questo lavoro**

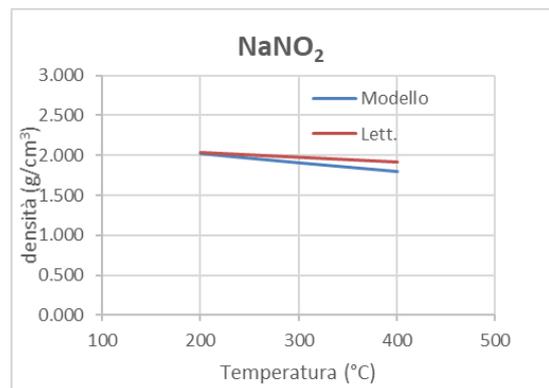
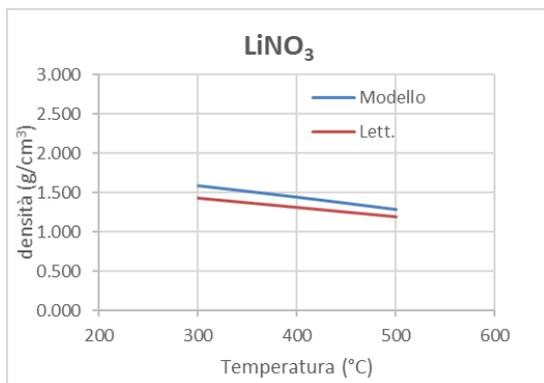
#### 4.2.4 Caratterizzazione altre miscele con modello

Come descritto nel paragrafo 3.2.2, il volume molare e quindi la densità di miscela multicomponente incognito può essere calcolato utilizzando una regola di additività basata sulle proprietà dei singoli costituenti.

Dai dati di densità di letteratura di altre miscele di nitrati e nitriti multicomponente (Tabella 13), è stato possibile ricavare, secondo l' Eq. 34 e l'Eq. 35, i volumi molari e quindi le densità anche dei componenti puri  $\text{NaNO}_2$  e  $\text{LiNO}_3$ , come riportato in Tabella 12, e il loro andamento confrontato con la letteratura scientifica è mostrato in Figura 19. La deviazione del modello rispetto ai dati di letteratura è in media circa 6%.

**Tabella 12 - Densità: confronto tra dati sperimentali e letteratura per i componenti puri  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  e risultati calcolati col modello validato in precedenza per  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{LiNO}_3$ .**

	Vm	Vm	Densità	Let.	T	Deviazione	Note
	sperim ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	modello ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	sperim ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	modello ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	( $^\circ\text{C}$ )	%	
$\text{KNO}_3$	53.907		1.874	2.053	400	8.8	
	54.952		1.838	2.013	450	8.7	
	55.997		1.804	1.973	500	8.6	
$\text{NaNO}_3$	41.865		2.030	1.908	400	6.4	
	42.725		1.989	1.908	450	4.3	
	43.585		1.950	1.908	500	2.2	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		78.646	2.086	2.035	400	2.5	[33]
		80.543	2.037	2.003	450	1.7	
		82.208	1.996	1.972	500	1.2	
$\text{NaNO}_2$		34.208	2.017	2.035	200	0.9	[17,18]
		36.209	1.905	1.978	300	3.7	
		38.341	1.799	1.921	400	6.3	
$\text{LiNO}_3$		43.546	1.583	1.435	300	10.3	[21]
		47.913	1.439	1.316	400	9.3	
		53.774	1.282	1.198	500	7.0	

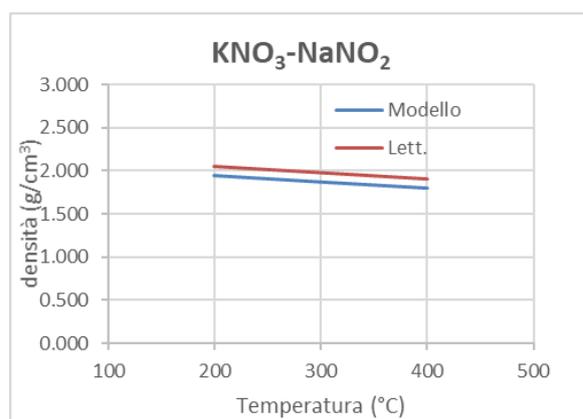
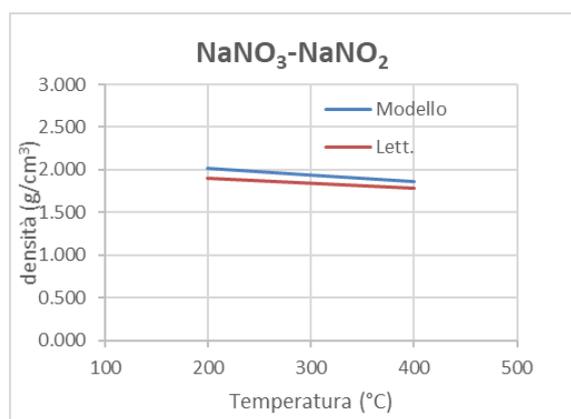


**Figura 19 - Densità: confronto tra dati di densità in funzione della temperatura di letteratura e risultati calcolati col modello validato in precedenza per i componenti puri  $\text{NaNO}_2$  e  $\text{LiNO}_3$**

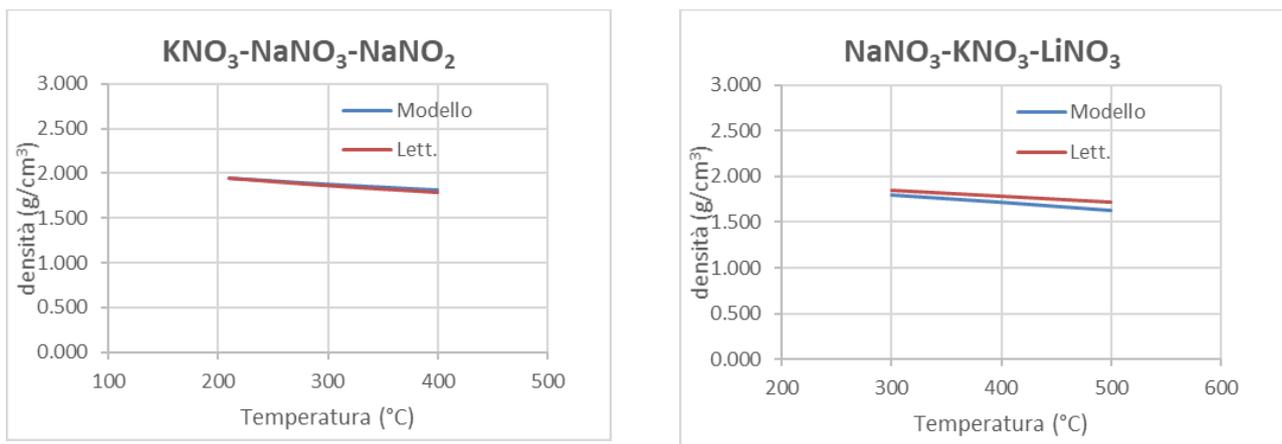
Dato il volume molare dei componenti puri, la densità delle miscele multicomponente è stata quindi determinata in funzione della composizione e della temperatura con un alto grado di precisione; i valori sono riportati in Tabella 13 e il loro andamento in funzione della temperatura, confrontato con la letteratura scientifica, è mostrato rispettivamente in Figura 20 (miscele binarie  $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$  e  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ ), Figura 21 (miscele ternarie  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{LiNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ ) e Figura 22 (miscele quaternarie  $\text{KNO}_3$  - $\text{NaNO}_3$  -  $\text{LiNO}_3$  - $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  - $\text{NaNO}_3$  -  $\text{LiNO}_3$  -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (5:1:2:2) e  $\text{KNO}_3$  - $\text{NaNO}_3$  -  $\text{LiNO}_3$  -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (6:1:2:2) . La deviazione del modello rispetto ai dati di letteratura è in media circa 5%.

