



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: valutazione della stabilità chimica di nuove miscele di sali fusi bassofondenti

S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, T. Delise, E. Mansi,
G. Giorgi, D. Pasqualitto

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: valutazione della stabilità chimica di nuove miscele di sali fusi bassofondenti

S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, G. Giorgi (ENEA), D. Pasqualitto (Sapienza Università di Roma)

Marzo 2022

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 3^a annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività:

LA 1.3- *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: valutazione della stabilità chimica di nuove miscele di sali fusi bassofondenti*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO..... | 5 |
| 1. INTRODUZIONE..... | 7 |
| 2. MATERIALI E METODI..... | 8 |
| 2.1 MISCELE DI SALI FUSI STUDIATE..... | 8 |
| 2.2 STRUMENTAZIONE..... | 10 |
| 2.2.1 <i>Setup sperimentale per lo studio della stabilità chimica dei sali fusi</i> | 10 |
| 2.2.2 <i>Cromatografia ionica</i> | 11 |
| 2.2.3 <i>Titolatore acido- base</i> | 12 |
| 2.2.4 <i>Viscosità</i> | 13 |
| 2.2.5 <i>Calorimetro differenziale- DSC</i> | 13 |
| 2.2.6 <i>Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde - MP-AES</i> | 15 |
| 3. TEORIA: CRITERI GENERALI DEL MECCANISMO DI STABILITÀ TERMICA DI MISCELE DI NITRITI/NITRATI..... | 18 |
| 3.1 MODELLO CINETICO PER DESCRIVERE IL MECCANISMO DI DEGRADAZIONE..... | 18 |
| 3.2 ANALISI DEGLI ERRORI..... | 21 |
| 4. RISULTATI SPERIMENTALI..... | 22 |
| 4.1.1 <i>NaNO₃</i> | 22 |
| 4.1.2 <i>NaNO₂</i> | 26 |
| 4.1.3 <i>LiNO₃</i> | 30 |
| 4.1.4 <i>KNO₃- Ca (NO₃)₂</i> | 34 |
| 4.1.5 <i>NaNO₃-KNO₃- Ca(NO₃)₂</i> | 38 |
| 4.1.6 <i>NaNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂-LiNO₃</i> | 42 |
| 4.1.7 <i>NaNO₃-KNO₃-NaNO₂-LiNO₃</i> | 46 |
| 4.2 STIMA DEI CONTRIBUTI DI GRUPPO E CONCLUSIONI GENERALI..... | 52 |
| 4.3 CONCLUSIONI RIGUARDO IL LITIO NITRATO..... | 54 |
| 4.4 APPLICAZIONI DEI RISULTATI A CASI PRATICI..... | 54 |
| 5. CONCLUSIONI..... | 57 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 58 |

Sommario

L'attività svolta nell'ambito della linea L.A. 1.3 è stata focalizzata sulla valutazione della stabilità chimica delle miscele di sali fusi utilizzati come fluidi termovettori e di stoccaggio termico per impianti solari a concentrazione CSP.

I sali fusi (in genere miscele di sali nitrati) stanno diventando sempre più i fluidi di trasporto (HTF) e i materiali di accumulo di calore (HSM) utilizzati in questo tipo di installazioni grazie alla loro non infiammabilità, bassa tossicità, elevata capacità termica e stabilità termica relativamente elevata. Tuttavia, un'esatta caratterizzazione delle loro proprietà termiche, chimiche e fisiche, è necessaria per migliorare e prevedere il loro utilizzo.

Lo studio della stabilità termica è di particolare importanza in quanto, non esistono, ad oggi, criteri condivisi per determinare la temperatura superiore di impiego dei sali fusi. Considerando i nitrati fusi, in generale, il meccanismo di degradazione consiste in due fasi; in primo luogo vengono prodotti nitriti e ossigeno e, a loro volta, i nitriti possono portare a una seconda reazione, causando la formazione di ossidi. Questo processo non dovrebbe essere facilmente reversibile e gli ossidi alcalini possono accumularsi, aumentando il punto di fusione della miscela, e, a contatto con l'atmosfera, reagire rapidamente per produrre idrossidi alcalini (molto corrosivi) e carbonati. Inoltre, queste specie presentano una solubilità limitata nei nitrati fusi, quindi possono precipitare causando problemi di occlusione di valvole e tubazioni.

In questo studio sono stati presi in considerazione quattro diversi sali di miscele di nitrati, considerati scelte idonee nelle applicazioni CSP, e tre componenti puri, per comprendere meglio il meccanismo di degradazione e il loro comportamento quando sollecitati termicamente a temperature superiori alle normali condizioni di lavoro.

In particolare sono state effettuate prove di degradazione termica sui seguenti sali:

- NaNO_3
- NaNO_2
- LiNO_3
- $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (59/41 % wt)
- $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (15/43/42 % wt)
- $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3$ (5/47/42/7 % wt)
- $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_2 - \text{LiNO}_3$ (14/50/18/17 % wt)

Nei laboratori ENEA è stata realizzata una configurazione sperimentale, costituita da un recipiente in acciaio inossidabile collegato a un sistema di riscaldamento elettrico esterno, per testare ciascun sale nel tempo riscaldandolo a diversi valori di temperatura.

Durante ciascuna prova, i sali sono stati campionati e analizzati mediante cromatografia ionica, per indagare la presenza di nitrati, e mediante titolazione acido-base, per analizzare la formazione di ossidi.

Quindi, prima e al termine di ogni prova, sono state eseguite analisi per indagare gli effetti della stabilità termica sulle proprietà chimico-fisiche dei sali freschi e stressati, come punti di fusione e solidificazione, composizione chimica e viscosità.

Inoltre, è stato implementato un modello cinetico semi-predittivo (basato sulla teoria di Arrhenius) per spiegare il comportamento di degradazione di ciascun sale in ogni condizione temporale e termica.

Un modello teorico è stato sviluppato con MATLAB per descrivere il comportamento dei sali, ed è stato validato utilizzando i dati sperimentali.

Dati i risultati emersi in questo lavoro, è stato anche possibile utilizzare il modello sviluppato per stimare un tempo pratico di utilizzo di una miscela ad una determinata temperatura, fissato un limite accettabile per i fenomeni di degradazione termochimica.

1. Introduzione

Lo scopo della L.A. 1.3 è stato quello di approfondire il tema della stabilità termochimica dei sali fusi, (miscele di nitrati alcalini e alcalino terrosi) che possono essere vantaggiosamente utilizzati negli impianti solari a concentrazione CSP, sia come fluido di trasporto del calore (HTF) che come sistemi di accumulo di calore (HSM). L'attività di ricerca in questo settore è finalizzata all'identificazione e alla caratterizzazione di possibili miscele utilizzabili a temperature intermedie.

In generale, rispetto ai gas o al vapore, i sali fusi e le loro miscele hanno valori più elevati capacità termica e densità, e richiedono pressioni di esercizio inferiori, tutti fattori che influiscono su una migliore utilizzabilità riguardo la capacità di trasporto del calore e di accumulo termico. Inoltre, essi sono meno costosi e tossici degli oli termici, e non presentano le caratteristiche di infiammabilità di questi ultimi[1].

La loro viscosità è generalmente bassa, con alcune eccezioni a seconda della temperatura e dei materiali utilizzati, e hanno un punto di congelamento da circa 100 a più di 200°C[2]. Hanno inoltre bassi costi di approvvigionamento (vengono utilizzati come fertilizzanti) e un ridotto impatto ambientale poiché in caso di fuoriuscita di fluido dall'impianto, esso solidifica facilmente senza emissioni gassose in atmosfera e con limitato assorbimento nel suolo.

Ad oggi l'unica miscela praticamente utilizzata su larga scala è costituita da NaNO_3 (nitrato di sodio) e KNO_3 (nitrato di potassio) in un rapporto percentuale in peso di 60/40; dato il suo campo di impiego, questo materiale è generalmente noto come "Solar salt"[3]. Questo materiale presenta diverse caratteristiche favorevoli, rispetto agli oli sintetici, tra cui limiti di temperatura superiori (intorno a 600°C), minor costo unitario, migliori aspetti di sicurezza e basso impatto ambientale[1].

Attualmente nella letteratura scientifica sono disponibili pochissimi dati sulla stabilità chimica dei sali puri di nitrati e nitrati e loro miscele[3][4][5]; è quindi molto importante stabilire un criterio sulla durata di vita di questi fluidi e ampliare la conoscenza di promettenti miscele bassofondenti, definendo la loro effettiva temperatura superiore di esercizio.

Per la scelta dei sali da analizzare in questo lavoro, sono stati presi in considerazione diversi fattori. In primo luogo è stato considerato l'aspetto economico; infatti tutti i nitrati o sali di nitrati selezionati sono disponibili commercialmente. Successivamente, considerando le condizioni di lavoro per applicazioni CSP a medie temperature (impianti solari parabolici, PTSP, ideali per sali nitrati fusi), che varia da 150-600°C[6], solo nitrati e nitrati Na, K, Ca e Li sono stati scelti.

Inoltre sono stati scartati carbonati, cloruri e loro sali, perché poco solubili nei nitrati fusi[7], quindi la loro aggiunta risulta poco interessante. Infine sono state scartate tutte quelle miscele non stabili in aria, per evitare sistemi di stoccaggio inertizzati.

2. Materiali e metodi

2.1 Miscele di sali fusi studiate

Le miscele di sali e i componenti puri che sono stati analizzati in questo studio sono i seguenti:

- NaNO_3
- NaNO_2
- LiNO_3
- $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3$
- $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_2 - \text{LiNO}_3$

Le composizioni molari e in peso delle miscele considerate e i loro pesi molecolari sono riportati nella **Tabella 1**.

Tabella 1- Miscele di sali selezionate, loro composizione molare e in peso, peso molecolare e temperature di fusione.

| Salts | NaNO_3 | KNO_3 | NaNO_2 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | LiNO_3 | PM mixtures | T melting (°C) |
|---|-----------------|----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|-------------|----------------|
| NaNO_3 | 1 | | | | | 85 | 308 |
| NaNO_2 | | | 1 | | | 69 | 271 |
| LiNO_3 | | | | | 1 | 69 | 255 |
| | | | | | | | |
| $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ | | | | | | 119.9 | 143.18 |
| Molar fraction | | 0.7 | | 0.3 | | | |
| Fraction by weight | | 0.59 | | 0.41 | | | |
| | | | | | | | |
| $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ | | | | | | 116.7 | 140 |
| Molar fraction | 0.2 | 0.5 | | 0.3 | | | |
| Fraction by weight | 0.15 | 0.43 | | 0.42 | | | |
| | | | | | | | |
| $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-LiNO}_3$ | | | | | | 112.7 | 95 |
| Molar fraction | 0.07 | 0.52 | | 0.28 | 0.12 | | |
| Fraction by weight | 0.05 | 0.47 | | 0.41 | 0.07 | | |
| | | | | | | | |
| $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-LiNO}_3$ | | | | | | 84.84 | <100 |
| Molar fraction | 0.14 | 0.42 | 0.22 | | 0.22 | | |
| Fraction by weight | 0.14 | 0.50 | 0.18 | | 0.17 | | |

Ogni sale è stato scaldato e mantenuto a tre diverse temperature costanti in base alle sue caratteristiche per 48 ore, come riportato in **Tabella 2**.

Tabella 2- valori delle isoterme a cui è stato scaldato e mantenuto ciascun sale per 48 ore consecutive.

| | T1 (°C) | T2 (°C) | T3 (°C) |
|--|---------|---------|---------|
| NaNO ₃ | 600 | 630 | 660 |
| LiNO ₃ | 600 | 620 | 640 |
| NaNO ₂ | 420 | 450 | 480 |
| KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂ | 420 | 450 | 480 |
| NaNO ₃ – KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂ | 420 | 450 | 480 |
| NaNO ₃ – KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂ – LiNO ₃ | 420 | 450 | 480 |
| NaNO ₃ – KNO ₃ – NaNO ₂ – LiNO ₃ | 450 | 480 | 510 |

Nella fase di preparazione di ciascuna prova, è stata pesata la quantità di circa 1,6 kg di ogni sale e successivamente è stata posta all'interno del setup sperimentale.

I sali puri ovviamente non necessitavano di alcuna preparazione, mentre per realizzare le miscele, i componenti puri venivano pesati in base alla loro composizione e fusi insieme prima di essere inseriti nel sistema. Per le miscele binarie, ternarie e quaternarie contenenti Ca(NO₃)₂ è stata utilizzata una miscela commerciale denominata “Nitcal”, composta da KNO₃-Ca(NO₃)₂- H₂ O che, rispettivamente, hanno la seguente percentuale di composizione di peso: 9,1%, 74,5% e 16,4%. La presenza di acqua nella miscela non è gradita, quindi, prima dell'inizio della sperimentazione, ogni sale è stato mantenuto a 150°C per far evaporare l'acqua.

Ciascuna prova ad una determinata isoterma è durata 48 ore, durante le quali sono stati effettuati cinque campionamenti del sale fuso. Inoltre è stato effettuato un altro campionamento, per ogni sale, all'inizio della sperimentazione ad una temperatura inferiore a quella dell'esperimento, per avere una fotografia “pulita” del sale, da considerare come “punto di partenza”.

Una volta effettuato il campionamento è stato necessario attendere alcuni minuti per permettere al sale, ancora liquido, di raffreddarsi e di cambiarne la fase passando dallo stato fuso allo stato solido. Una volta raffreddato e solidificato, è stato macinato attraverso un mortaio; infatti, è importante che la miscela fosse il più fine possibile per ottenere un livello ottimale di omogeneità (**Figura 1**). Dopo queste fasi, il composto polverizzato era pronto per essere analizzato per verificarne la degradazione.

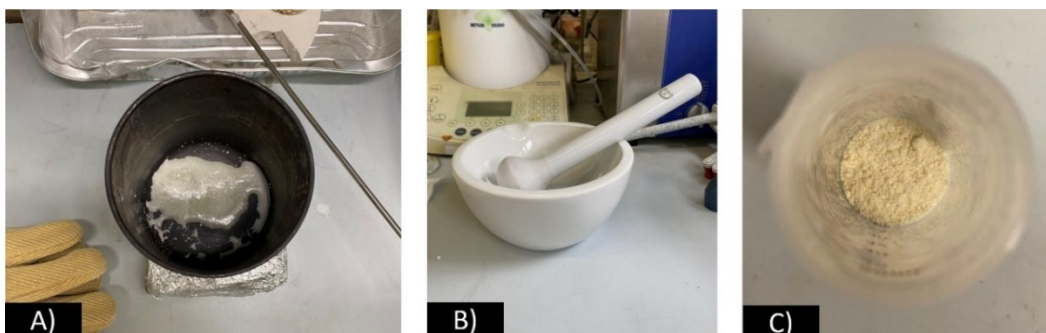


Figura 1- A) Example of sampling just carried out. The liquid salt must solidify and cool down. B) Mortar for grinding solidified salt. C) Salt pulverized and ready to be analysed.

La presenza di nitriti è stata rilevata mediante cromatografia ionica, Metrohm 761 Compact IC, mentre la quantità di ossidi prodotti è stata ottenuta mediante titolazione acido-base. Le misure di viscosità sono

state effettuate con il reometro, i punti di fusione, la solidificazione ed il calcolo del calore specifico con la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC). Infine, la presenza di metalli nei campioni è stata rilevata dalla spettroscopia di emissione atomica al plasma a microonde MP-AES.

2.2 Strumentazione

2.2.1 Setup sperimentale per lo studio della stabilità chimica dei sali fusi

Il sistema consiste nei seguenti componenti (**Figura 2**):

- Il sistema di riscaldamento del sale è costituito da un reattore caratterizzato da due cilindri concentrici: quello interno in metallo dove viene deposto il sale e quello esterno in refrattario che contiene le resistenze, disposte in serie, e costituiscono il sistema di riscaldamento. Per controllare la temperatura del sale, nel cilindro interno sono disposte tre termocoppie: una in alto, una al centro ed infine una in basso.
- Un controllore di temperatura (PID) della Watlow, che regola attraverso una termocoppia k inserita fra una delle piastre scaldanti e la parete esterna del reattore.
- Un sistema di acquisizione di temperatura (Yokogawa) che permette la registrazione dei valori riportati dalle tre termocoppie immerse durante il periodo di reazione.