**Tabella 13 - Densità: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati calcolati col modello validato in precedenza per altre miscele di nitriti e nitrati multicomponente.**

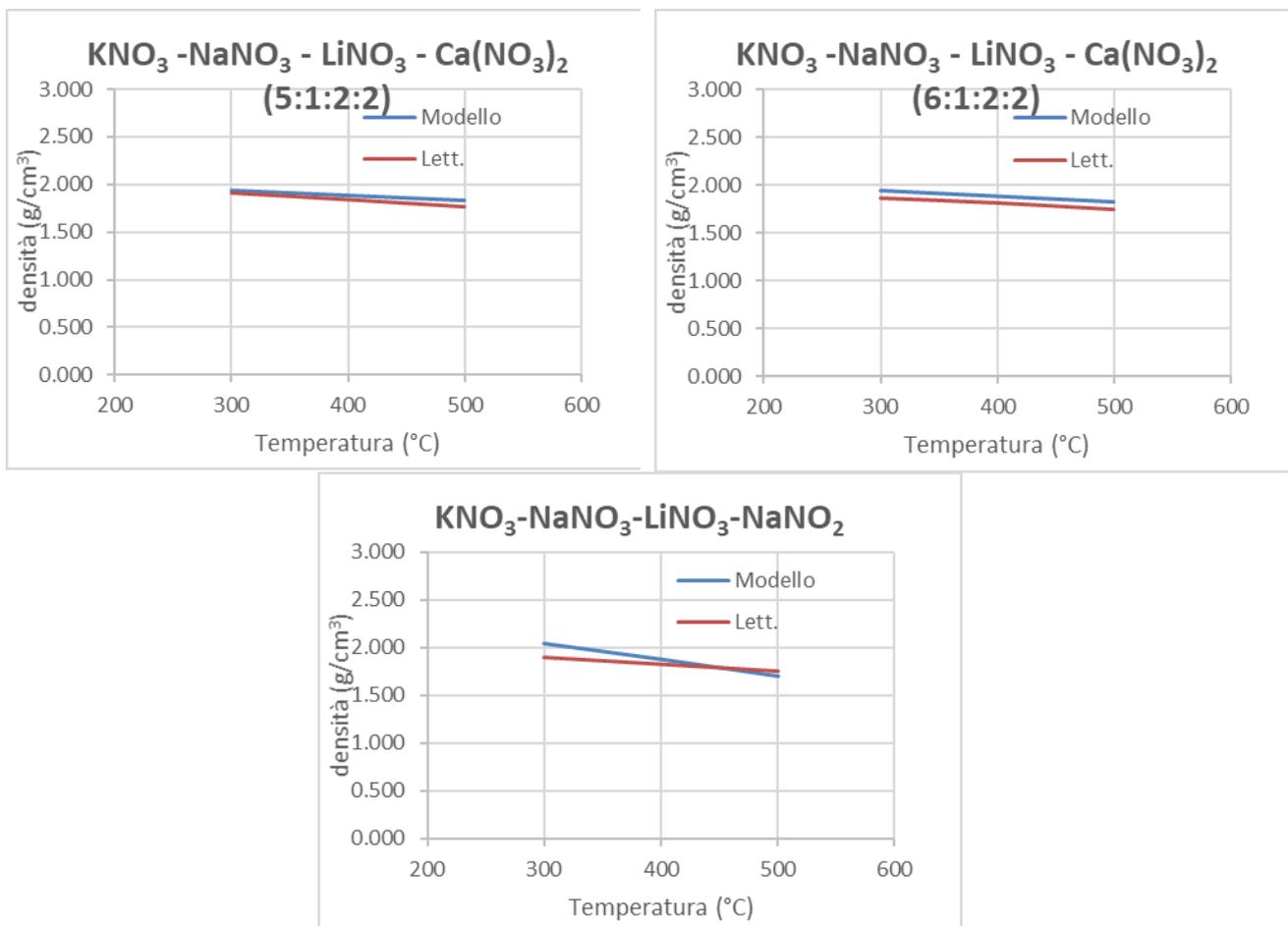
	Fraz. mol	Modello VM (modello) (cm <sup>3</sup> /mol)	Modello densità (g/cm <sup>3</sup> )	Lett. densità (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	Deviazione %	Note
<b>NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	0.40-0.60	37.271	2.023	1.904	200	6.2	[24]
		38.815	1.943	1.844	300	5.3	
		40.439	1.865	1.784	400	4.5	
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	0.40-0.60	42.088	1.944	2.049	200	5.2	[20]
		43.706	1.872	1.978	300	5.4	
		45.404	1.802	1.907	400	5.5	
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub></b>	0.45-0.18-0.37	47.906	1.801	1.852	300	2.8	[3,32]
		50.147	1.720	1.785	400	3.7	
		52.940	1.629	1.719	500	5.2	
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	0.44-0.07-0.49	43.412	1.940	1.945	210	0.3	[27]
		44.912	1.875	1.865	300	0.5	
		46.477	1.812	1.790	400	1.2	
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub></b>	0.42-0.14-0.22-0.22	41.534	2.038	1.899	300	7.4	[33]
		45.182	1.874	1.829	400	2.5	
		49.886	1.697	1.759	500	3.5	
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub></b>	0.48-0.08-0.31-0.13	59.273	1.942	1.905	300	2.0	[34]
		61.001	1.887	1.840	400	2.6	
		62.853	1.832	1.770	500	3.5	
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub></b>	0.52-0.07-0.28-0.12	58.804	1.937	1.867	300	3.7	[34]
		60.473	1.883	1.818	400	3.6	
		62.254	1.830	1.750	500		



**Figura 20 - Densità: confronto tra dati di letteratura di densità in funzione della temperatura e risultati calcolati col modello validato in precedenza per altre miscele binarie nitrati/nitriti**



**Figura 21 - Densità: confronto tra dati di letteratura di densità in funzione della temperatura e risultati calcolati col modello validato in precedenza per altre miscele ternarie nitrati/nitriti**



**Figura 22 - Densità: confronto tra dati di letteratura di densità in funzione della temperatura e risultati calcolati col modello validato in precedenza per altre miscele quaternarie nitrati/nitriti**

Infine, la Tabella 14 mostra i parametri A e B necessari per calcolare i volumi parziali molari a tutte le temperature per i singoli sali considerati.

**Tabella 14 – Parametri per il calcolo dei volumi parziali molari dei singoli componenti**

	<b>A (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b>B (cm<sup>3</sup>/ mol*°C)</b>
<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0.0356	64.4366
<b>KNO<sub>3</sub></b>	0.0295	43.304
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	0.0089	39.162
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	0.0207	30.053
<b>LiNO<sub>3</sub></b>	0.0511	27.956

### 4.3 Viscosità

#### 4.3.1 Risultati sperimentali

Per lo studio della viscosità sono stati considerati i sali riportati in Tabella 15; i valori misurati sperimentalmente per tutte le miscele considerate e il loro andamento in funzione della temperatura è riportato in Figura 23. L'errore sperimentale sulle misure è stato stimato circa 5%.

**Tabella 15 - Viscosità: dati ottenuti dalle prove sperimentali**

<b>Viscosità (cP)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Sperimentali</b>
<b>KNO<sub>3</sub></b>	250	3.78
	300	3.04
	350	2.53
	400	2.15
	450	1.87
	500	1.65
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	250	3.49
	300	2.85
	350	2.40
	400	2.07
	450	1.81
	500	1.61
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	250	2.95
	300	2.41
	350	2.04
	400	1.76
	450	1.55
	500	1.38
<b>LiNO<sub>3</sub></b>	250	4.32
	300	3.32

	350	2.66
	400	2.20
	450	1.85
	500	1.59
<b>Solar salt</b>	250	4.63
	300	2.79
	350	2.19
	400	1.88
	450	1.59
	500	1.25
<b>NaNO3-Ca(NO3)2</b>	250	11.98
	300	6.67
	350	4.07
	400	2.65
	450	1.81
	500	1.29
<b>KNO3-Ca(NO3)2</b>	250	12.98
	300	7.35
	350	4.54
	400	2.99
	450	2.07
	500	1.49
<b>NaNO3_NaNO2</b>	250	3.44
	300	2.65
	350	2.13
	400	1.76
	450	1.48
	500	1.28
<b>KNO3-NaNO2</b>	250	3.77
	300	2.75
	350	2.11
	400	1.68
	450	1.37
	500	1.14
<b>NaNO3-KNO3-Ca(NO3)2</b>	250	13.60
	300	7.31
	350	4.32
	400	2.74
	450	1.84
	500	1.28
<b>NaNO3-KNO3-LiNO3</b>	250	5.48
	300	3.76
	350	2.73
	400	2.07
	450	1.62
	500	1.30
<b>NaNO3-KNO3-NaNO2</b>	250	4.00
	300	2.83
	350	2.11

	400	1.64
	450	1.31
	500	1.07

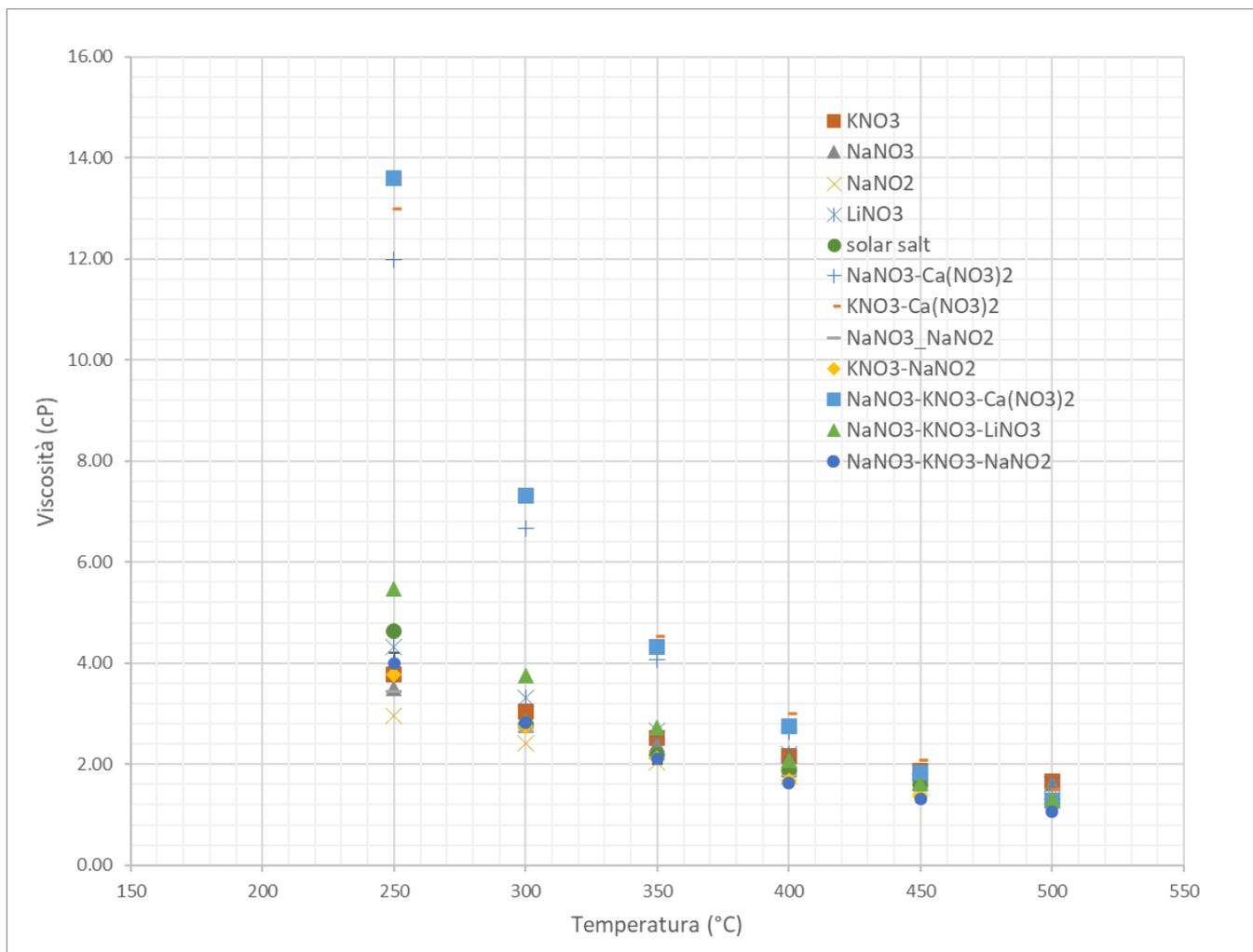


Figura 23- Viscosità: risultati prove sperimentali dei sali e delle miscele considerate

#### 4.3.2 Confronto dati sperimentali con letteratura

I valori sperimentali di viscosità ottenuti sono stati confrontati con la letteratura scientifica, considerando le stesse miscele a parità di composizione ed intervallo di temperatura, come riportato in Tabella 16.