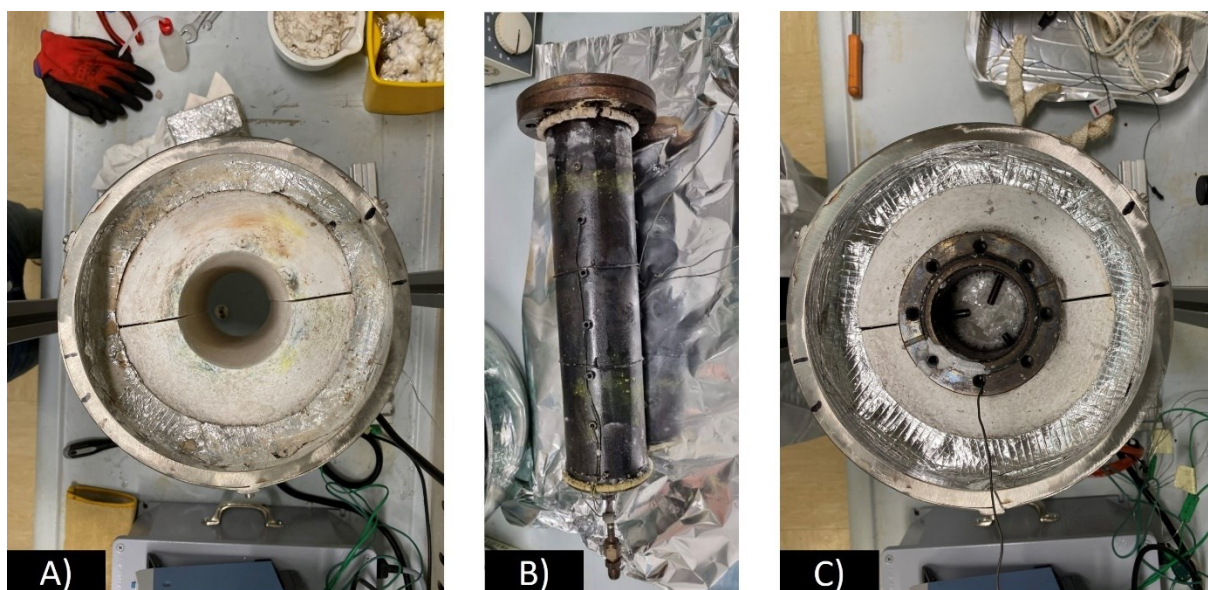


Figura 2- Sistema sperimentale per la misura della stabilità termica: A) Cilindro esterno in materiale refrattario, visto dall'alto, all'interno del quale sono disposte in serie le resistenze riscaldanti. B) Cilindro interno in acciaio, con sistema a termocoppie per la misura della temperatura del sale e condotto posto nella parte inferiore per lo svuotamento della bombola. C) Immagine d'insieme dei due cilindri coassiali.

Intorno al cilindro esterno è presente della lana isolante, per isolare il più possibile il reattore non disperdendo il calore verso l'ambiente e, infine, un ultimo strato di acciaio più sottile per contenere l'intero sistema.

Riscaldando il sale, la temperatura non risultava omogenea e, per questo motivo, è stato introdotto un meccanismo che permettesse la circolazione del sale all'interno del cilindro per renderne il più uniforme

possibile la temperatura. Il sistema è costituito da un motore elettrico, che permette la rotazione di un'asta in acciaio nella quale sono state installate delle microeliche.

Il cilindro più interno è chiuso tramite una lastra refrattaria, avvolta in una lamina di alluminio, questa è stata appositamente modellata sia per il passaggio dello stelo che per lo spostamento e la campionatura del sale.

Una volta terminata la sperimentazione, per svuotare il cilindro interno è previsto un condotto, che viene posto nella parte inferiore del reattore per far fuoriuscire il sale per gravità attraverso l'apertura di una valvola.



Figura 3 – Setup sperimentale con tutti gli elementi collegati (fascia riscaldante, reattore, impeller e controllore di temperatura)

2.2.2 Cromatografia ionica

Riguardo l'analisi del fuso campionato, i nitriti ed i nitrati sono quantificati attraverso l'utilizzo di un sistema di cromatografia ionica (**Figura 4**), "Metrohm 761 Compact IC" con una colonna anionica "Metrosep A Supp 4" e rivelazione conduttimetrica. Il limite di rilevabilità con questo metodo si può stimare a circa il 0,15% in peso di nitriti.

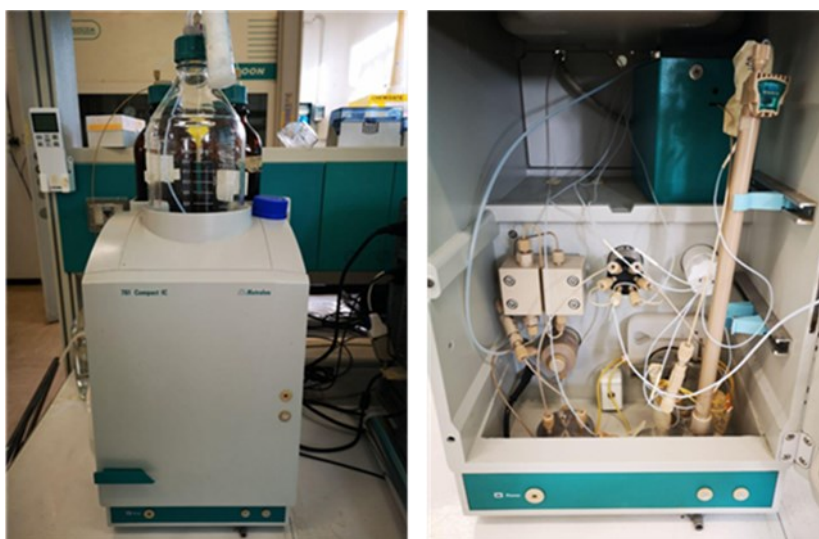


Figura 4 - Sistema di cromatografia ionica per la determinazione quantitativa di nitrati e nitriti Metrohm 761 Compact IC

2.2.3 Titolatore acido- base

Sempre riguardo i sali fusi campionati, gli ossidi alcalini o di calcio formati sono determinati attraverso un sistema di titolazione automatica Mettler Toledo T50 (**Figura 5**).

Il risultato di questa misurazione è riportato come gr di O₂- equivalenti sul peso totale, cioè, si considerano gli equivalenti di HCl consumati ad un viraggio (determinato dallo strumento come punto di flesso) che porta da pH basico ad acido, e si considerano gli equivalenti di base calcolati o come tutti provenienti da OH⁻ effettivamente presente in soluzione (per idratazione di O₂⁻) o, nel caso in soluzione siano presenti carbonati, come provenienti dagli OH⁻ originari prima che avvenisse la carbonatazione. Il limite di rivelabilità di questa tecnica è poco sopra una parte in peso su centomila di O₂- equivalenti.



Figura 5 – Titolatore automatico acido base Matter Toledo LabX T50

2.2.4 Viscosità

La viscosità delle miscele di sali fusi selezionate è stata determinata sperimentalmente, utilizzando un reometro AR 2000ex, mostrato in **Figura 6**.



Figura 6 - Reometro AR 2000ex utilizzato e posizionamento del campione per le misure di viscosità.

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.

$$\mu = \frac{2dC}{\omega R^4 \pi} \quad \text{Eq. 1}$$

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%.

2.2.5 Calorimetro differenziale- DSC

Punti di inizio solidificazione e congelamento

Per la determinazione del calore specifico e dei punti di fusione (liquidus – solidus) delle miscele di sali è stato utilizzato un calorimetro differenziale DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC1, Mettler Toledo), vedi **Figura 7**. 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 come riferimento per la misura differenziale.

I punti di fusione si determinano mediante l'identificazione 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 (liquidus point). Entrambi i valori possono essere determinati mediante un metodo implementato nel software dello strumento; le rampe di temperatura utilizzate sono di 10 K/min. Indio e stagno sono stati utilizzati come standard per calibrare il calorimetro.



Figura 7 - DSC from METTLER TOLEDO presente nei laboratori ENEA-Casaccia; sulla destra il particolare dell'alloggiamento dei crogioli.

Calore specifico

Il metodo scelto per la misura del calore specifico[8] 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 μ 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:

$$W_z = C_{p_z} \cdot m_z \cdot \beta \cdot \Delta T \tag{Eq. 2}$$

$$W_{\text{salt}} = C_{p_{\text{salt}}} \cdot m_{\text{salt}} \cdot \beta \cdot \Delta T \tag{Eq. 3}$$

dove:

- W_z = potenza assorbita dallo zaffiro (misurata dal DSC) [J/min]
- W_{salt} = potenza assorbita dal campione (misurata dal DSC) [J/min]
- C_{p_z} = calore specifico zaffiro (noto) [$\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$]
- β = rampa temperatura (nota) [K/min]
- m_z = massa zaffiro (nota) [g]
- m_{salt} = quantità campione [g]
- C_{salt} = calore specifico campione (unica incognita) [$\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$]

Dal rapporto tra le due equazioni si ottiene:

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

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

$$C_{p_{\text{salt}}} = \frac{C_{p_z} \cdot m_z \cdot W_{\text{salt}}}{m_{\text{salt}} \cdot W_z} \quad \text{Eq. 5}$$

2.2.6 Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde - MP-AES

Per verificare eventuali effetti di inquinamento sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini, a fine prova i sali sono stati caratterizzati in termini di composizione chimica, utilizzando la spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP AES 4210- Agilent, **Figura 8**).



Figura 8 - MP AES 4210- Agilent presente nei laboratori ENEA Casaccia

La spettroscopia atomica si riferisce ad una serie di tecniche analitiche utilizzate per determinare la composizione elementare di un campione esaminando il suo spettro elettromagnetico o il suo spettro di massa. Le tecniche che identificano un elemento analita dal suo spettro elettromagnetico includono la spettroscopia di assorbimento atomico a fiamma (FAAS), la spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) e la spettroscopia di emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES). Le tecniche spettroscopiche che identificano un elemento tramite il suo spettro di massa includono la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente a triplo quadrupolo (ICP-QQQ).

La spettroscopia di emissione atomica al plasma a microonde è una tecnica di emissione atomica che si basa sul fatto che un atomo eccitato di un elemento specifico emette luce in uno schema caratteristico di lunghezze d'onda (spettro di emissione) mentre ritorna allo stato fondamentale. Le fonti di emissione atomica includono il microonde al plasma (MP) e plasma ad argon accoppiato induttivamente (ICP), che sono entrambi sorgenti ad alta temperatura, e quindi eccellenti sorgenti di eccitazione per la spettroscopia di emissione atomica. Il plasma a microonde alimentato con azoto raggiunge temperature prossime a 5.000 K. A queste temperature l'emissione atomica è forte, producendo eccellenti limiti di rivelazione e un intervallo dinamico lineare per la maggior parte degli elementi. All'interno di uno strumento MP-AES,

l'energia a microonde generata da un magnetron industriale viene utilizzata per formare un plasma di azoto. L'utilizzo di un campo magnetico anziché elettrico per l'eccitazione genera un plasma molto robusto, in grado di gestire un'ampia gamma di tipi di campioni. Una guida d'onda a microonde ottimizzata crea campi elettromagnetici concentrati alla torcia. Quindi un campo magnetico assiale e un campo elettrico radiale si concentrano e contengono l'energia a microonde per creare un plasma.

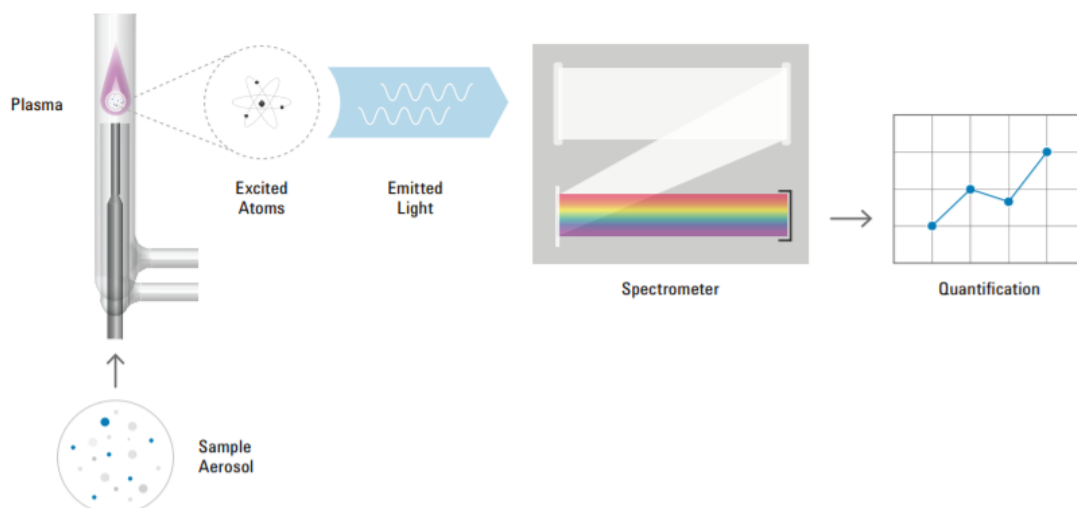


Figura 9 - MP-AES Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde – schema di funzionamento

Introduzione del campione:

Un aerosol viene creato da un campione liquido utilizzando un nebulizzatore e una camera di nebulizzazione. L'aerosol viene quindi introdotto al centro del plasma caldo. L'aerosol si asciuga, si decompone e viene quindi atomizzato. Gli atomi eccitati emettono luce a lunghezze d'onda caratteristiche per ciascun elemento tornando agli stati energetici inferiori.

L'emissione del plasma viene diretta verso un monocromatore a scansione rapida. La gamma di lunghezze d'onda selezionata viene visualizzata sul rivelatore CCD ad alta efficienza. Tale rivelatore misura simultaneamente sia gli spettri che lo sfondo per una precisione ottimale.

MP-AES quantifica la concentrazione di un elemento in un campione confrontando la sua emissione con quella delle concentrazioni note dell'elemento, tracciate su una curva di calibrazione. Il risultato finale dell'analisi è la concentrazione dell'elemento nel campione.

Le parti che compongono lo spettrometro ad emissione atomica al plasma di azoto sono le seguenti:

- MP AES 4210.
- Compressore aria/generatore di N₂.
- Autocampionatore
- PC.

La torcia è costituita da iniettore (parte interna), Plasma (parte intermedia) e Cuscinetto, che evita il contatto diretto del plasma con le pareti della torcia stessa (parte esterna) (Figura 10).

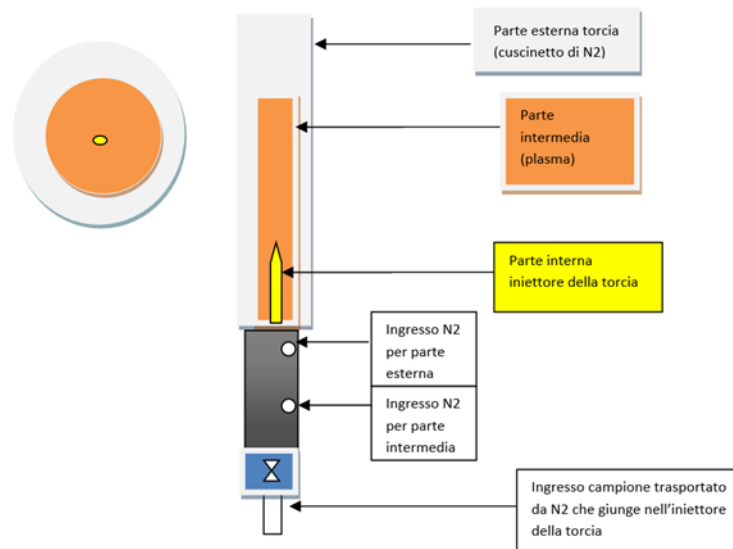


Figura 10 - MP-AES Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde – dettaglio della torcia dello strumento

I campioni sottoposti alle misure con MP AES sono stati preparati e sciolti in soluzione acquosa acidificata con HNO_3 concentrato.

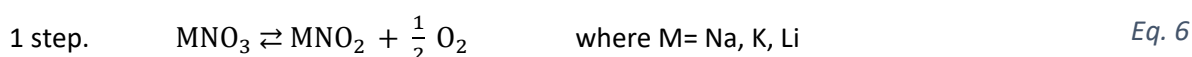
Dopo aver digerito i campioni in acido nitrico, in acido cloridrico o in acqua regia, la soluzione risultante è stata filtrata e poi portata a volume. Prima che il campione venisse iniettato nello strumento, circa 10-15ml della soluzione sono stati passati in filtri per siringa da circa $0.22\mu\text{m}$, per salvaguardare il nebulizzatore da facili ostruzioni a causa delle piccolissime dimensioni (capillari) dello stesso.

3 Teoria: criteri generali del meccanismo di stabilità termica di miscele di nitriti/nitrati

Per stabilire un criterio realistico per la stabilità termica bisogna considerare i prodotti che possono essere formati attraverso le possibili reazioni di degradazione dei nitrati.

Riguardo la stabilità termica dei nitrati alcalini e alcalino-terrosi, il meccanismo di decomposizione si può schematizzare come descritto di seguito.

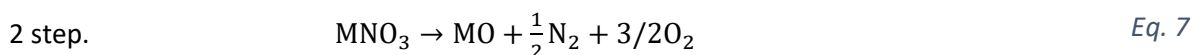
Aumentando la temperatura dei sali nitrati fusi, questi subiscono un meccanismo di degradazione, che, in generale, può essere suddiviso in due fasi, che avvengono contemporaneamente:



La reazione è reversibile, quindi è possibile ottenere nuovamente nitrati (MNO_3) dalla combinazione di nitriti (MNO_2) e ossigeno[4].

La reazione avviene anche a basse temperature e, come prevedibile, la quantità di nitrito aumenta con la temperatura. La formazione di questa specie chimica provoca un abbassamento del punto di fusione e solidificazione, mentre tutte le altre proprietà chimiche rimangono pressoché invariate.

Tuttavia, la presenza di nitriti non è di per sé causa di degradazione, perché questi non pregiudicano il fenomeno di corrosione che può verificarsi quando un sale viene a contatto con un metallo.

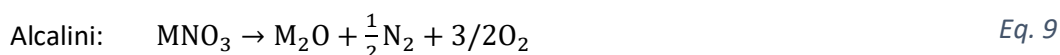


In questo caso la reazione non è reversibile. Gli ossidi alcalini (M_2O) possono accumularsi aumentando il punto di fusione del sale e inoltre, a contatto con l'atmosfera, questi elementi reagiscono rapidamente formando idrossidi e carbonati alcalini che tendono ad essere non solubili nei nitrati e possono causare occlusioni di tubazioni e valvole[9]. La formazione di ossidi è il fattore che determina il limite superiore di temperatura in cui può essere utilizzato un sale nitrato fuso.

3.1 Modello cinetico per descrivere il meccanismo di degradazione

In questa sezione è stato studiato un modello matematico con lo scopo di ottenere uno strumento predittivo, necessario per stimare la vita utile delle miscele prima che si verifichino reazioni di degradazione significative, al fine di prevedere la formazione di nitriti e ossidi in ogni situazione.

È stato ipotizzato un modello cinetico di reazione del primo ordine per descrivere il meccanismo di stabilità termica. Il modello è stato applicato alle seguenti reazioni chimiche, dove i nitrati portano alla formazione di nitriti e ossidi, per metalli alcalini e alcalino terrosi:



La reazione con per le specie alcalino terrose è stata considerata in tutte quelle miscele in cui era presente il nitrato di calcio, assumendolo come elemento meno stabile che maggiormente contribuisce al meccanismo di degradazione sia degli ossidi che dei nitriti.

Considerando una reazione del primo ordine:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad \text{Eq. 13}$$

dove k è la costante cinetica stimata come valori medio a ciascuna temperatura e assumendo il modello di Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 14}$$

è possibile calcolare:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 15}$$

dove:

- A: costante cinetica [h^{-1}]
- R: costante universale dei gas: $8.314 \left[\frac{J}{mol K}\right]$
- E_a : energia di attivazione [J/mol]
- T: temperatura [K]

Partendo dall' Eq. 13 e integrando:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int k * dt \quad \text{Eq. 16}$$

dove C_0 è la concentrazione molare iniziale dei nitrati al tempo t_0

$$C_0 = \frac{\text{moli iniziali di nitrati}}{V_{\text{iniziale}}} \quad \text{Eq. 17}$$

e C la concentrazione molare dei nitrati al tempo t:

$$C = \frac{\text{moli nitrati}}{V} \quad \text{Eq. 18}$$

Dall' Eq. 16 è possibile ottenere:

$$\ln(C_0) - \ln(C) = k * t \quad \text{Eq. 19}$$

Poiché il volume non cambia molto durante la reazione, è possibile utilizzare il rapporto delle moli. Si ha quindi:

$$k = \frac{\ln \frac{n_0}{n}}{t} \quad \text{Eq. 20}$$

definendo χ = conversione:

$$\chi = \frac{n_0 - n}{n_0} \quad \text{Eq. 21}$$

$$1 - \frac{n}{n_0} = \chi \quad \text{Eq. 22}$$

$$\frac{n}{n_0} = 1 - \chi \quad \text{Eq. 23}$$

$$kt = -\ln(1 - \chi) \quad \text{Eq. 24}$$

$$\chi = 1 - e^{-kt} \quad \text{Eq. 25}$$

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti dalla cromatografia ionica (nitriti) e dalla titolazione acido-base (ossidi), è possibile calcolare il χ per le reazioni considerate come segue (trascurando, nelle Eq. 34a e 34b, la formazione di ossidi, in genere molto minori di nitrati e nitriti):

$$\chi_{\text{nitriti}} = \frac{\frac{\text{ppm nitriti} * \text{massa campione}}{\text{PM nitriti}}}{\frac{\text{ppm nitrati} * \text{massa campione}}{\text{PM nitrati}} + \frac{\text{ppm nitriti} * \text{massa campione}}{\text{PM nitriti}}} \quad \text{Eq. 26a}$$

$$\chi_{\text{nitrati}} = \frac{\frac{\text{ppm nitrati} * \text{massa campione}}{\text{PM nitrati}}}{\frac{\text{ppm nitrati} * \text{massa campione}}{\text{PM nitrati}} + \frac{\text{ppm nitriti} * \text{massa campione}}{\text{PM nitriti}}} \quad \text{Eq. 27b}$$

$$\chi_{\text{ossidi alcalini}} = \frac{0.5 * \text{mmoli di idrossidi}}{\frac{\text{ppm nitrati} * \text{massa campione}}{\text{PM nitrati}} + \frac{\text{ppm nitriti} * \text{massa campione}}{\text{PM nitriti}} + 0.5 * \text{mmoli di idrossidi}} \quad \text{Eq. 28}$$

$$\chi_{\text{ossidi alcalino - terrosi}} = \frac{1 * \text{mmoli di idrossidi}}{\frac{\text{ppm nitrati} * \text{massa campione}}{\text{PM nitrati}} + \frac{\text{ppm nitriti} * \text{massa campione}}{\text{PM nitriti}} + 1 * \text{mmoli di idrossidi}} \quad \text{Eq. 29}$$

dove la massa campione è espressa in kg.

Interpolando i dati sperimentali con l' Eq. 25, utilizzando la funzione "lsqcurvefit" dello strumento di calcolo "Matlab", si possono determinare i diversi valori delle costanti cinetiche alle diverse temperatura in esame da cui sono stati ricavati i parametri E_a e A dall' Eq. 15.

3.2 Analisi degli errori

Tutte le misurazioni, per quanto accurate e scientifiche, sono soggette a incertezze. Per questo motivo, per misure sperimentali di nitrati, nitriti e ossidi ottenute mediante cromatografia ionica, Metrohm 761 Compact IC e titolatore acido-base Mettler Toledo LabX T50, si è deciso di stimare l'errore commesso nelle varie misurazioni. Accuratezza e precisione, quindi, sono state valutate misurando campioni di sali contenenti quantità note di nitrati, nitriti e ossidi.

In particolare, sono stati preparati tre diversi campioni, con diversa frazione molare nota di nitrati e nitriti, contenenti NaNO_3 , NaNO_2 e CaO . Successivamente, questi campioni sono stati misurati con cromatografia ionica, titolatore acido-base Metrohm 761 Compact IC e Mettler Toledo LabX T50 e un'elaborazione dei dati raccolti ha portato alle seguenti conclusioni sull'analisi degli errori, riportati in **Tabella 3**:

Tabella 3 analisi degli errori sperimentali per le misurazioni di ossidi, nitriti e nitrati.

| | Nitrati | Nitriti | Ossidi |
|------------------------|----------------|----------------|---------------|
| Accuratezza (%) | 0.044 | 0.288 | 0.092 |
| Precisione (%) | 0.015 | 0.004 | 0.056 |

4 Risultati sperimentali

4.1.1 NaNO₃

Il sale NaNO₃ puro è stato inserito nel setup sperimentale, riscaldato e mantenuto rispettivamente a 600 °C, 630 °C e 660 °C per 48 ore. La **Figura 11** mostra l'elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: ovvero l'evoluzione della presenza di nitriti rispetto al tempo (h), a 600 °C, 630 °C e 660 °C.

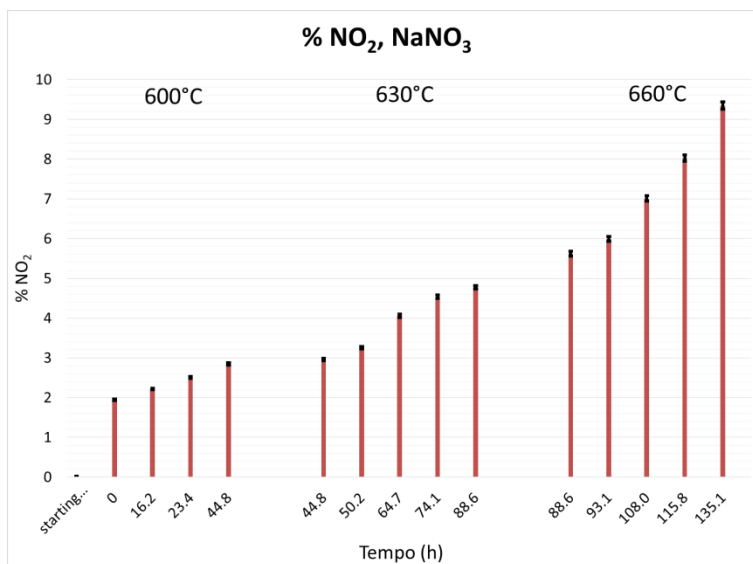


Figura 11 - NaNO₃: elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: presenza di nitriti (% peso) rispetto al tempo (h), a 600 °C, 630 °C e 660 °C.

Come si vede dalla **Figura 11**, la formazione di nitriti tende ad aumentare con la temperatura e con il tempo per ogni valore isoteramico. Allo stesso modo, la formazione di ossidi segue lo stesso andamento dei nitriti, come mostrato in **Figura 12**.

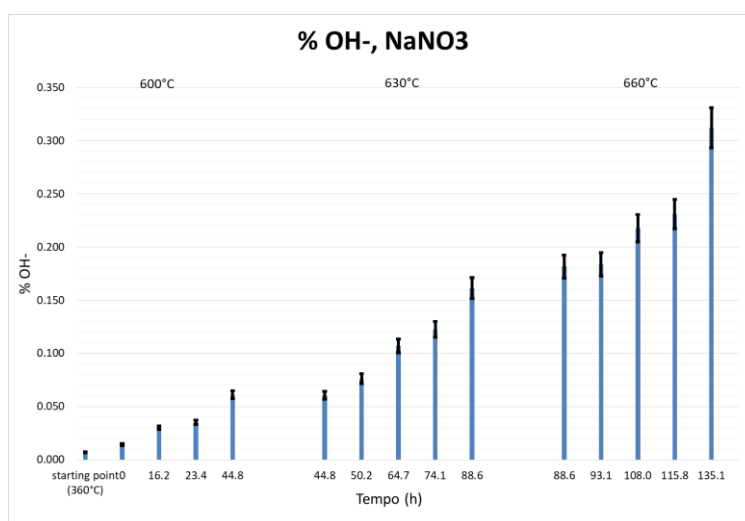


Figura 12 –NaNO₃: elaborazione dell'analisi della titolazione acido-base: presenza di idrossidi OH- (% peso) rispetto al tempo (h), a 600 °C, 630 °C e 660 °C.

La presenza di ossidi, già presenti al primo campionamento, aumenta con il tempo (h) e con la temperatura (° C).

Per quanto riguarda la viscosità e i punti di fusione e di solidificazione, è stato effettuato un confronto tra il campionamento più sollecitato termicamente, definito come *“Thermally stressed”* prelevato una volta completato tutto l'esperimento e il punto di partenza *“Starting point”* a 350°C.

La viscosità è stata misurata a 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, applicando uno shear-rate variabile da 100 s⁻¹ a 1000 s⁻¹.

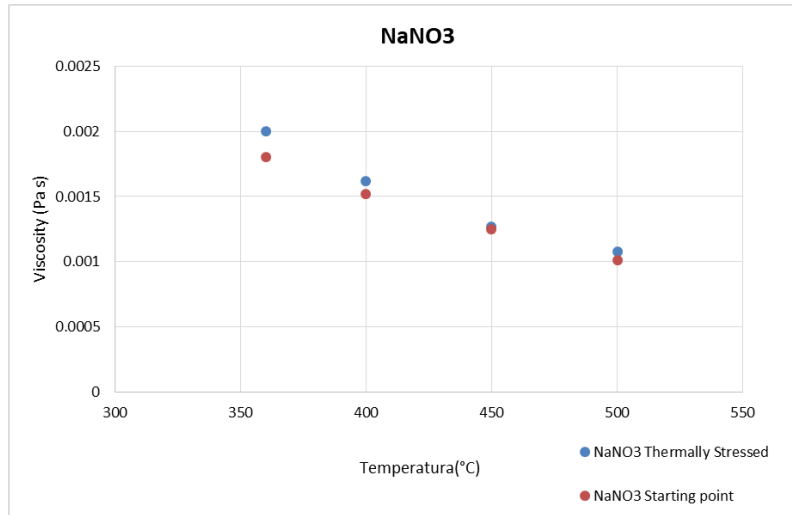


Figura 13 - NaNO₃- viscosità: confronto tra campioni freschi "Starting point" (punti blu) e "Thermally stressed" (punti rossi), a 600 °C, 630 °C e 660 °C.

Come si può notare dalla **Figura 13**, la viscosità di NaNO₃ tra il "punto di partenza" e quello sollecitato alla fine dell'esperimento, non è cambiata. A temperature più basse si può notare una differenza maggiore, che però non giustifica un effetto della degradazione sulla viscosità. La **Figura 16** riporta il confronto tra l'andamento dello shear stress verso lo shear rate applicato per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine dell'esperimento; si può notare che, in entrambi i campioni, i grafici sono linee rette che passano per l'origine degli assi, dimostrando che il fluido è newtoniano.

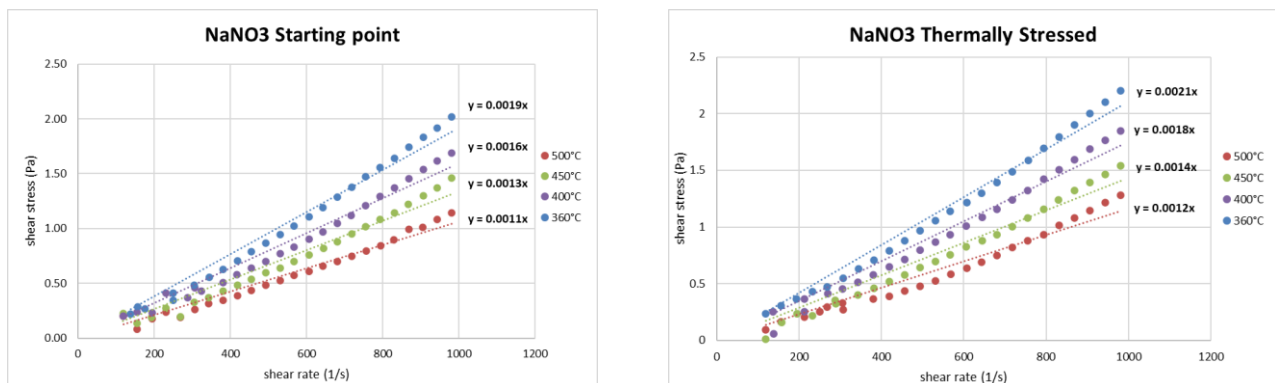


Figura 14 – NaNO₃ - viscosità: shear rate vs shear stress a 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine dell'esperimento.

La Figura 15 mostra il l'analisi DSC per la valutazione dei punti di fusione e solidificazione del NaNO3 e i risultati ottenuti per il punto di partenza e per il campione sollecitato.

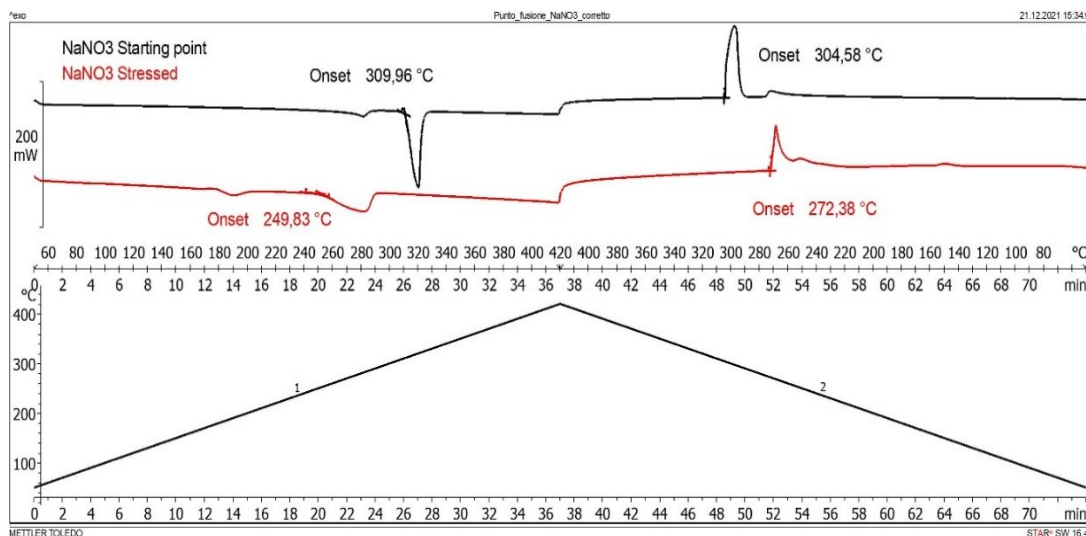


Figura 15 – NaNO₃- Analisi DSC: confronto tra campioni freschi (linea nera) e stressati (linea rossa). Dall'alto verso il basso: curve calorimetriche, inizi dei punti di fusione e solidificazione e programma di temperatura applicato. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Mediante la calorimetria a scansione differenziale è stata programmata una prima rampa di riscaldamento, per portare la temperatura del NaNO₃ da 25 °C a 400 °C in 35 minuti e poi una seconda rampa di raffreddamento, fino alla temperatura ambiente. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Trattandosi di una miscela pura, il punto di fusione coincide con il punto di solidificazione, il cui valore oscilla intorno ai 307-309°C. Per quanto riguarda il campione stressato di NaNO₃, si può notare che i punti di fusione e di solidificazione sono cambiati rispetto al "punto di partenza", scendendo rispettivamente a 250°C e 272°C; questo è dovuto principalmente alla presenza di nitriti.