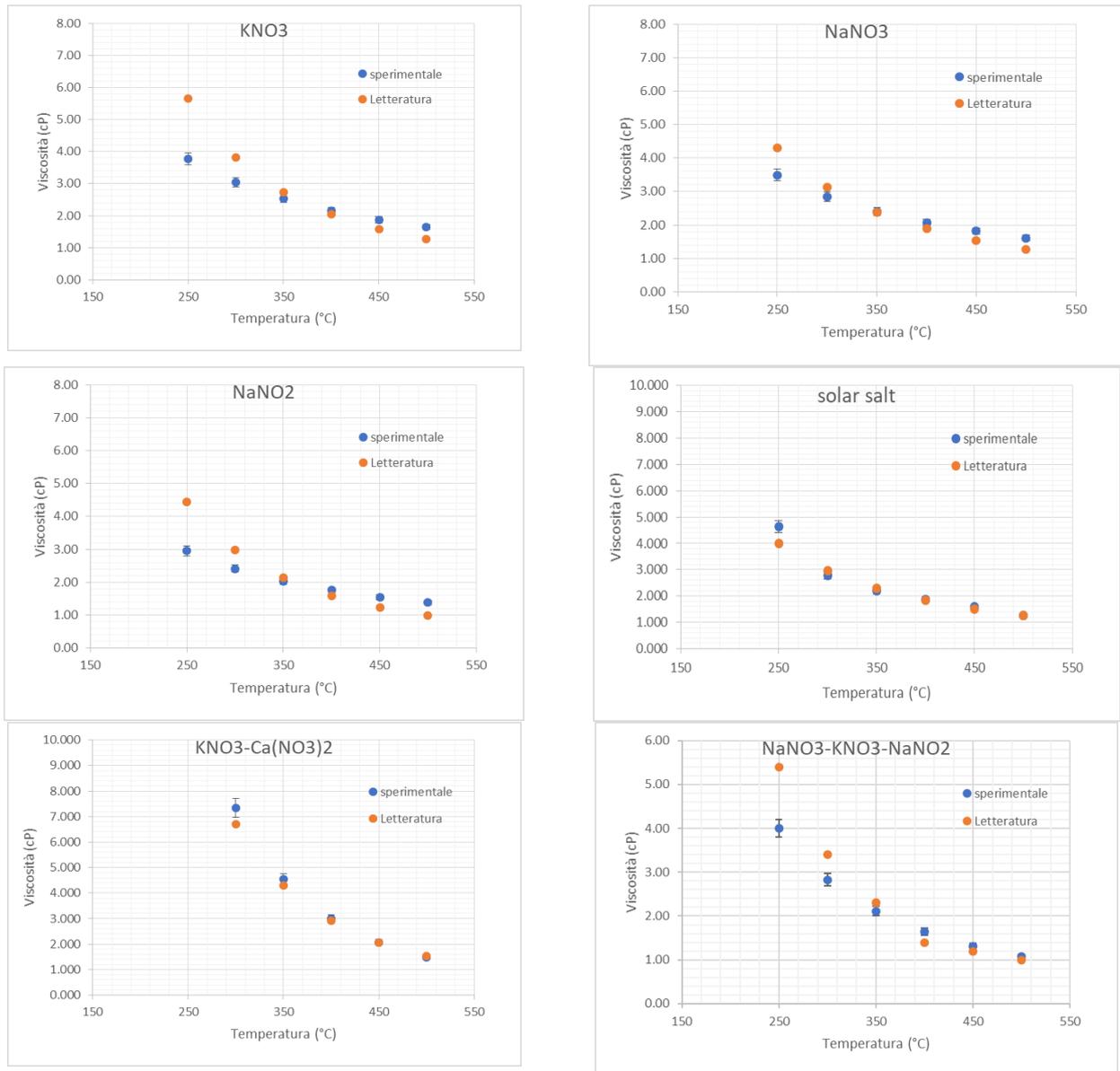
Tabella 16 – Viscosità: confronto tra dati sperimentali e letteratura scientifica

Viscosità (cP)	T (°C)	Letteratura	Sperimentali	Note
<b>KNO3</b>	250	5.64	3.78	[20]
	300	3.81	3.04	
	350	2.73	2.53	
	400	2.05	2.15	
	450	1.59	1.87	

	500	1.27	1.65	
<b>NaNO3</b>	250	4.31	3.49	[23]
	300	3.13	2.85	
	350	2.39	2.40	
	400	1.89	2.07	
	450	1.54	1.81	
	500	1.28	1.61	
<b>NaNO2</b>	250	4.44	2.95	[14,19,20]
	300	2.99	2.41	
	350	2.13	2.04	
	400	1.60	1.76	
	450	1.23	1.55	
	500	0.98	1.38	
<b>LiNO3</b>	250	n.a.	4.32	[27]
	300	n.a.	3.32	
	350	n.a.	2.66	
	400	n.a.	2.20	
	450	n.a.	1.85	
	500	n.a.	1.59	
<b>solar salt</b>	250	4.00	4.63	[35]
	300	2.95	2.79	
	350	2.28	2.19	
	400	1.83	1.88	
	450	1.50	1.59	
	500	1.26	1.25	
<b>NaNO3-Ca(NO3)2</b>	250	n.a.	11.98	[35]
	300	n.a.	6.67	
	350	n.a.	4.07	
	400	n.a.	2.65	
	450	n.a.	1.81	
	500	n.a.	1.29	
<b>KNO3-Ca(NO3)2</b>	250	11.36	12.98	[23]
	300	6.70	7.35	
	350	4.29	4.54	
	400	2.91	2.99	
	450	2.07	2.07	
	500	1.53	1.49	
<b>NaNO3_NaNO2</b>	250	n.a.	3.44	[27]
	300	n.a.	2.65	
	350	n.a.	2.13	
	400	n.a.	1.76	
	450	n.a.	1.48	
	500	n.a.	1.28	
<b>KNO3-NaNO2</b>	250	n.a.	3.77	[27]
	300	n.a.	2.75	
	350	n.a.	2.11	
	400	n.a.	1.68	
	450	n.a.	1.37	
	500	n.a.	1.14	

<b>NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	250	n.a.	13.603	[34]
	300	n.a.	7.311	
	350	n.a.	4.324	
	400	n.a.	2.744	
	450	n.a.	1.837	
	500	n.a.	1.283	
<b>NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub></b>	250	n.a.	5.48	[34]
	300	n.a.	3.76	
	350	n.a.	2.73	
	400	n.a.	2.07	
	450	n.a.	1.62	
	500	n.a.	1.30	
<b>NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	250	5.40	4.00	[27,34]
	300	3.40	2.83	
	350	2.30	2.11	
	400	1.40	1.64	
	450	1.20	1.31	
	500	1.08	1.07	

Nell'intervallo dell'errore sperimentale di misura (5%), i dati ottenuti sono in buon accordo con la letteratura scientifica, e il loro confronto è riportato in Figura 24 per ogni sale considerato in questo lavoro.



**Figura 24 – Viscosità: confronto dati sperimentali e letteratura**

### 4.3.3 Validazione modello

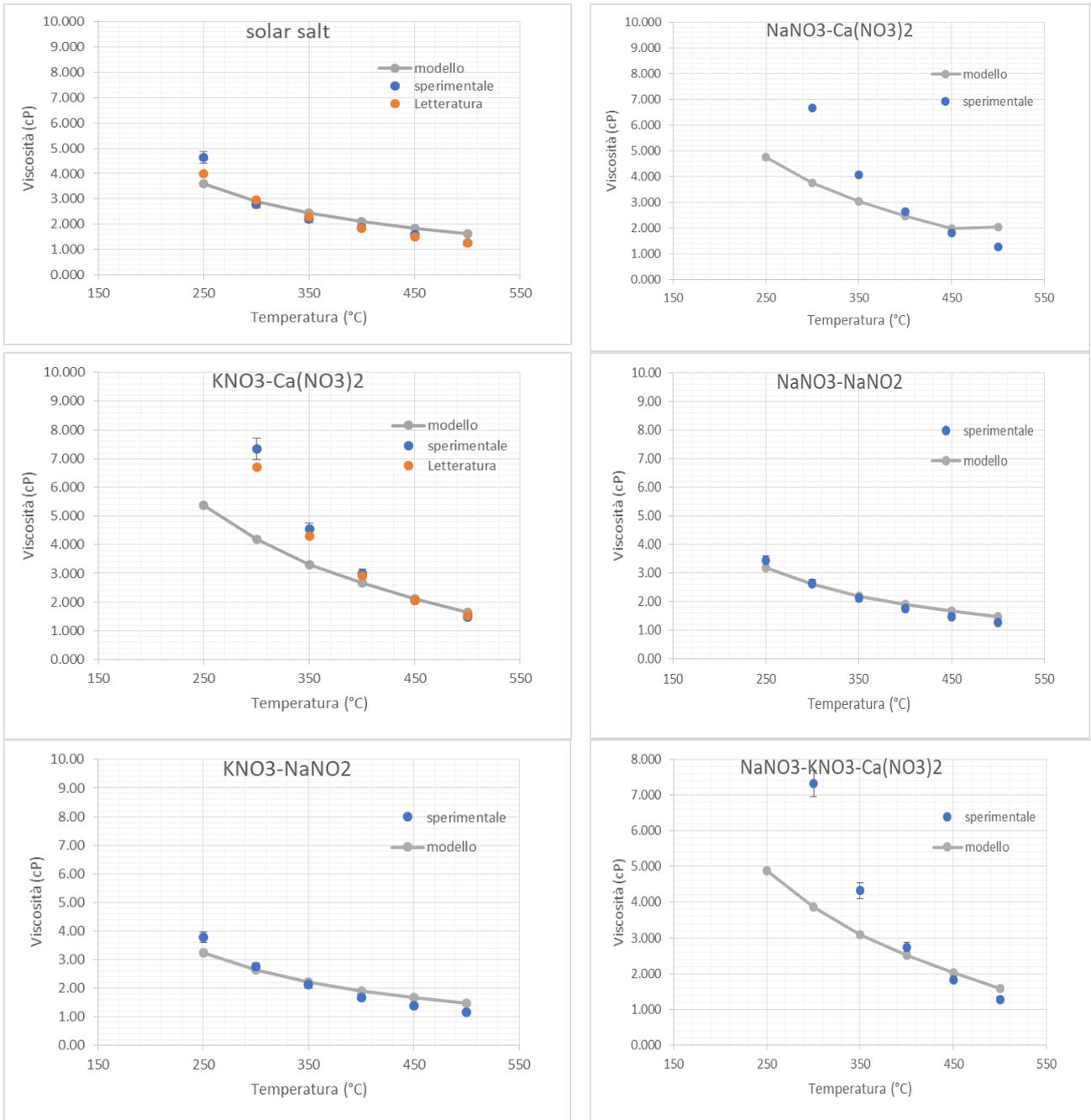
La viscosità delle miscele considerate è stata inizialmente calcolata, partendo dalle proprietà di densità e viscosità dei singoli componenti, utilizzando il modello descritto nel paragrafo 3.3.2 ed utilizzando l’Eq.21; valori ottenuti sono riportati in Tabella 17.

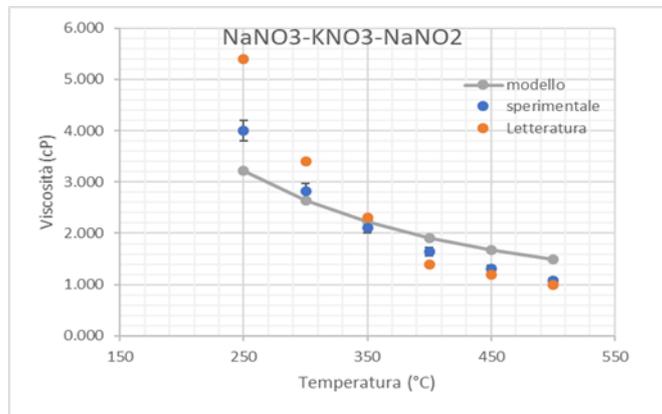
**Tabella 17 – Viscosità: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati modellazione per le miscele binarie e ternarie considerate in questo lavoro**

Viscosità (cP)	T (°C)	Letteratura	Sperimentali	Modello	Deviazione (modello-speriment) %
----------------	--------	-------------	--------------	---------	----------------------------------

<b>Solar salt</b>	250	4.00	4.628	3.588	22.5
	300	2.95	2.791	2.914	4.4
	350	2.28	2.190	2.443	11.6
	400	1.83	1.878	2.098	11.7
	450	1.50	1.593	1.833	15.1
	500	1.26	1.247	1.625	30.4
<b>NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	250	n.a.	11.977	4.771	60.2
	300	n.a.	6.670	3.776	43.4
	350	n.a.	4.066	3.050	25.0
	400	n.a.	2.648	2.481	6.3
	450	n.a.	1.814	2.004	10.5
	500	n.a.	1.293	2.053	58.7
<b>KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	250	11.36	12.981	5.377	58.6
	300	6.70	7.345	4.177	43.1
	350	4.29	4.539	3.317	26.9
	400	2.91	2.991	2.656	11.2
	450	2.07	2.071	2.113	2.0
	500	1.53	1.490	1.633	9.6
<b>NaNO<sub>3</sub>_NaNO<sub>2</sub></b>	250	n.a.	3.44	3.199	6.9
	300	n.a.	2.65	2.612	1.4
	350	n.a.	2.13	2.201	3.6
	400	n.a.	1.76	1.897	8.0
	450	n.a.	1.48	1.663	12.1
	500	n.a.	1.28	1.479	15.8
<b>KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	250	n.a.	3.77	3.232	14.2
	300	n.a.	2.75	2.628	4.6
	350	n.a.	2.11	2.207	4.4
	400	n.a.	1.68	1.897	12.9
	450	n.a.	1.37	1.659	21.0
	500	n.a.	1.14	1.472	28.6
<b>NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	250	n.a.	13.603	4.895	64.0
	300	n.a.	7.311	3.855	47.3
	350	n.a.	4.324	3.100	28.3
	400	n.a.	2.744	2.511	8.5
	450	n.a.	1.837	2.020	9.9
	500	n.a.	1.283	1.579	23.0
<b>NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub></b>	250	n.a.	5.48	3.760	31.4
	300	n.a.	3.76	3.011	19.8
	350	n.a.	2.73	2.495	8.6
	400	n.a.	2.07	2.120	2.5
	450	n.a.	1.62	1.836	13.3
	500	n.a.	1.30	1.615	23.9
<b>NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub></b>	250	5.40	4.00	3.228	19.4
	300	3.40	2.83	2.635	6.9
	350	2.30	2.11	2.220	5.2
	400	1.40	1.64	1.913	16.9
	450	1.20	1.31	1.678	28.3
	500	1.08	1.07	1.492	39.4

I dati del modello sono stati quindi confrontati con quelli ottenuti dalle misure sperimentali e con la letteratura scientifica, come mostrato in Figura 25 per ogni miscela considerata.





**Figura 25 - Viscosità: confronto tra dati sperimentali, letteratura e risultati modellazione per le miscele binarie e ternarie considerate**

Come è possibile osservare dai dati riportati in Tabella 17 e dalla Figura 25, il modello utilizzato, che permette di calcolare la viscosità di una miscela partendo dalle proprietà dei singoli componenti [9], diverge a basse temperature nelle miscele contenenti il nitrato di calcio, mentre approssima bene l'andamento sperimentale per le restanti miscele studiate.

Si è quindi utilizzato, solo per  $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ , il secondo tipo di modellazione introdotto nel paragrafo 3.3.2, che considera l'interazione tra soluto e solvente in una soluzione di elettroliti, basato sulla teoria dello stato liquido [10].