La Figura 6 riporta la conversione χ dai dati sperimentali (punti) e l'andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

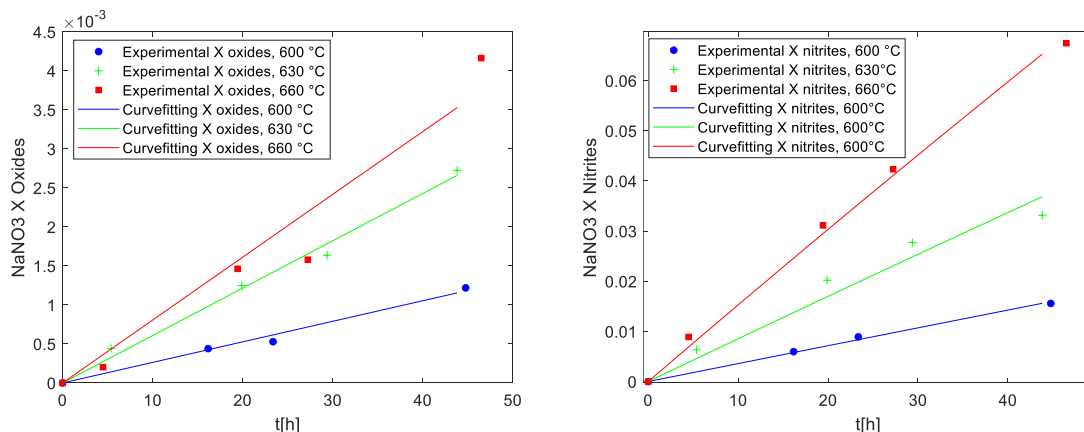


Figura 16 - NaNO₃: conversione χ dai dati sperimentali (punti) e andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

Il fitting ha dato buoni risultati sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. Attraverso questa rappresentazione è stato possibile ottenere le costanti cinetiche k , ed i valori ottenuti sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4- NaNO_3 : valori delle costanti cinetiche (k), per la formazione di nitriti e ossidi a 600 °C, 630 °C e 660 °C.

| NaNO_3 | 600 °C | 630°C | 660°C |
|------------------|----------|----------|----------|
| k nitriti | 0.00036 | 0.0086 | 0.0015 |
| k ossidi | 2.64E-05 | 6.08E-05 | 8.07E-05 |

Successivamente, da questi valori sono stati calcolati i rispettivi logaritmi e rappresentati graficamente rispetto all'inverso della temperatura, come riportato in **Figura 17**.

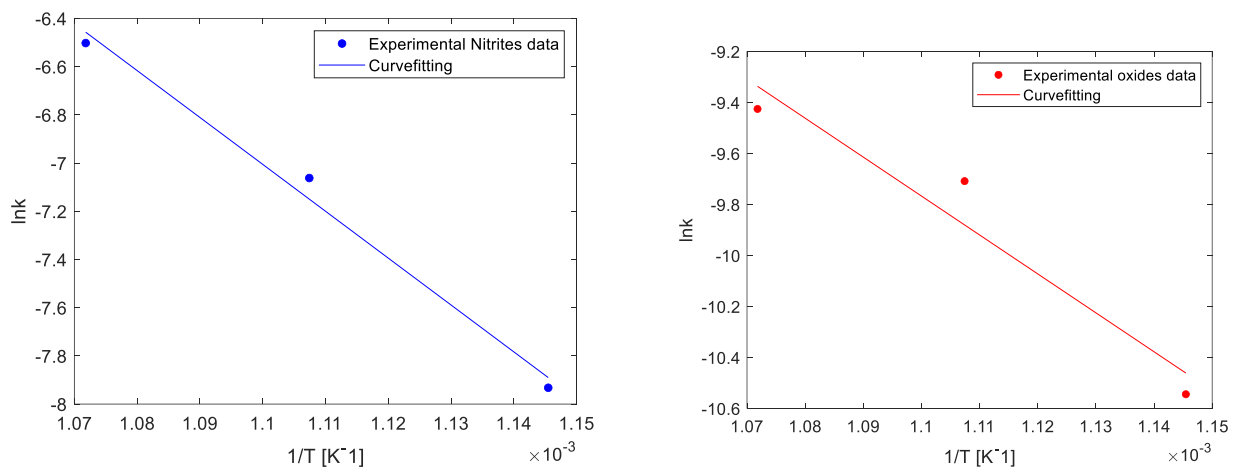


Figura 17- NaNO_3 : $\ln k$ in funzione di $1/T$ (K^{-1}) sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "Isqcurvefit".

La tabella 3 mostra i valori ottenuti di E_a , l'energia di attivazione (kJ/mol) e la costante di Arrhenius A (h^{-1}) sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti.

Tabella 5- NaNO_3 : valori dell'energia di attivazione E_a e costante di Arrhenius A , per la formazione di nitriti e ossidi.

| | $E_a \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ | $A \left[\text{h}^{-1} \right]$ |
|---|---|----------------------------------|
| NaNO_3 nitriti | 161.7 | 1.78E+06 |
| NaNO_3 ossidi | 126.9 | 1126.8 |

4.1.2 NaNO₂

Il nitrito di sodio NaNO₂ sarebbe dovuto essere analizzato a 490 °C, 520 °C e 550 °C. Tuttavia, quasi immediatamente, una volta iniziata la sperimentazione, si è deciso di interrompere immediatamente la prova poiché il nitrito, molto volatile e corrosivo, è andato a depositarsi all'esterno del setup sperimentale compromettendone la sicurezza. La **Figura 18** mostra i problemi più importanti che si sono verificati per questo sale durante il test.

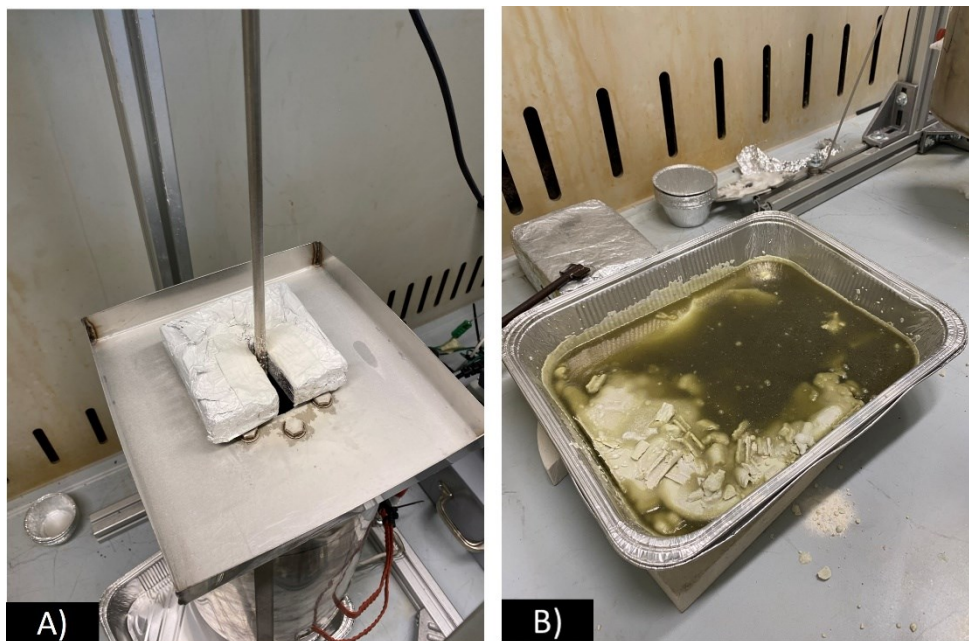


Figura 18- NaNO₂: problemi durante le prove sperimentali. A) Polvere di nitrito sull'impianto di riscaldamento a causa della sua volatilità. B) NaNO₂ svuotato dall'impianto di riscaldamento. Si evidenzia come il sale abbia corrosio le parti metalliche a causa degli ossidi formati.

Sono stati effettuati solo quattro prelievi a 490°C e si è notato un gran numero di ossidi formati che hanno attaccato l'acciaio dell'impianto di riscaldamento e lo hanno corrosio. L'elevata presenza di ossidi giustifica il colore verde scuro del nitrito di sodio alla fine dell'esperimento.

Il meccanismo di degradazione del nitrito di sodio è leggermente diverso rispetto ai nitrati studiati. In questo caso, infatti, la prima fase di degradazione consiste nella formazione di nitrati da nitriti. L'equazione è la stessa ma inversa e mostrata di seguito:



Sebbene siano stati analizzati pochi campioni per questo sale, è stato possibile comunque studiare l'evoluzione della formazione di NO₃ che aumenta con il tempo, come mostrato in **Figura 19**.

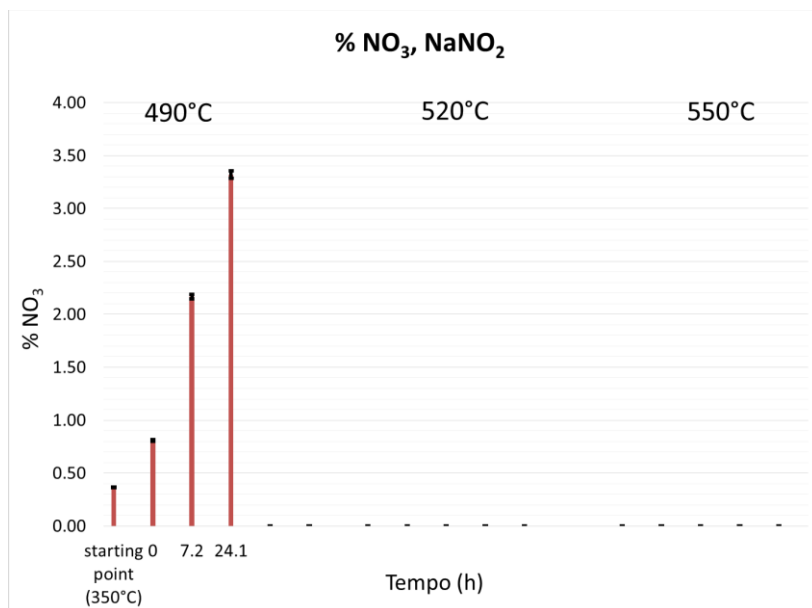


Figura 19- NaNO₂: elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: presenza di nitrati (% peso) rispetto al tempo (h), a 490 °C.

Le poche misurazioni effettuate hanno comunque evidenziato valori elevati di nitrati; infatti, dopo sole 24 h a 490°C, la % di NO₃ è del 3,3% rispetto al peso del campionamento. Ciò dimostra che il meccanismo di degradazione era effettivamente molto forte.

La presenza di OH⁻, rilevata dal titolatore acido-base e riportata in [Figura 20](#), è risultata immediatamente elevata dopo solo quattro campionamenti effettuati; ciò giustifica l'elevata corrosione che ha subito l'impianto di riscaldamento a causa del nitrito di sodio.

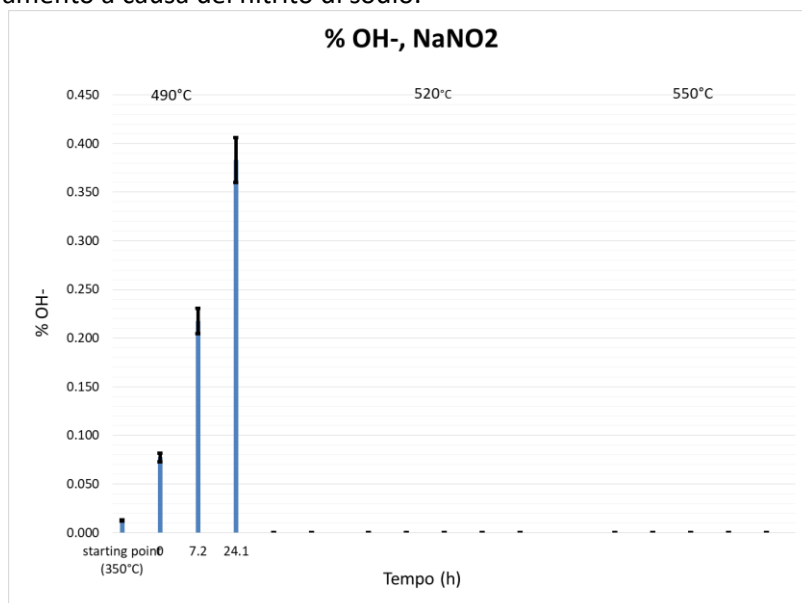


Figura 20- NaNO₂: elaborazione dell'analisi della titolazione acido-base: presenza di idrossidi OH⁻ (% peso) rispetto al tempo (h), a 490 °C.

La viscosità è stata misurata per 4 diverse temperature: 320 °C, 350 °C, 380 °C e 400 °C, con una velocità di taglio shear-rate compresa tra 100 e 1000 s⁻¹. Il confronto tra il campionamento del punto di partenza e quello stressato al termine della sperimentazione, è riportato in [Figura 21](#), che mostra come la fortissima

degradazione di NaNO_2 abbia portato ad un aumento della viscosità del sale rispetto al campionamento del punto di Partenza.

La [Error! Reference source not found.](#) riporta il confronto tra l'andamento dello shear stress verso lo shear rate applicato per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine del l'esperimento; anche in questo caso i grafici sono linee rette passanti per lo zero, quindi il fluido è newtoniano e i coefficienti angolari delle linee sono precisamente le viscosità del sale.

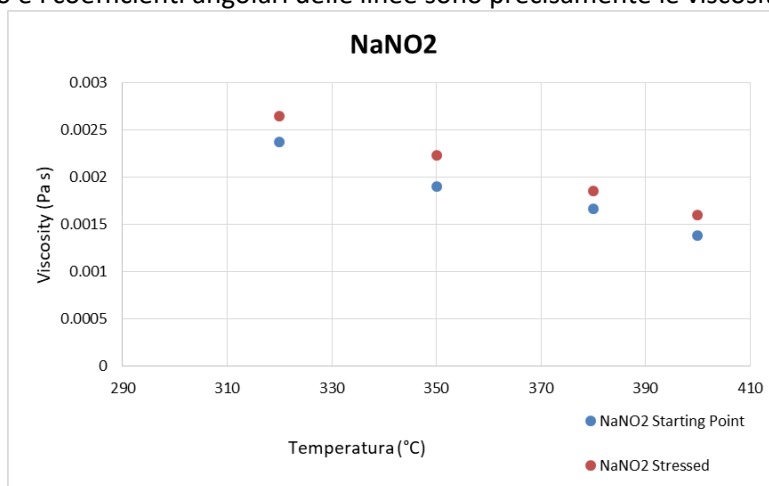


Figura 21- NaNO_2 - viscosità: confronto tra campioni freschi "Starting point" (punti blu) e "Thermally stressed" (punti rossi), a 320 °C, 350 °C, 380 °C e 400°C.

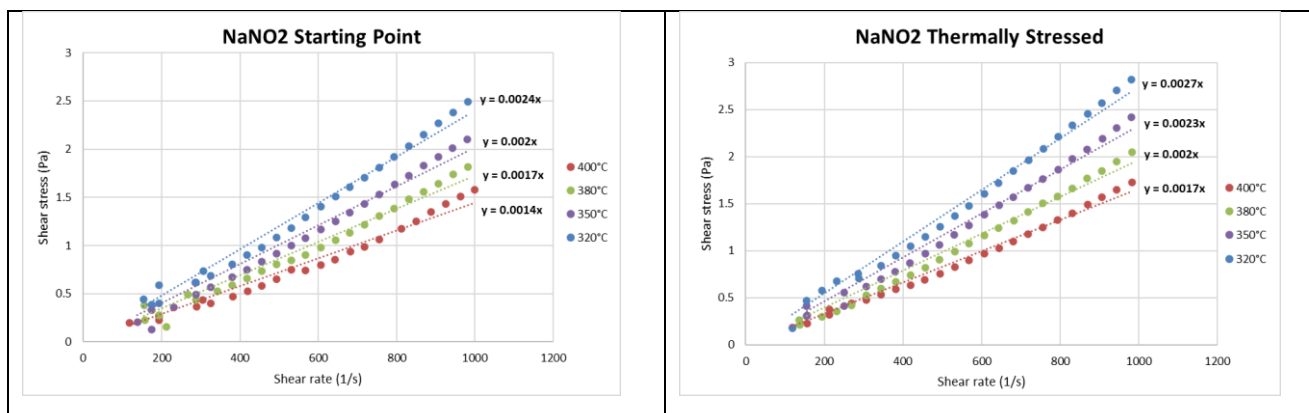


Figura 22- NaNO_2 - viscosità: shear rate vs shear stress a 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine del l'esperimento.