Riprendendo l'Eq. 25:

$$\mu/\mu_0 = (1 + a\sqrt{c} + bc)e^{\frac{f_{EX}}{RT}} \tag{Eq. 25}$$

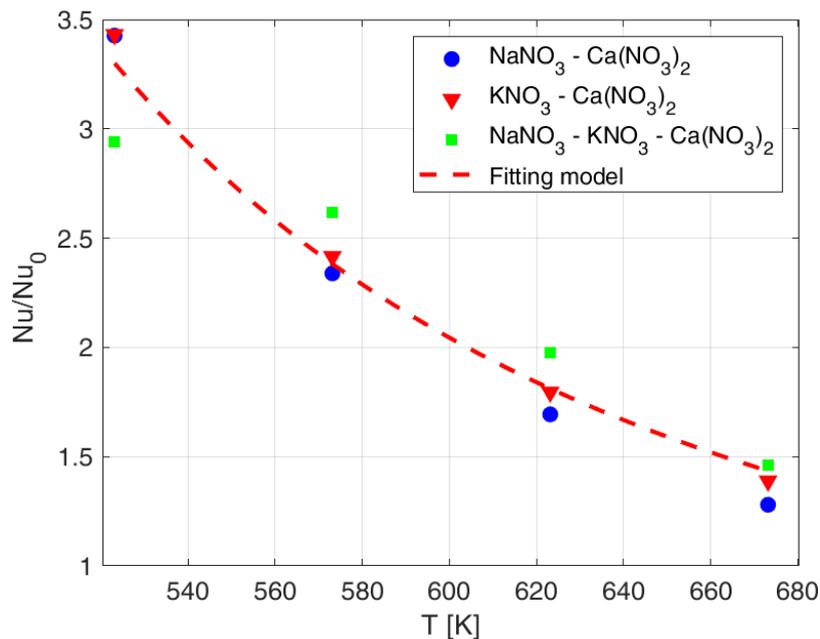
con  $\mu_0$  è la viscosità del solvente puro (in questo caso del componente o della miscela ideale senza il nitrato di calcio),  $a$  e  $b$  parametri di fitting e  $c$  la frazione molare del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

È stato quindi impostato un sistema di equazioni considerando la concentrazione del nitrato di calcio  $c > 0.25$ , risolto con il software MATLAB 2020b, ottenendo i seguenti parametri di fitting riportati in Tabella 18.

**Tabella 18- Parametri di fitting per la modellazione della viscosità delle miscele contenenti nitrato di calcio [10]**

$a$	-5.6548
$b$	7.3485
$f_{EX}$	$1.48 \cdot 10^4$

La Figura 26 mostra il buon accordo tra l'andamento dei dati sperimentali di viscosità per le tre miscele contenenti il nitrato di calcio considerate e la loro modellazione.

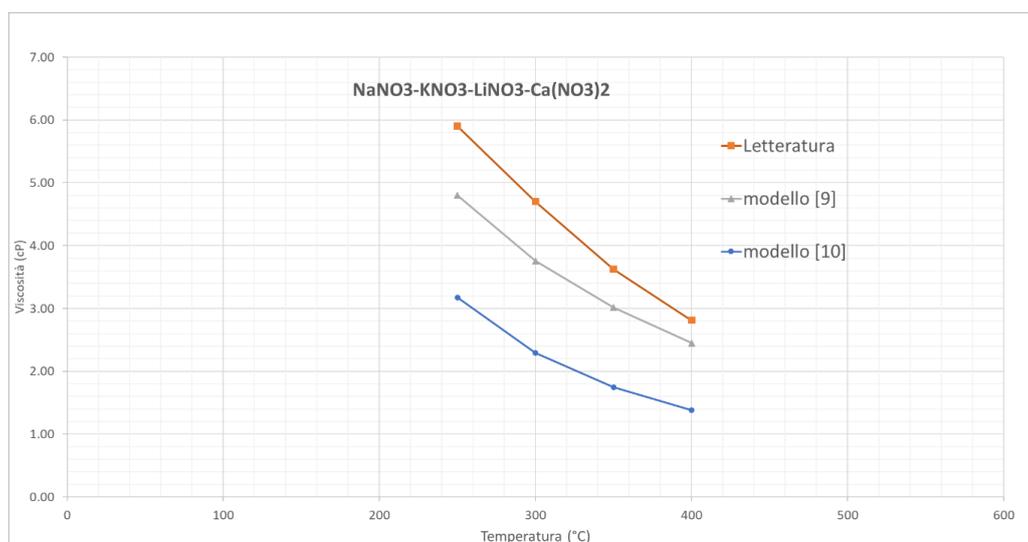


**Figura 26- Andamento dei dati sperimentali di viscosità per le tre miscele contenenti il nitrato di calcio considerate e la loro modellazione**

#### 4.3.4 Caratterizzazione altre miscele con modello

Seguendo l'approccio utilizzato per lo studio della modellazione delle altre proprietà termofisiche delle miscele di sali fusi descritto in questo report, anche per la viscosità si è scelto di verificare la bontà dei modelli descritti per una miscela quaternaria contenente nitrato di calcio con una frazione molare di 0.12 (KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.38/0.20/0.30/0.12), i cui valori di viscosità sono riportati in letteratura [3].

In Figura 27 è riportato l'andamento dei dati di viscosità della miscela quaternaria e la modellazione calcolata con entrambe due metodi descritti in precedenza [9,10].



**Figura 27- Andamento dei dati di viscosità di letteratura [3] per la miscela quaternaria KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e la sua modellazione calcolata con entrambi i metodi descritti in questo lavoro [9,10].**

Dalla Figura 27 è possibile dedurre che entrambe gli approcci modellistici non sono in buon accordo con i dati riportati nella letteratura in questo caso. In particolare, per quanto riguarda il secondo metodo di

modellazione utilizzato [10], possiamo affermare che quest'ultimo funziona bene per frazioni molari di calcio superiori a 0.25, come mostrato in Figura 26, mentre non approssima bene i dati per valori di  $c$  inferiori, dove è conveniente utilizzare il metodo [9]. Altresì la solubilità del calcio nitrato negli altri nitrati, sopra il 50% in moli, è molto dubbia [36].

È quindi possibile concludere che la modellazione della viscosità delle miscele contenenti il nitrato di calcio necessita di ulteriori prove sperimentali che permettano un calcolo più corretto e una sua applicazione più generale, che tenga conto delle proprietà del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  puro, di cui non si hanno informazioni complete nella letteratura scientifica.

## 4.4 Conducibilità termica

### 4.4.1 Validazione modello per miscele binarie

Il modello descritto nel paragrafo 3.4.1 per determinare la conducibilità termica delle miscele di sali fusi binarie è stato applicato ad alcune delle miscele considerate in questo lavoro, partendo dai dati sperimentali di densità dei componenti puri ricavati in precedenza, come riportato in Tabella 19. Anche in questo caso, il valore di conducibilità termica del nitrato di calcio è stato stimato come incognita, ricavandolo dalle miscele di cui è componente.