Le misurazioni dei punti di fusione e solidificazione sono state effettuate con la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC). La metodologia utilizzata e i risultati sono mostrati in [Figura 23.](#)

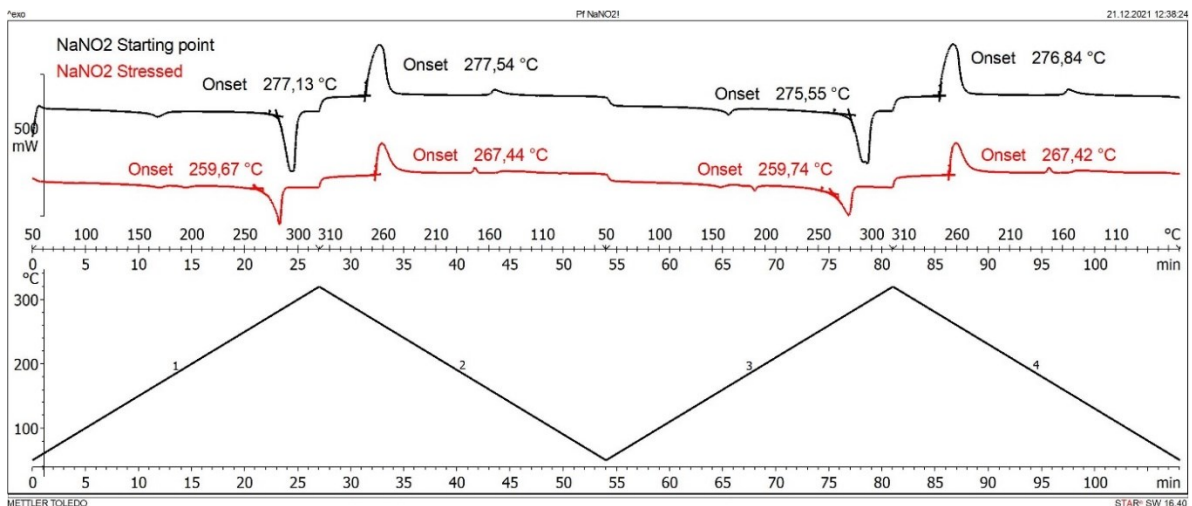


Figura 23- NaNO₂- Analisi DSC: confronto tra campioni freschi (linea nera) e stressati (linea rossa). Dall'alto verso il basso: curve calorimetriche, inizio dei punti di fusione e solidificazione e programma di temperatura applicato. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Nella misura del campionamento "Starting point" si può osservare come il punto di fusione tenda a coincidere con quello di solidificazione; questo non si verifica nel campionamento "Stressed" al termine dell'esperimento. Inoltre, il sale sollecitato ha punti di fusione e solidificazione inferiori rispetto al nitrito iniziale, confermando l'effetto causato dalla degradazione termica.

Infine, solo per il nitrito di sodio, è stata misurata la quantità di metalli presenti nel campionamento "Stressed" è stata misurata con la tecnica MP-AES, data la grande degradazione avvenuta e il colore giallo del sale esausto. Per eseguire le misurazioni, sono stati prelevati 0,5 g di NaNO₂ "Punto di partenza" e "Stressed" e disciolti in due diversi flaconi da 0,1 l con acqua distillata. Lo strumento è stato inizialmente calibrato per rilevare grandezze di: Cromo (Cr), Molibdeno (Mo), Ferro (Fe) e Nichel (Ni). Le misurazioni effettuate mostrano come la % in peso di Cromo (Cr), Molibdeno (Mo) sia apparsa nel campionamento "Stressed" di NaNO₂, come riportato in **Figura 24**.

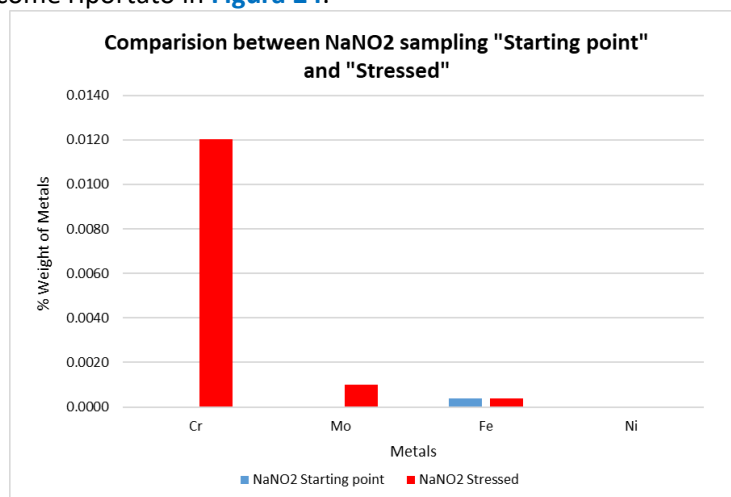


Figura 24- NaNO₂ MP-AES analisi: confronto tra il campionamento "Punto di partenza" (in blu) e il campionamento "Stressed" (in rosso).

Ciò conferma come il sale, a causa degli elevati ossidi formati, abbia aggredito l'acciaio inossidabile del cilindro interno dell'impianto di riscaldamento, corrodendolo. La % in peso di Ferro (Fe) e Nichel (Ni) rimane invariata tra i due campioni "Punto di partenza" e "Stressed".

4.1.3 LiNO₃

Il sale puro di LiNO₃ è stato riscaldato fino a 600°C, 620°C, 640°C ed è stato mantenuto per 48 ore ad ogni isoterma.

La formazione di nitriti, come mostrato in **Figura 25**, tende ad aumentare con la temperatura; inoltre, come si può vedere concentrandosi sull'isoterma, la presenza di nitriti aumenta anche nel tempo (h).

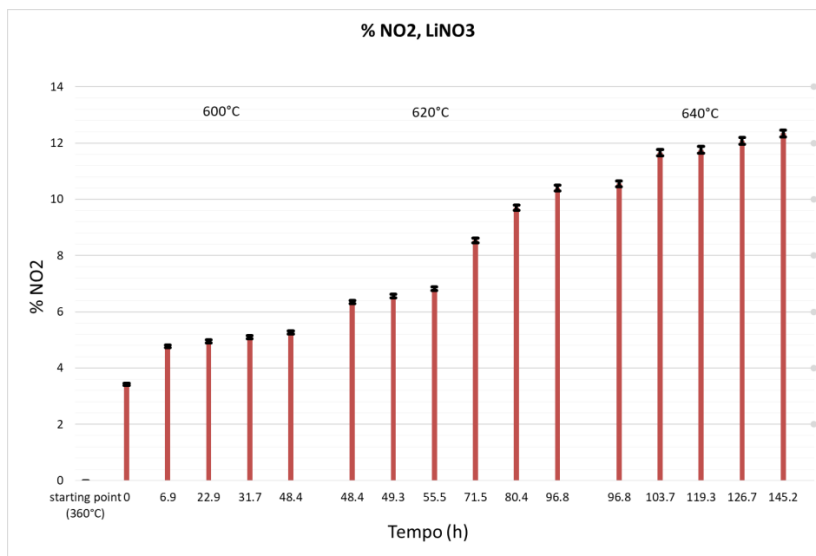


Figura 25- LiNO₃: elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: presenza di nitriti (% peso) rispetto al tempo (h), a 600 °C, 620 °C e 640 °C.

Si può osservare che negli ultimi campionamenti della temperatura 640°C, la % di nitriti aveva raggiunto una saturazione. Allo stesso modo, la formazione di ossidi segue lo stesso andamento dei nitriti, riportato in **Figura 26**. Gli ossidi, già presenti al primo campionamento, aumentano con il tempo (h) e la temperatura (°C).

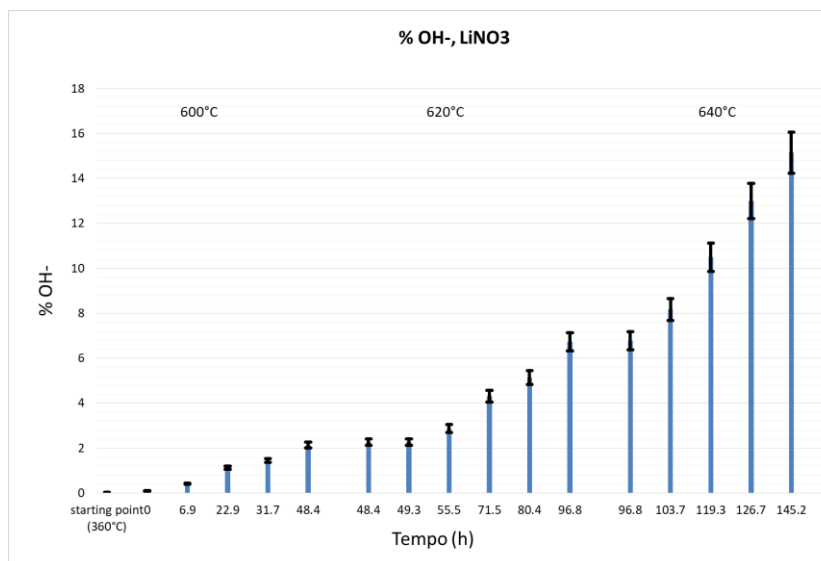


Figura 26-LiNO₃: elaborazione dell'analisi della titolazione acido-base: presenza di idrossidi OH- (% peso) rispetto al tempo (h), a 600 °C, 620 °C e 640 °C.

La viscosità del nitrato di litio è stata misurata per 4 diverse temperature: 320°C, 350°C, 400°C e 450°C sia per il “Punto di partenza” che per il sale stressato termicamente. Dalla **Figura 27** si può vedere come la

degradazione, cioè la formazione di ossidi e nitriti, ne abbia modificato la viscosità. Per tutte e quattro le temperature la viscosità era maggiore nel LiNO_3 "Stressed" rispetto al campionamento "Punto di partenza".

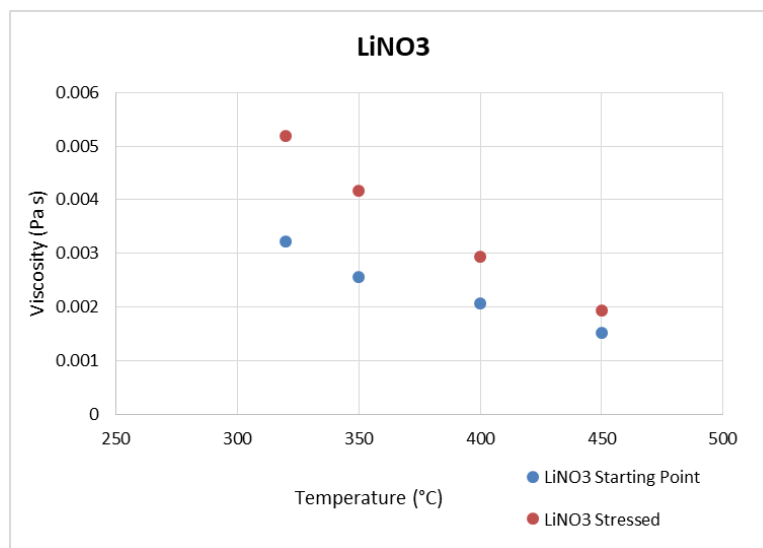


Figura 27- LiNO_3 - viscosità: confronto tra campioni freschi "Starting point" (punti blu) e "Thermally stressed" (punti rossi), a 320 °C, 350 °C, 400 °C e 450°C.

Anche in questo caso, per ogni temperatura, è stata applicata una velocità di taglio compresa tra 100 e 1000 (s^{-1}). Nella **Figura 28** è riportato il confronto tra shear rate vs shear stress a 320 °C, 350 °C, 400 °C e 450°C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine dell'esperimento. Le curve sono rette passanti per lo zero, quindi il fluido è newtoniano, il cui coefficiente angolare è proprio la viscosità.

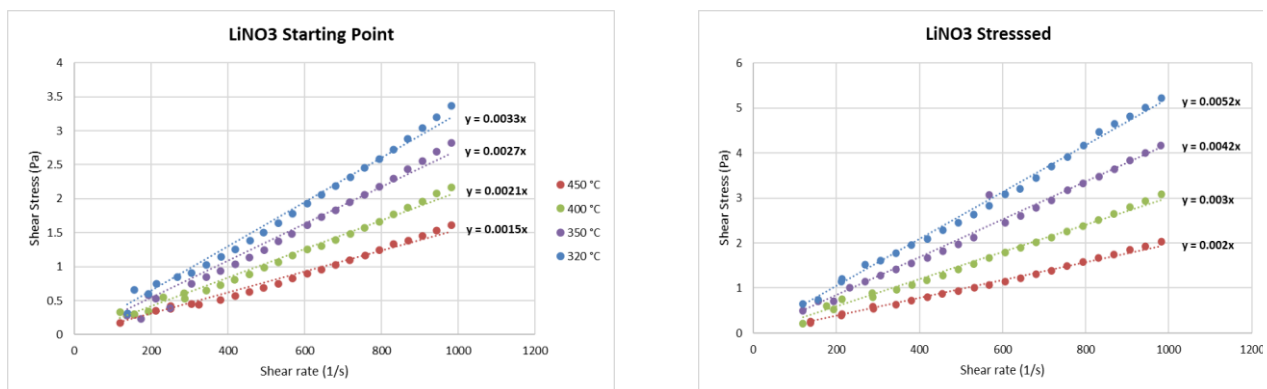


Figura 28– LiNO_3 - viscosità: shear rate vs shear stress a 320 °C, 350 °C, 400 °C e 450°C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine dell'esperimento.

I punti di solidificazione e fusione sono stati misurati mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC). Il metodo applicato è mostrato nella parte inferiore della **Figura 29**. Questa è composta da 4 rampe, due per il raffreddamento e due per il riscaldamento, che si alternano a creare due cicli. Il sale è stato riscaldato da 25°C a 300°C e da 300°C a 25°C dalla rampa di raffreddamento. L'obiettivo del primo ciclo è eliminare l'acqua, in quanto LiNO_3 è altamente igroscopico e tende a prelevarla dall'atmosfera. Il secondo ciclo è invece dedicato alla corretta misurazione della miscela binaria. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N_2 .

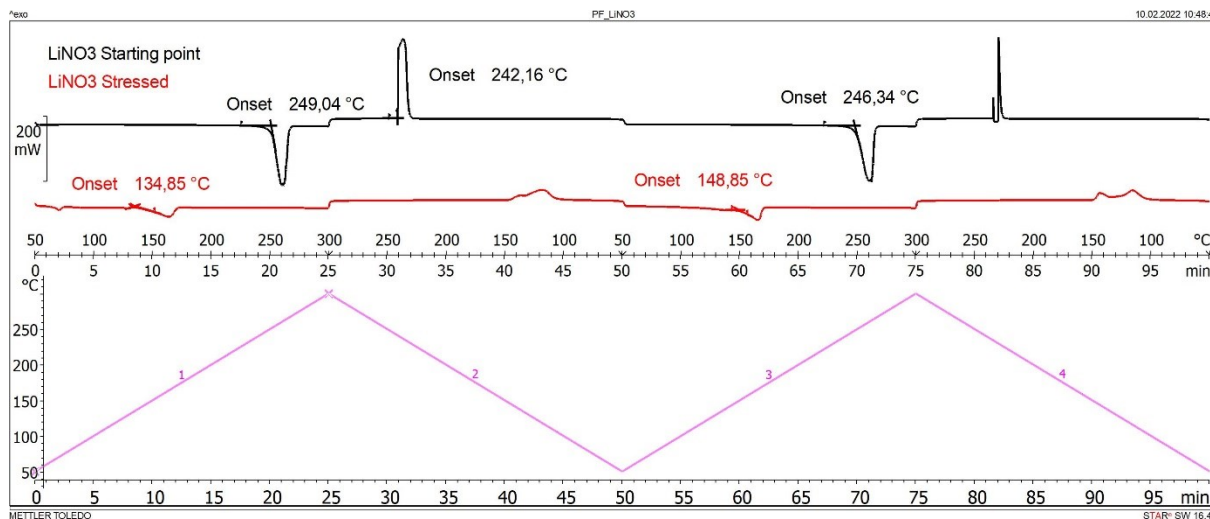


Figura 29 – LiNO₃- Analisi DSC: confronto tra campioni freschi (linea nera) e stressati (linea rossa). Dall'alto verso il basso: curve calorimetriche, inizio dei punti di fusione e solidificazione e programma di temperatura applicato. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

La misurazione mostra come il campionamento del nitrato di litio "stressato" abbia valori del punto di fusione significativamente inferiori rispetto al campionamento del "punto di partenza". Ciò è dovuto all'elevata degradazione che ha subito il nitrato di litio, soprattutto per i nitriti formati. La misura del punto di solidificazione non è invece rilevabile.

Inoltre, i dati sperimentali di conversione χ sono stati fittati con la cinetica del primo ordine ipotizzata e i risultati sono illustrati in **Figura 30**.

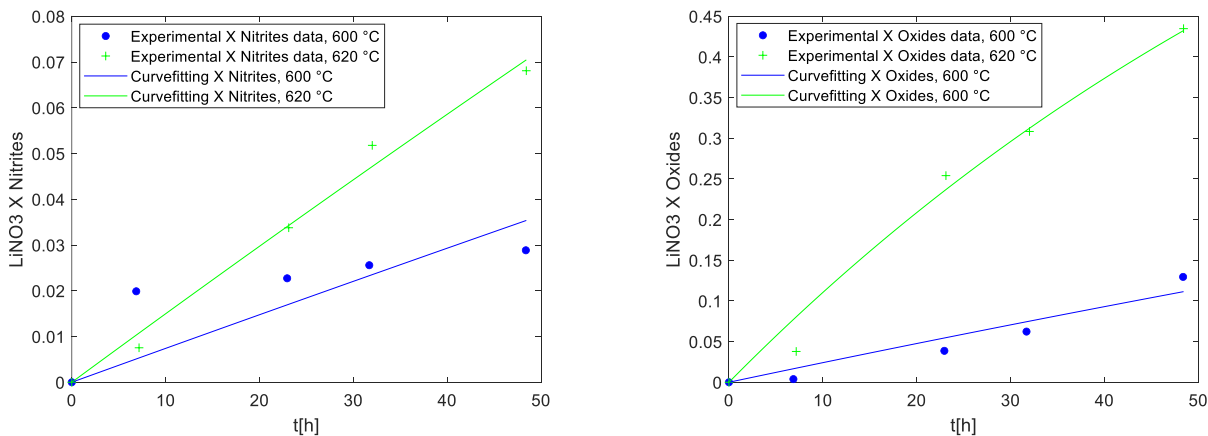


Figura 30- LiNO₃: conversione χ dai dati sperimentali (punti) e andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

Per il nitrato di litio sono state considerate solo due temperature: 600°C e 620°C. Per queste due temperature il fittaggio ha dato buoni risultati sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. I dati raccolti a 640°C sono stati scartati per due motivi: in primo luogo, i nitriti avevano raggiunto una saturazione per la quale la % di NO₂ presente si era stabilizzata, e, d'altra parte, si sono formati troppi ossidi per cui questi valori non descrivono correttamente il meccanismo di degradazione. E' stato quindi possibile ottenere le costanti cinetiche k, riportate in **Tabella 6**.

Tabella 6- LiNO₃: valori delle costanti cinetiche (k), per la formazione di nitriti e ossidi a 600 °C e 620 °C.

| LiNO ₃ | 600 °C | 620°C |
|-------------------|----------|--------|
| k nitrites | 7.43E-04 | 0.0015 |
| k oxides | 0.0024 | 0.0117 |

Una volta trovate le costanti cinetiche, i rispettivi logaritmi sono stati calcolati e rappresentati graficamente rispetto all'inverso della temperatura (Figura 31). In questo modo è stato possibile ottenere i valori di Ea, energia di attivazione (kJ/mol) e la costante di Arrhenius A (h⁻¹), necessari per prevedere il comportamento di degradazione del sale a qualsiasi temperatura e tempo (Tabella 7).

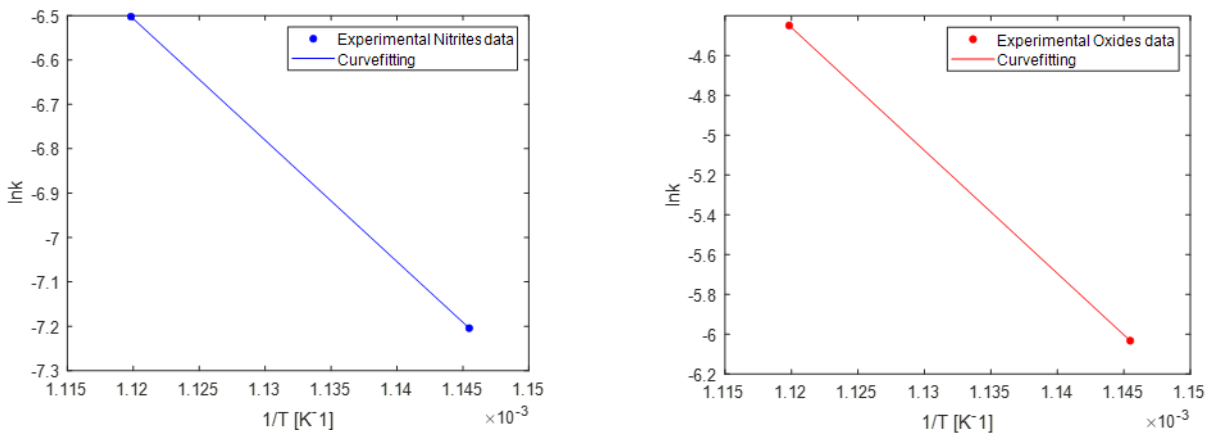


Figura 31- LiNO₃: ln k in funzione di 1/T (K⁻¹) sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

Tabella 7- LiNO₃: valori dell'energia di attivazione Ea e costante di Arrhenius A, per la formazione di nitriti e ossidi.

| | $E_a \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ | $A [h^{-1}]$ |
|----------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| LiNO₃ nitrites | 227.5 | 3.04E+10 |
| LiNO₃ oxides | 513.4 | 1.25E+28 |

4.1.4 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$

La miscela binaria composta da nitrato di potassio e nitrato di calcio è stata sollecitata termicamente effettuando la sperimentazione alle seguenti temperature: 420 °C, 450 °C e 480 °C. Per ogni temperatura, il sale è stato mantenuto per 24 ore.

I dati sperimentali raccolti hanno evidenziato la completa assenza di nitriti nel campionamento "Starting point" effettuato a 350°C. Per tutti i restanti campioni la % di NO_2 è aumentata sia con la temperatura che con il tempo (Figura 32).

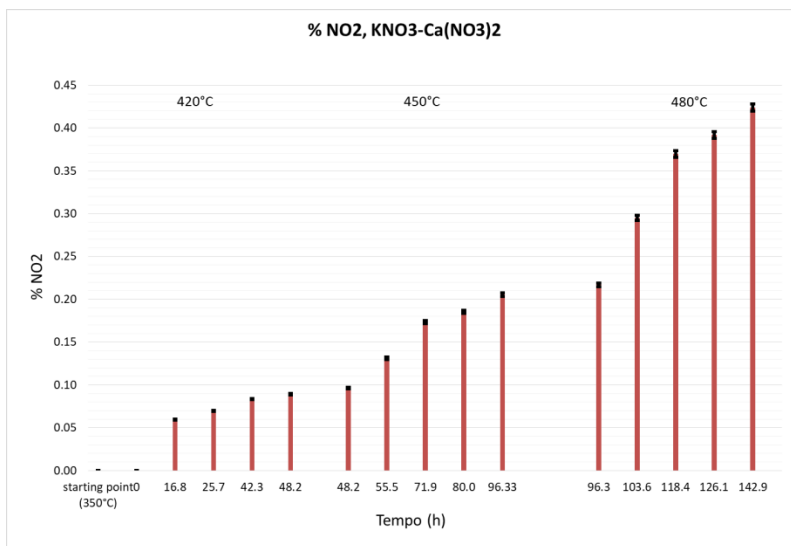


Figura 32- $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$: elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: presenza di nitriti (% peso) rispetto al tempo (h), a 420 °C, 450 °C e 480 °C.

L'evoluzione della formazione degli ossidi ha seguito lo stesso andamento dei nitriti, come mostrato in Figura 33. Si può notare che gli ossidi erano già presenti dal campionamento "Starting point" a 350°C.

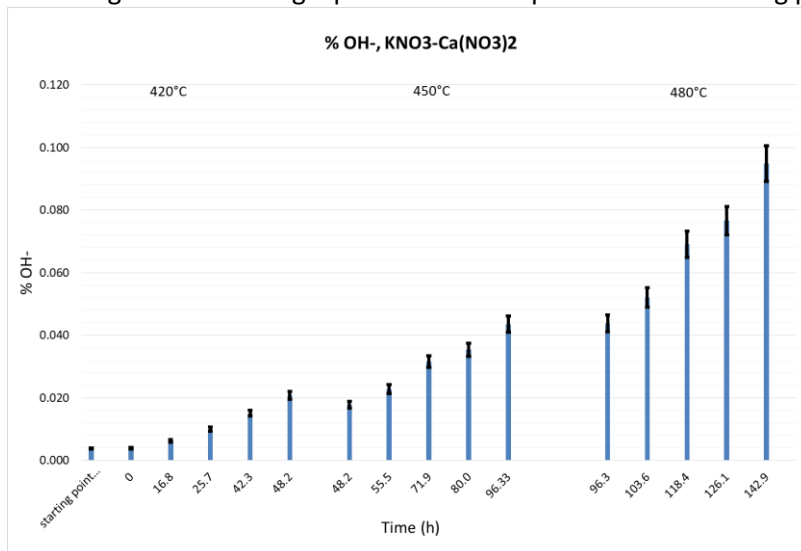


Figura 33– $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$: elaborazione dell'analisi della titolazione acido-base: presenza di idrossidi OH- (% peso) rispetto al tempo (h), a 420 °C, 450 °C e 480 °C

Per quanto riguarda viscosità, il punto di fusione e punto di solidificazione, sono stati analizzati solo due campioni. Il campionamento "Starting point" effettuato a 350 °C prima dell'inizio della sperimentazione e il

campionamento "Stressed" che nel caso della miscela di sali $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ ha coinciso con l'ultimo campionamento effettuato a 480 °C.

Le misurazioni della viscosità sono state effettuate a 4 diverse temperature: 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C. Come si può vedere dalla **Figura 34**, la viscosità non è cambiata tra un campionamento fresco all'inizio dell'esperimento e quello stressato alla fine dell'esperimento.

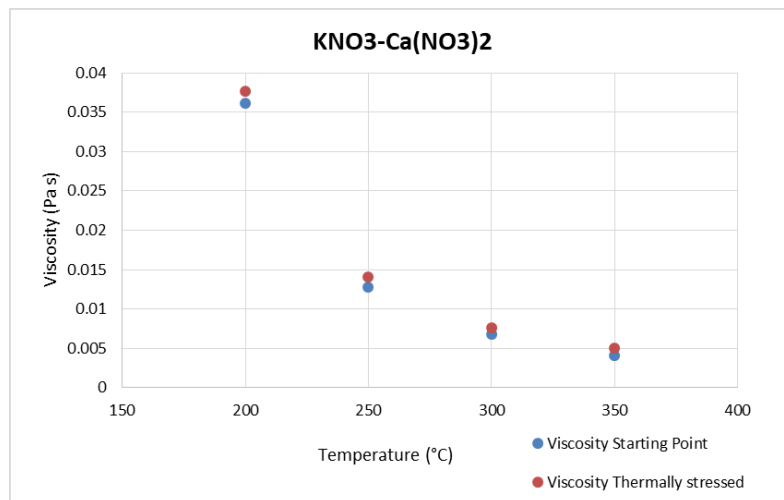


Figura 34- $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ - viscosità: confronto tra campioni freschi "Starting point" (punti blu) e "Thermally stressed" (punti rossi), a 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C

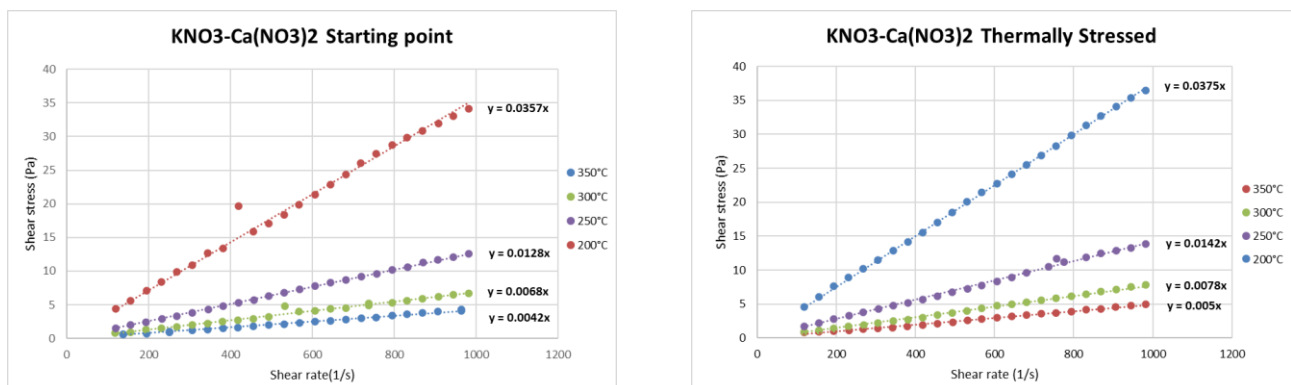


Figura 35– $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ - viscosità: shear rate vs shear stress a 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine dell'esperimento.

Anche in questo caso, per ogni temperatura, è stata applicata una velocità di taglio compresa tra 100 e 1000 (s^{-1}). Le curve sono rette passanti per lo zero, quindi il fluido è newtoniano, il cui coefficiente angolare è proprio la viscosità, come si vede in **Figura 35**.

In **Figura 36** è riportato il metodo effettuato dalla Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC), per misurare il punto di fusione e i punti di solidificazione della miscela binaria $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$, ed i risultati.

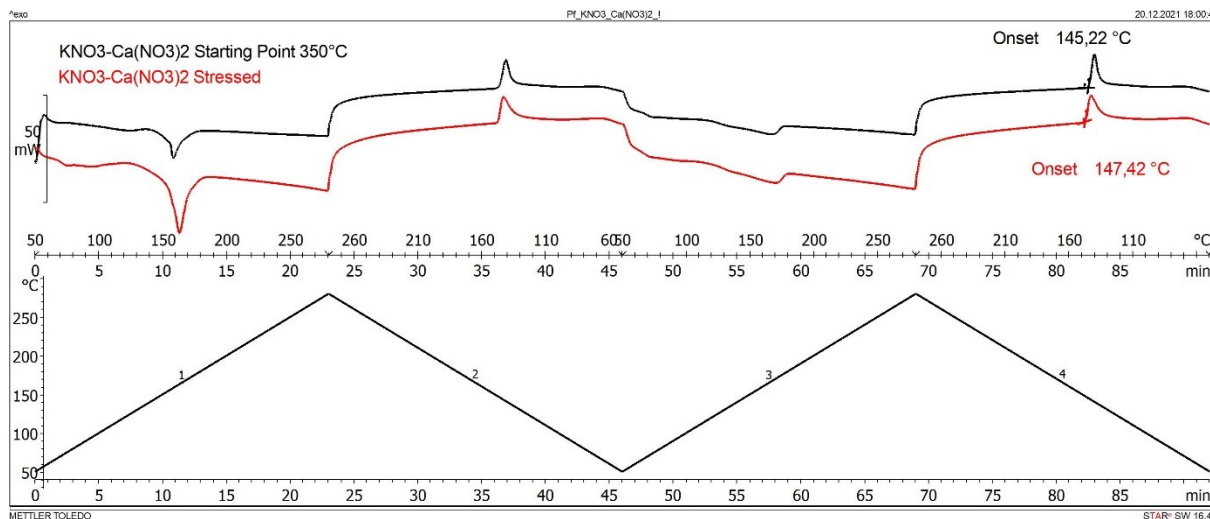


Figura 36– $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ - Analisi DSC: confronto tra campioni freschi (linea nera) e stressati (linea rossa). Dall'alto verso il basso: curve calorimetriche, inizio dei punti di fusione e solidificazione e programma di temperatura applicato. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N_2 .

Il metodo consiste in quattro rampe, due di riscaldamento che portano il campione da 25°C a 300°C e due di raffreddamento che lo portano da 300°C a 25°C. Le rampe di raffreddamento e riscaldamento sono alternate per creare due cicli.

L'obiettivo del primo ciclo è eliminare l'acqua, poiché il $\text{Ca(NO}_3)_2$ è altamente igroscopico e tende ad assorbirlo dall'atmosfera. Il secondo ciclo è invece dedicato alla corretta misurazione della miscela binaria. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N_2 .

Per quanto riguarda il punto di fusione nessuna misura effettuata può risultare insoddisfacente, pertanto non è possibile ritenerla valida.

Nei grafici sottostanti della **Figura 37**, sono riportate le conversioni χ dai dati sperimentali (punti) e l'andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit"

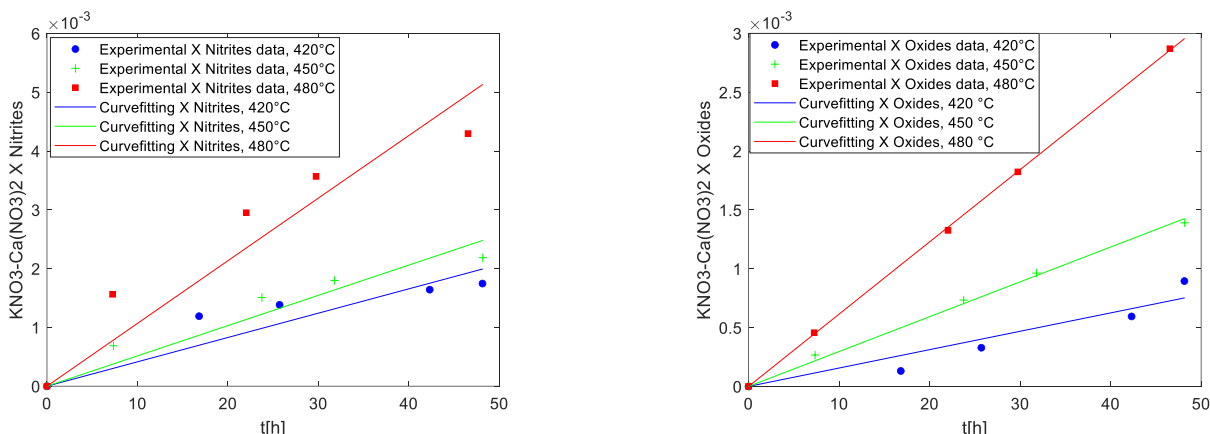


Figura 37- $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$: conversione χ dai dati sperimentali (punti) e andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

Il fittaggio è in buon accordo con i dati sperimentali sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. Attraverso questa rappresentazione è stato possibile ottenere le costanti cinetiche k , mostrate in **Tabella 8**.

Tabella 8 KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: valori delle costanti cinetiche (k), per la formazione di nitriti e ossidi a 420°C, 450 °C e 480°C.

| $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 420 °C | 450°C | 480°C |
|---|----------|----------|----------|
| k nitriti | 4.14E-05 | 5.15E-05 | 1.07E-04 |
| k ossidi | 1.56E-05 | 2.96E-05 | 6.15E-05 |

Una volta trovate le costanti cinetiche, i rispettivi logaritmi sono stati calcolati e rappresentati graficamente rispetto all'inverso della temperatura (**Figura 38**). In questo modo è stato possibile ottenere i valori di E_a , energia di attivazione (kJ/mol) e della A costante di Arrhenius (h^{-1}) necessari per prevedere il comportamento della degradazione salina a qualsiasi temperatura e tempo (**Tabella 9**).