**Tabella 19 – Conducibilità termica dei componenti puri (dati letteratura scientifica)**

		Volume molare	Densità Sperimentale	Densità Modello	Conducibilità termica (letteratura)	Note
	°C	cm <sup>3</sup> /mol	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )	W/m*°C	W/m*°C
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	400	78.646		2.086	0.5900	Calcolata in questo lavoro
KNO <sub>3</sub>	400	53.907	1.873		0.4047	[37]
NaNO <sub>3</sub>	400	41.865	2.031		0.5277	[37]
NaNO <sub>2</sub>	200	34.208		2.017	0.5382	[37]
LiNO <sub>3</sub>	300	43.546		1.583	0.5856	[37]

Applicando l'Eq. 31 è stato quindi possibile calcolare la conducibilità termica delle miscele binarie riportate in Tabella 20; è infatti riportato il componente considerato "A" e quello "B". I confronti con i dati sperimentali presenti nella letteratura scientifica, ove presenti, mostrano che il modello fornisce previsioni di conducibilità termica con errori inferiori al 2% per le miscele binarie considerate.

**Tabella 20 – Confronto valori conducibilità termica miscele binarie calcolate col modello e dati presenti in letteratura scientifica**

							Conducibilità termica (W/m*°C)	Conducibilità termica (W/m*°C)
	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	°C	Letteratura	Modello
Solar salt	0.36	0.64				395	0.460 [38]	0.415
	A	B						
NaNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		0.70		0.30		400	0.559 [39]	0.583
		B		A				
KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.70			0.30		388	-	0.416
	B			A				
NaNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub>		0.40	0.60			200	-	0.529
		A	B					
KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub>	0.40		0.60			200	-	0.415
	A		B					

### 4.4.2 Validazione modello per miscele ternarie e quaternarie

Per quanto riguarda le miscele multicomponente riportate in Tabella 21 è stata utilizzata l'Eq. 32, sommando i contributi molari delle conducibilità termiche di letteratura dei singoli componenti.

**Tabella 21 Confronto valori conducibilità termica miscele multicomponente calcolate col modello e dati presenti in letteratura scientifica**

							Conducibilità (W/m*°C)	Conducibilità (W/m*°C)
	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	°C		
							Letteratura	Modello
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub>	0.44	0.07	0.49			400	0.510 [40]	0.479
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> -LiNO <sub>3</sub>	0.45	0.18			0.37	400	0.416[40]	0.494
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.50	0.20		0.30		300	0.519[28]	0.485
KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> - LiNO <sub>3</sub> - Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.22	0.53		0.07	0.18	200	0.480 [3]	0.515

La regola di miscelazione lineare fornisce risultati con un errore di circa il 3%. In generale è possibile affermare che la previsione accurata della conducibilità termica delle miscele di sali fusi, anche a temperatura elevata, può essere ottenuta se la misura dei composti puri potenzialmente applicati in miscele di sali fusi viene misurata con sufficiente precisione.

## 5 Conclusioni

Nell'ambito della linea di attività LA1.2, lo scopo del presente lavoro è stato lo sviluppo e la validazione di modelli predittivi per la descrizione delle proprietà chimico-fisiche di miscele di sali fusi idonee all'utilizzo come fluido termico in impianti solari a concentrazione (CSP), a partire dal comportamento dei singoli componenti.

In particolare sono state selezionate, caratterizzate e studiate miscele di sali fusi binarie, ternarie e quaternarie come alternativa alla formulazione binaria attualmente più utilizzata ("Solar salt"  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ). Vista la numerosità delle possibili miscele multicomponente prodotte, è necessario predisporre e validare strumenti che consentano di predire importanti parametri termo-fisici di questi fluidi termici quali densità, viscosità, conducibilità e capacità termica, permettendo la riduzione dei costi e dei tempi di campagne sperimentali.

In questo lavoro sono stati misurati sperimentalmente i valori di calore specifico, densità e viscosità, e sono stati utilizzati dati di letteratura scientifica per quanto riguarda lo studio della conducibilità termica.

I valori sperimentali ottenuti hanno permesso lo sviluppo e quindi la successiva validazione dei modelli predittivi per le miscele considerate; questi sono stati poi ulteriormente verificati anche come strumenti predittivi per ulteriori miscele di nitrati fusi multicomponenti di interesse nel campo di applicazione del solare a concentrazione, i cui valori sono riportati nella letteratura scientifica.

La simulazione del valore del calore specifico di una miscela, sfruttando la regola di additività dei valori dei componenti puri che la costituiscono, è risultata essere un valido strumento predittivo, in grado di modellare il comportamento di miscele binarie, ternarie e quaternarie in un intervallo di errore entro il 5%. Solo le miscele contenenti nitrato di calcio presentano una deviazione maggiore del modello rispetto alla verifica sperimentale; questo è dovuto alla difficoltà nella misurazione del calore specifico delle miscele contenenti calcio, per via della sua solubilità e del suo comportamento fortemente igroscopico.

La modellazione della densità delle miscele prevede la determinazione del volume molare dei singoli componenti puri, ottenuti sperimentalmente, e quindi il loro successivo impiego nello sviluppo del calcolo del volume molare delle miscele e della loro densità. Anche questo strumento predittivo è risultato molto accurato ed in grado di simulare il comportamento di molte miscele di interesse pratico per il campo di applicazione di questo lavoro.

Lo studio della modellazione della viscosità delle miscele considerate, partendo dalle proprietà di densità e viscosità dei componenti puri, ha dato buoni risultati per i sali studiati che non contengano il nitrato di calcio. Per questi ultimi infatti, questo approccio diverge a basse temperature, rendendo non adeguato il suo utilizzo. È stato quindi preso in considerazione un secondo modello che consideri l'interazione tra soluto e solvente per le miscele contenenti  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , basato sulla teoria dello stato liquido. I risultati di questa seconda modellazione sono stati soddisfacenti solo per frazioni molari di nitrato di calcio superiori a 0.3, mentre per valori inferiori il modello deve essere ancora studiato e necessita di ulteriori dati sperimentali che lo rendano uno strumento di utilizzo generale.

Per quanto riguarda la conducibilità termica, non è stato possibile misurare sperimentalmente i valori, ma il modello predittivo è stato sviluppato partendo dai dati sperimentali di densità per le miscele binarie e applicando invece la regola di additività volumetrica molare per le altre miscele multicomponente considerate, ottenendo buoni risultati dal confronto con i valori riportati nella letteratura scientifica.

È quindi possibile concludere che lo sviluppo di modelli predittivi per calore specifico, densità, viscosità e conducibilità termica di miscele di sali fusi partendo dalle proprietà dei componenti singoli, si è rivelato un