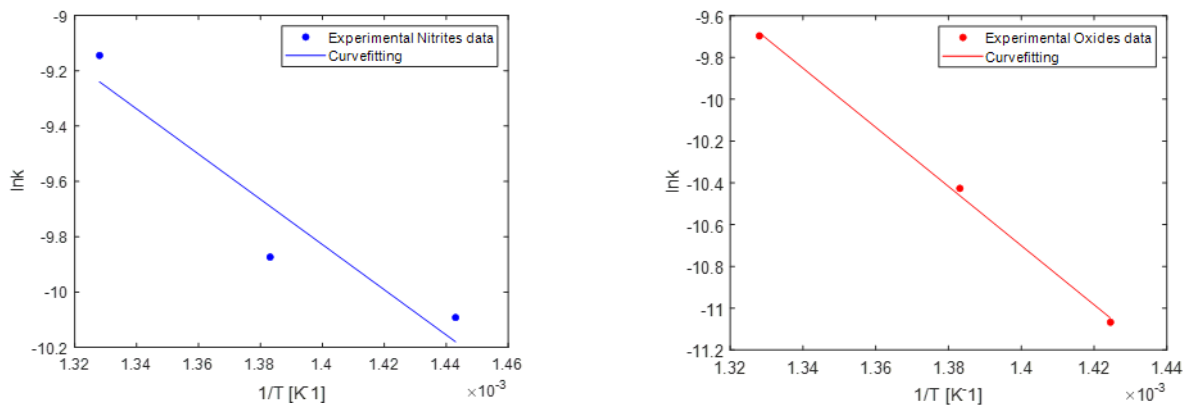


Figura 38- KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: $\ln k$ in funzione di $1/T$ (K-1) sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

Tabella 9- KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: valori dell'energia di attivazione E_a e costante di Arrhenius A, per la formazione di nitriti e ossidi.

| | $E_a \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ | $A \left[\text{s}^{-1} \right]$ |
|---|---|----------------------------------|
| $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nitriti | 67.9 | 5.0 |
| $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ossidi | 117.6 | 8979.5 |

4.1.5 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$

La miscela ternaria, costituita da nitrato di sodio (NaNO_3), nitrato di potassio (KNO_3) e nitrato di calcio ($\text{Ca(NO}_3)_2$) è stata studiata a 420 °C, 450 °C e 480 °C. e mantenuto per 48 ore ad ogni temperatura.

La formazione di nitriti è mostrata nella **Figura 39**.

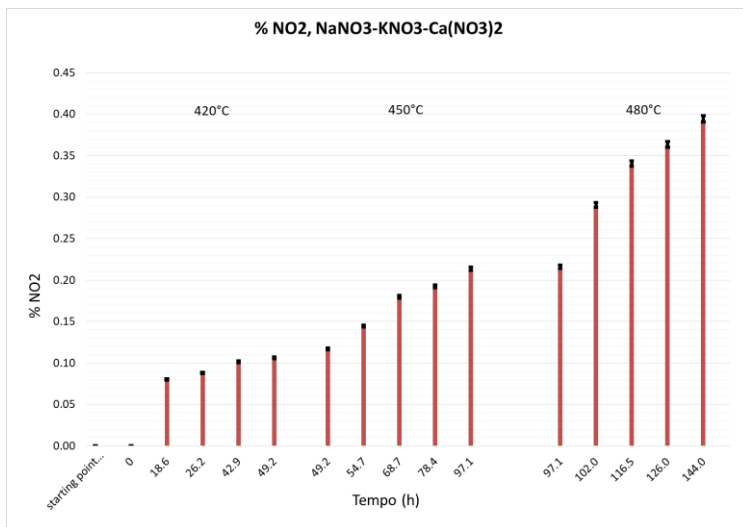


Figura 39- $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$: elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: presenza di nitriti (% peso) rispetto al tempo (h), a 420 °C, 450 °C e 480 °C.

La % di nitriti aumenta con la temperatura e con il tempo sui valori isotermici. L'evoluzione della formazione degli ossidi segue lo stesso andamento dei nitriti, come riportato in **Figura 40**. Anche in questo caso la % di OH⁻ aumenta con il tempo e la temperatura

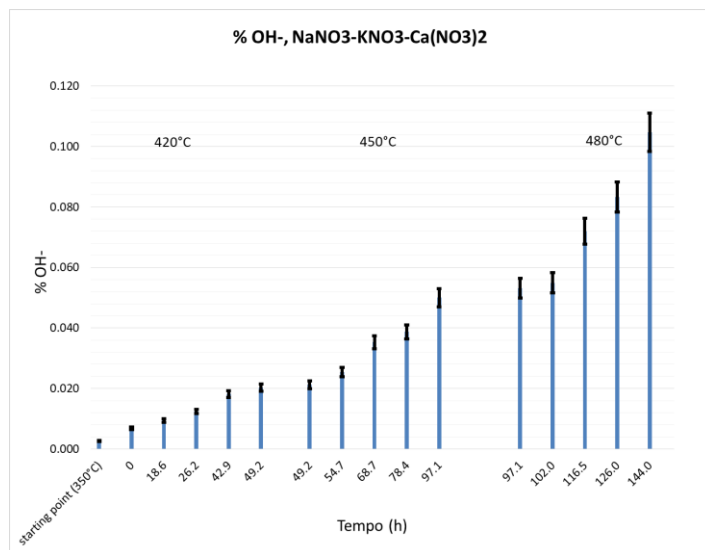


Figura 40- $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$: elaborazione dell'analisi della titolazione acido-base: presenza di idrossidi OH⁻ (% peso) rispetto al tempo (h), a 420 °C, 450 °C e 480 °C

La **Figura 41** mostra i dati sperimentali della viscosità, misurata a 200°C, 250°C, 300°C e 350°C, variando lo shear-rate da 1000 to 100 (s^{-1}).

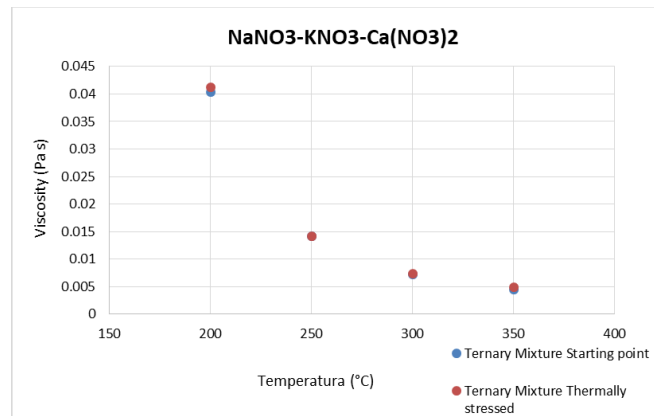


Figura 41- $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ - viscosità: confronto tra campioni freschi "Starting point" (punti blu) e "Thermally stressed" (punti rossi), a 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C

Come si evince dal grafico, non c'è differenza tra il "Punto di partenza" a 200°C e quello "Stressed" effettuato a fine esperimento. Pertanto, la presenza di nitriti e ossidi non ha alterato la viscosità di questa miscela di nitrati. In **Figura 42** sono riportati lo shear rate vs shear stress a 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine dell'esperimento.

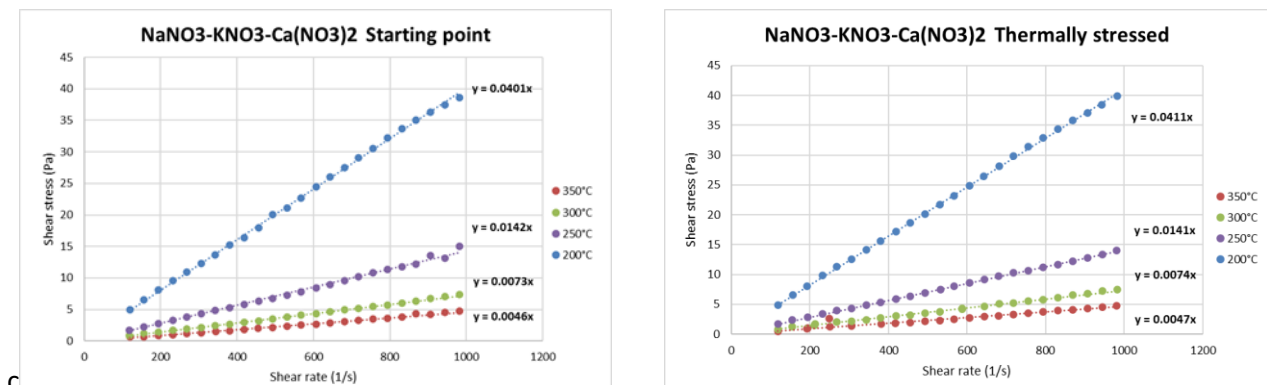


Figura 42- $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ - viscosità: shear rate vs shear stress a a 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed" (a destra) alla fine dell'esperimento.

I punti di fusione e solidificazione della miscela ternaria sono stati rilevati mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC), come mostrato nella **Figura 43**.

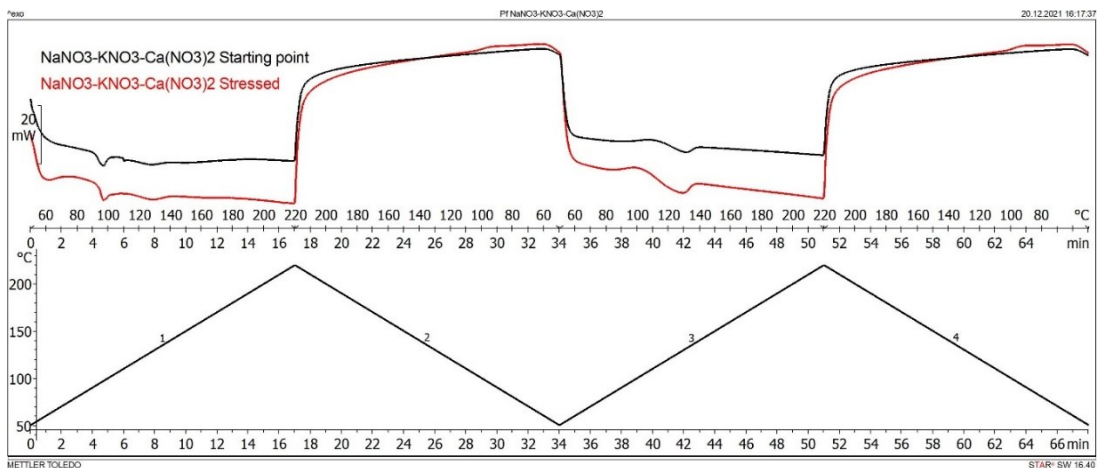


Figura 43- NaNO₃-KNO₃- Ca (NO₃)₂- Analisi DSC: confronto tra campioni freschi (linea nera) e stressati (linea rossa). Dall'alto verso il basso: curve calorimetriche, inizio dei punti di fusione e solidificazione e programma di temperatura applicato. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Nella parte inferiore della **Figura 43** è riportato il metodo applicato. Il sale è stato sottoposto a 4 rampe; due per il riscaldamento che portavano il sale da 25°C a 250°C e due per il raffreddamento che lo portavano da 250°C a 25°C. Le rampe venivano alternate per creare due cicli. L'obiettivo del primo ciclo è eliminare l'acqua, poiché il Ca(NO₃)₂, come descritto in precedenza, è altamente igroscopico e tende a prelevarlo dall'atmosfera. Il secondo ciclo è invece dedicato alla corretta misurazione della miscela ternaria. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Per quanto riguarda i punti di solidificazione e fusione, nessuna delle due misure è considerata accettabile per la presenza di nitrato di calcio.

In **Figura 44** è riportata la conversione χ dai dati sperimentali (punti) e l'andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "Isqcurvefit".

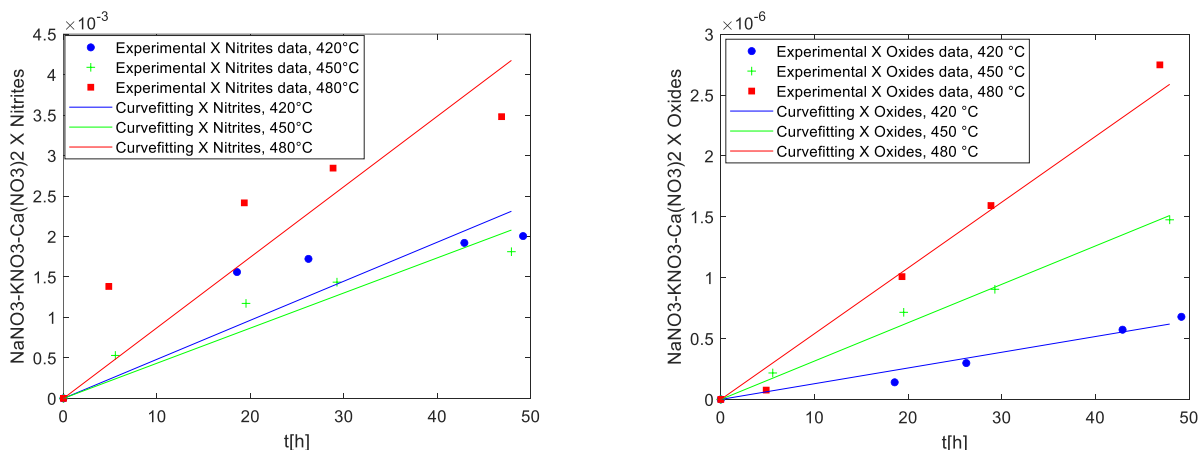


Figura 44- NaNO₃-KNO₃- Ca (NO₃)₂: conversione χ dai dati sperimentali (punti) e andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "Isqcurvefit".

Il fittaggio ha dato buoni risultati sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. Pertanto, è stato possibile ottenere le costanti cinetiche k , mostrate nella **Tabella 10**.

Tabella 10- NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂: valori delle costanti cinetiche (k), per la formazione di nitriti e ossidi a 420°C, 450 °C e 480°C.

| NaNO ₃ – KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂ | 420 °C | 450°C | 480°C |
|---|----------|----------|----------|
| k nitriti | 4.34E-05 | 4.83E-05 | 8.73E-05 |
| k ossidi | 1.29E-05 | 3.14E-05 | 5.64E-05 |

Una volta trovate le costanti cinetiche, i rispettivi logaritmi sono stati calcolati e rappresentati graficamente rispetto all'inverso della temperatura (**Figura 45**).

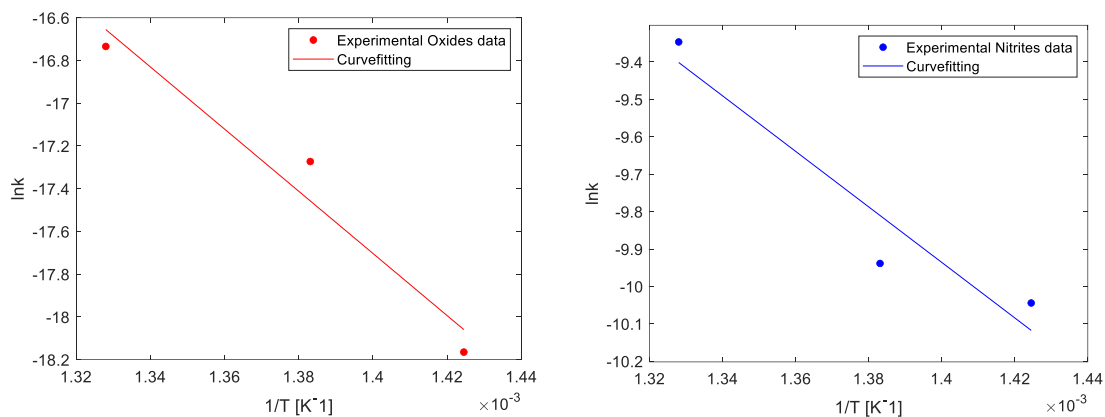


Figura 45- NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂: ln k in funzione di 1/T (K⁻¹) sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

In questo modo è stato possibile ottenere i valori di E_a, energia di attivazione (kJ/mol) e A costante di Arrhenius (h⁻¹), riportati in **Tabella 11**, necessari per prevedere il comportamento di degradazione a qualsiasi temperatura e tempo.

Tabella 11- NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂: valori dell'energia di attivazione E_a e costante di Arrhenius A, per la formazione di nitriti e ossidi.

| | $E_a \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ | $A [s^{-1}]$ |
|--|-------------------------------------|--------------|
| NaNO₃ – KNO₃ – Ca(NO₃)₂ nitriti | 61.7 | 1.6 |
| NaNO₃ – KNO₃ – Ca(NO₃)₂ ossidi | 121.0 | 14.5 |

4.1.6 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-LiNO}_3$

La miscela quaternaria costituita da nitrato di sodio (NaNO_3), potassio (KNO_3), calcio ($\text{Ca(NO}_3)_2$) e litio (LiNO_3) è stata studiata a 425 °C, 455 °C e 485 °C e per ogni temperatura è stato mantenuto per 48 ore.

L'andamento della formazione dei nitriti nella miscela quaternaria segue lo stesso andamento di tutti i sali, come mostrato in **Figura 46**.