importante strumento, utile sia per completare dati mancanti nella letteratura, sia per permettere l'individuazione di formulazioni innovative da utilizzare per applicazioni CSP.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. Reilly H.E., Gregory G.J. - An Evaluation of Molten-Salt Power Towers Including Results of the Solar Two Project - SANDIA report SAND2001-3674, November 2001
2. Bradshaw R.W., Meeker D.E., High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems, *Solar Energy Materials* 1990; 21: 51-60
3. Siegel N., Glatzmaier G. - Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology – CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials - Montecatini Terme, Italy June 13th-18th, 2010
4. Dati ENEA
5. DIN51007. <https://www.mt.com/gb/en/home.html>
6. G. P. Smith and G. F. Petersen, "Volumetric Properties of the Molten System (Li,K)-(Cl,NO<sub>3</sub>)," *J. Chem. Engg. Data*, 6 (4), 493 (1961)
7. G. F. Petersen, W. A. Ewing and G. P. Smith, "Densities of Some Salt Mixtures," *J. Chem. Engg. Data*, 6 (4), 540 (1961)
8. Bauer, T., Bonk, A. Semi-empirical Density Estimations for Binary, Ternary and Multicomponent Alkali Nitrate–Nitrite Molten Salt Mixtures (2018) *International Journal of Thermophysics*, 39 (12), art. no. 134
9. Schmirler Michal, Netřebská Hana, and Kolínský Jan , "The determination of viscosity at liquid mixtures – Comparison of approaches", *AIP Conference Proceedings* 1889, 020035 (2017) <https://doi.org/10.1063/1.5004369>
10. Jianwen Jiang and Stanley I. Sandler, "A New Model for the Viscosity of Electrolyte Solutions" *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003 42 (25), 6267-6272 DOI: 10.1021/ie021065
11. Q-G Zhao, S-J Liu, H. Guo, X. Chen. A theoretical model for predicting the thermal conductivity of binary molten salts. *Int. J. Heat Mass Transf.* 92 (2016) 639–642
12. R.M. DiGuilio, A.S. Teja, *Int. J. Thermophys.* 13, 855 (1992)
13. H. Guo, Q-G Zhao, S-J Liu, , X. Chen. A theoretical model for predicting the thermal conductivity of binary molten salts. *Int. J. Heat Mass Transf.* 92 (2016) 639–642.
14. Kawakami, M., Suzuki, K., Yokoyama, S., and Takenaka, T. Heat capacity measurement of molten NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>-KNO<sub>3</sub> by drop calorimetry. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
15. Yasuhiko Iwadate, Isao Okada, and Kazutaka Kawamura Density and heat capacity of molten sodium nitrite-potassium nitrate mixtures *Journal of Chemical & Engineering Data* 1982 27 (3), 288-290 DOI: 10.1021/je00029a017

16. Janz, G.J., Krebs, U., Siegenthaler, H.F., Tomkins, R.P.T. Molten Salts: Volume 3 Nitrates, Nitrites, and Mixtures: Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data (1972) *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1 (3), pp. 581-746. DOI: 10.1063/1.3253103
17. Ichikawa, Kazuhiko, Matsumoto, Toshiyuki Heat capacities of lithium, sodium, potassium, rubidium, and caesium nitrates in the solid and liquid states. (1983) *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56 (7), pp. 2093-2100. DOI: 10.1246/bcsj.56.2093
18. Janz, G.J., Krebs, U., Siegenthaler, H.F., Tomkins, R.P.T. Molten Salts: Volume 3 Nitrates, Nitrites, and Mixtures: Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data (1972) *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1 (3), pp. 581-746. DOI: 10.1063/1.3253103
19. Bauer, T., Laing, D. & Tamme, R. Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material. *Int J Thermophys* 33, 91–104 (2012). <https://doi.org/10.1007/s10765-011-1113-9>
20. Yasuhiko Iwadate, Isao Okada, and Kazutaka Kawamura Density and heat capacity of molten sodium nitrite-potassium nitrate mixtures *Journal of Chemical & Engineering Data* 1982 27 (3), 288-290 DOI: 10.1021/je00029a017
21. D'Aguzzo, B., Karthik, M., Grace, A.N., Floris, A. Thermostatic properties of nitrate molten salts and their solar and eutectic mixtures (2018) *Scientific Reports*, 8 (1), art. no. 10485, Cited 18 times. DOI: 10.1038/s41598-018-28641-1
22. Durth, M., Prieto, C., Rodríguez-Sánchez, A., Patiño-Rodríguez, D., Cabeza, L.F. Effects of sodium nitrate concentration on thermophysical properties of solar salts and on the thermal energy storage cost (2019) *Solar Energy*, 182, pp. 57-63. Cited 4 times. DOI: 10.1016/j.solener.2019.02.038
23. G.J. Janz, U. Krebs, H.F. Siegenthaler, R.P.T. Tomkins, Molten Salts: Volume 3 Nitrates, Nitrites, and 700 Mixtures: Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972) 581-746, DOI: 10.1063/1.3253103
24. Adrien Lomonaco, Didier Haillot, Eric Pernot, Erwin Franquet, Jean-Pierre Bedecarrats. Thermal characterization of sodium nitrate-sodium nitrite compounds for thermal storage applications. ECOS 2015 - the 28th international conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation And Environmental Impact Of Energy Systems, Jun 2015, Pau, France. hal-02151911
25. C.Y. Zhao, Yunan Ji, Zhiguo Xu, Investigation of the Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> mixture for latent heat storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 140, 2015, Pages 281-288, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.005>.
26. Kawakami, M., Suzuki, K., Yokoyama, S., and Takenaka, T. Heat capacity measurement of molten NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>-KNO<sub>3</sub> by drop calorimetry. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
27. HITEC® Heat Transfer Salt technical brochure
28. Y.Y. Chen, C.Y. Zhao, Thermophysical properties of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> mixtures for heat transfer and thermal storage, *Solar Energy*, Volume 146, 2017, Pages 172-179, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.02.033>.

29. Cordaro, J., Rachel Altmaier, A. Kruienza, April E. H. Nissen and Matthew D. Sampson. "Thermodynamic properties of molten nitrate salts." (2011).
30. Dan Zhou, Philip Eames, Thermal characterisation of binary sodium/lithium nitrate salts for latent heat storage at medium temperatures, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 157, 2016, Pages 1019-1025, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.017>.
31. 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
32. Cáceres G., Montané M., Nasirov S., O'Ryan R, - Review of Thermal Materials for CSP Plants and LCOE Evaluation for Performance Improvement using Chilea Strategic Minerals: Lithium Salts and Copper Foams - *Sustainability* 2016, 8(2), 106
33. Wang, T., Mantha, D., Reddy, R.G. Novel low melting point quaternary eutectic system for solar thermal energy storage (2013) *Applied Energy*, 102, pp. 1422-1429
34. Nan Ren, Yu-ting Wu, Chong-fang Ma, Li-xia Sang, Preparation and thermal properties of quaternary mixed nitrate with low melting point, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 127, 2014, Pages 6-13, ISSN 0927 0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.056>.
35. Bradshaw, Robert W. Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts. United States: N. p., 2009. Web. doi:10.2172/983681.
36. Delise, T., Tizzoni, A.C., Ferrara, M., Telling, M., Turchetti, L., Corsaro, N., Sau, S., Licocchia, S. Phase Diagram Predictive Model for a Ternary Mixture of Calcium, Sodium, and Potassium Nitrate (2020) *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8 (1), pp. 111-120
37. Gheribi, A.E., Torres, J.A., Chartrand, P. Recommended values for the thermal conductivity of molten salts between the melting and boiling points (2014) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, pp. 11-25. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.03.028
38. Qing-Guo Zhao, Chun-Xu Hu, Su-Jie Liu, Hang Guo, Yu-Ting Wu, The thermal conductivity of molten NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, and their mixtures, *Energy Procedia*, Volume 143, 2017, Pages 774-779, ISSN 1876-6102, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.761>.
39. C.Y. Zhao, Yunan Ji, Zhiguo Xu, Investigation of the Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> mixture for latent heat storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 140, 2015, Pages 281-288, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.005>
40. Tao Wang, Srinath Viswanathan, Divakar Mantha, Ramana G. Reddy, Thermal conductivity of the ternary eutectic LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> salt mixture in the solid state using a simple inverse method, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 102, 2012, Pages 201-207, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.02.030>.