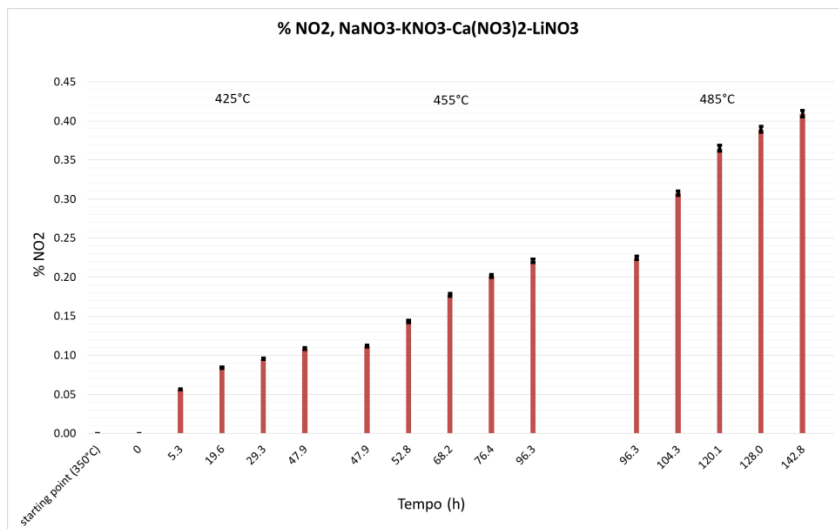


Figura 46- $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-LiNO}_3$: elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: presenza di nitriti (% peso) rispetto al tempo (h), a 425 °C, 455 °C e 485 °C.

La % di nitriti aumenta con la temperatura e con il tempo e la temperatura. La Figura 47 mostra l'andamento della formazione di ossidi simili, simile a quello dei nitriti.

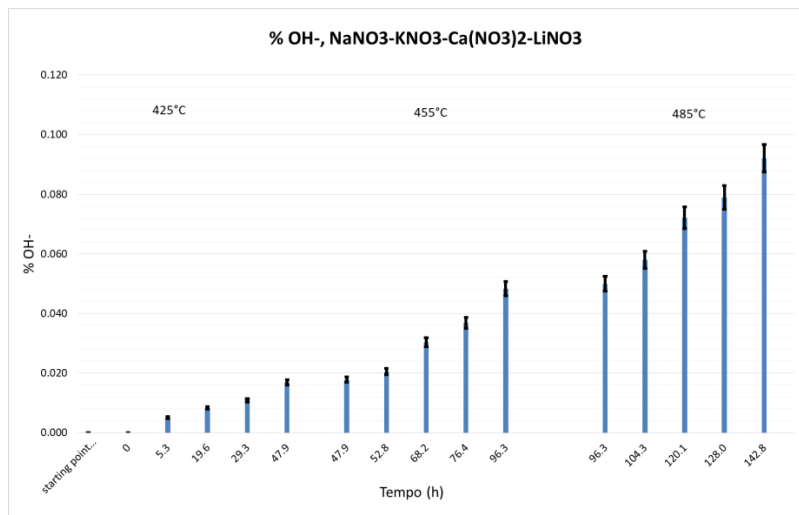


Figura 47- $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-LiNO}_3$: elaborazione dell'analisi della titolazione acido-base: presenza di idrossidi OH- (% peso) rispetto al tempo (h), a 425 °C, 455 °C e 485 °C.

Le misurazioni della viscosità sono state effettuate a 4 diverse temperature: 150, 200, 250 e 300°C. I valori di viscosità più elevati, come previsto, si trovano a temperature più basse mentre non c'è differenza tra il "Punto di partenza" e lo "Stressed" campionamento alla fine dell'esperimento, quindi è possibile affermare che la degradazione non abbia influito sulla viscosità (**Figura 48**).

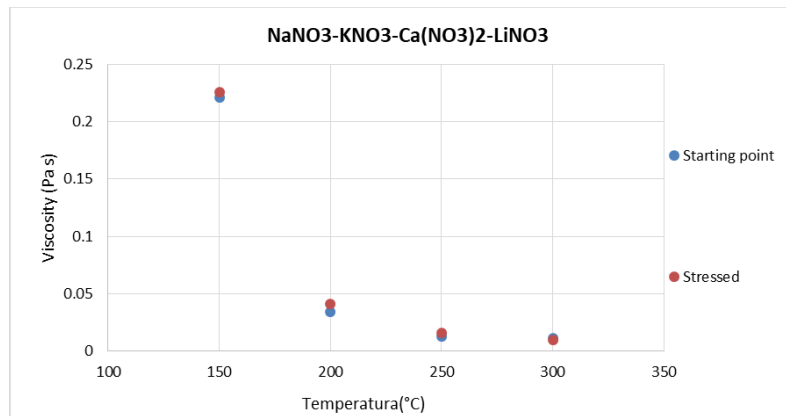


Figura 48 NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂ - LiNO₃- viscosità: confronto tra campioni freschi "Starting point" (punti blu) e "Thermally stressed" (punti rossi), a 150, 200, 250 e 300°C.

Figura 49 Error! Reference source not found. shows lo shear rate vs shear stress a 150, 200, 250 e 300°C , con uno shear-rate da 100 to 1000 (s⁻¹), per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed (a destra) alla fine del l'esperimento. I grafici sono rette passanti per lo zero, quindi il fluido è newtoniano e il coefficiente angolare è proprio la viscosità del sale.

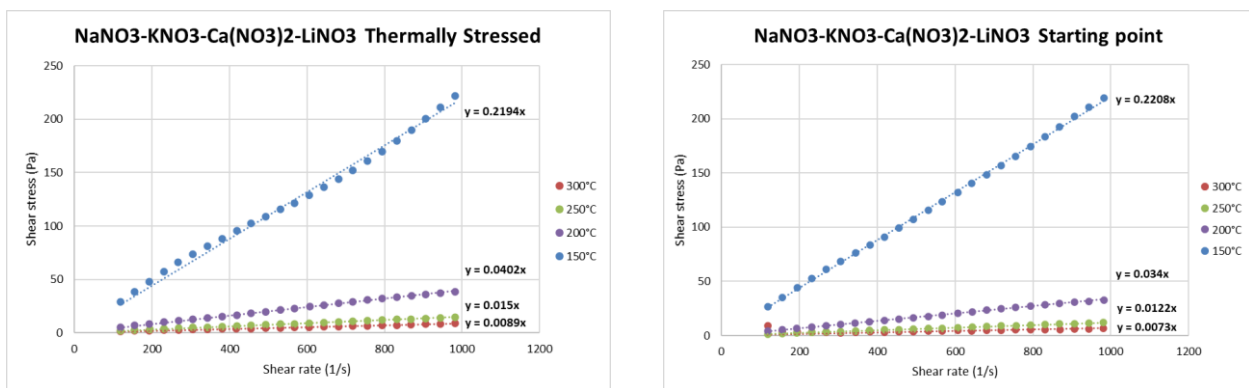


Figura 49 NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂ - LiNO₃- viscosità: shear rate vs shear stress a 150, 200, 250 e 300°C , per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed (a destra) alla fine del l'esperimento.

I punti di solidificazione e fusione sono stati misurati con calorimetria a scansione differenziale (DSC).

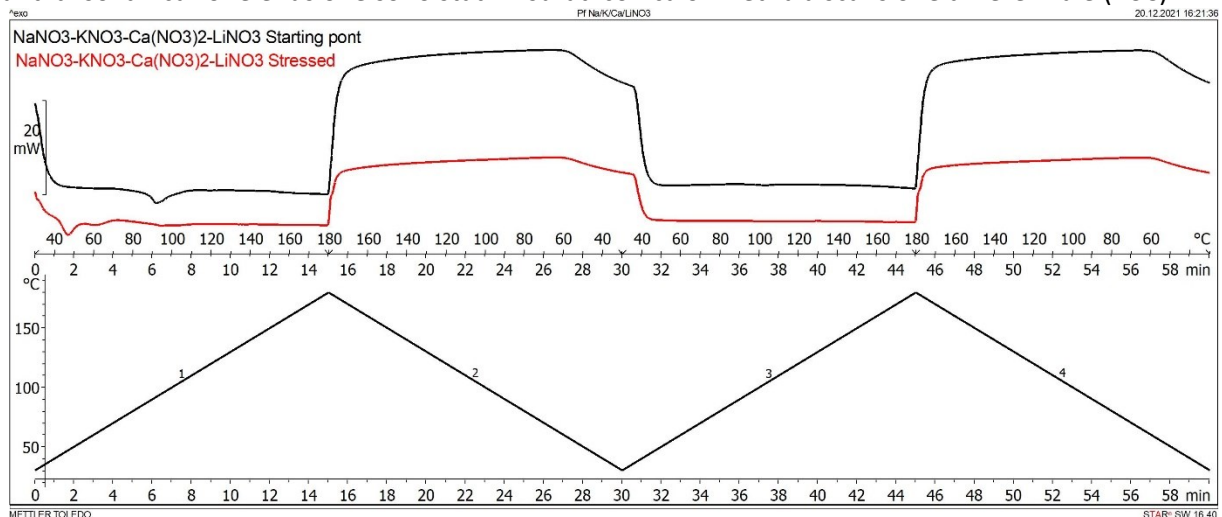


Figura 50- NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂ - LiNO₃- Analisi DSC: confronto tra campioni freschi (linea nera) e stressati (linea rossa). Dall'alto verso il basso: curve calorimetriche, inizio dei punti di fusione e solidificazione e programma di temperatura applicato. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Il metodo applicato alla miscela quaternaria è mostrato nella parte inferiore della **Figura 50**, ed è composto da 4 rampe, due per il raffreddamento e due per il riscaldamento, che si alternano a creare due cicli. Il sale è stato portato dalla rampa di riscaldamento da 25 °C a 200 °C e da 200 °C a 25 °C dalla rampa di raffreddamento. L'obiettivo del primo ciclo è eliminare l'acqua, poiché il Ca(NO₃)₂ è altamente igroscopico e tende ad assorbirlo dall'atmosfera. Il secondo ciclo è invece dedicato alla corretta misurazione della miscela binaria. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Per quanto riguarda i punti di solidificazione e fusione, nessuna delle due misure è considerata accettabile.

Nella **Figura 51** è mostrata la conversione χ dai dati sperimentali (punti) e l'andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "Isqcurvefit".

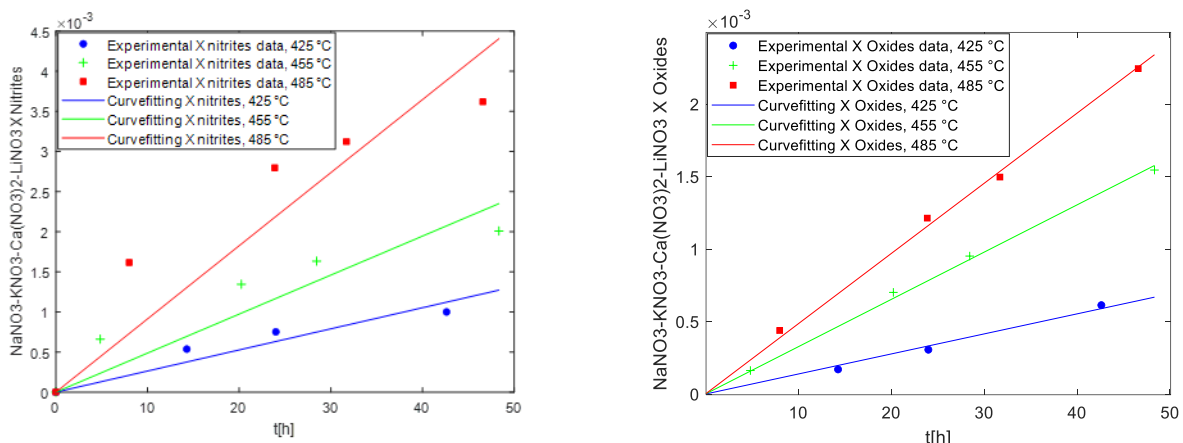


Figura 51- NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂ - LiNO₃: conversione χ dai dati sperimentali (punti) e andamento del modello utilizzato (linee continue), sia per la formazione di nitriti (a sinistra) che di ossidi (a destra). I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "Isqcurvefit".

Il fittaggio è in buon accordo sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. Attraverso questa rappresentazione è stato possibile ottenere le costanti cinetiche k , riportate in **Tabella 12**.

Tabella 12 NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂ - LiNO₃: valori delle costanti cinetiche (k), per la formazione di nitriti e ossidi a 425°C, 455 °C e 485°C.

| NaNO ₃ – KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂ – LiNO ₃ | 425 °C | 455°C | 485°C |
|--|----------|----------|----------|
| k nitriti | 2.63E-05 | 4.87E-05 | 9.14E-05 |
| k ossidi | 1.38E-05 | 3.26E-05 | 4.85E-05 |

Una volta trovate le costanti cinetiche, i rispettivi logaritmi sono stati calcolati e rappresentati graficamente rispetto all'inverso della temperatura, come mostrato in **Figura 52**.

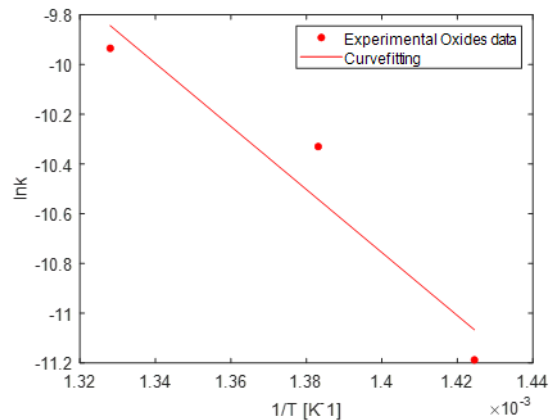
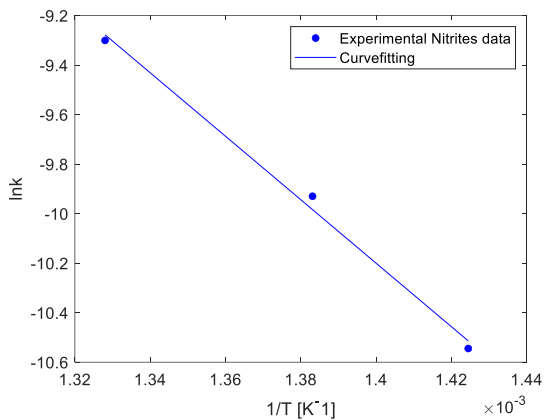


Figura 52 NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂ - LiNO₃: ln k in funzione di 1/T (K⁻¹) sia per la formazione degli ossidi che per i nitriti. I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

In questo modo è stato possibile ottenere i valori di Ea, energia di attivazione (kJ/mol) e A costante di Arrhenius (h⁻¹) necessari per prevedere il comportamento di degradazione del sale a qualsiasi temperatura e tempo, riportati in **Tabella 13**.

Tabella 13- NaNO₃- KNO₃- Ca (NO₃)₂ - LiNO₃: valori dell'energia di attivazione Ea e costante di Arrhenius A, per la formazione di nitriti e ossidi.

| | $E_a \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ | $A [h^{-1}]$ |
|---|-------------------------------------|--------------|
| NaNO₃ – KNO₃ – Ca(NO₃)₂ – LiNO₃ nitriti | 106.5 | 2300.1 |
| NaNO₃ – KNO₃ – Ca(NO₃)₂ – LiNO₃ ossidi | 105.5 | 1099.5 |

4.1.7 NaNO₃-KNO₃-NaNO₂-LiNO₃

Questa seconda miscela quaternaria è costituita da nitrato di sodio (NaNO₃), nitrato di potassio (KNO₃), nitrito di sodio (NaNO₂) e nitrato di litio (LiNO₃). Il sale è stato studiato a 450 °C, 480 °C e 510 °C per 48 ore. A differenza di tutte le altre miscele, la presenza di nitriti diminuisce con l'aumentare del tempo e della temperatura, come mostrato in **Figura 53**.

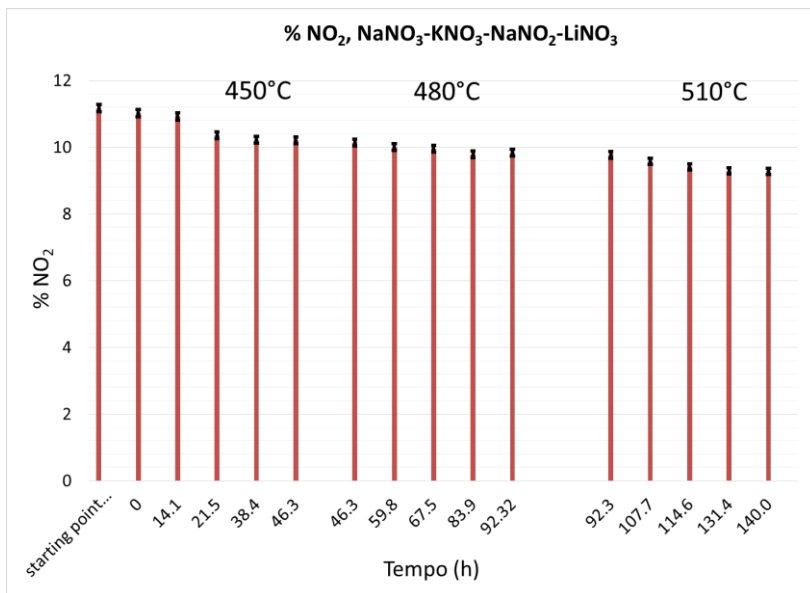


Figura 53- NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃: elaborazione dell'analisi della cromatografia ionica: presenza di nitriti (% peso) rispetto al tempo (h), a 450 °C, 480 °C e 510 °C.

Questa miscela di sali, a differenza di tutte le altre, ha una componente nitritica, infatti la percentuale iniziale di nitrito è 11,87%.

Pertanto, nella prima fase della degradazione, di seguito riportata, ha prevalso la formazione di nitrati da nitriti .



Si può notare, tuttavia, che la diminuzione dei nitriti è in piccola quantità e negli ultimi campionamenti la % di NO₂ rimane costante, indicando che l'equazione 38 ha apparentemente raggiunto uno stato di equilibrio. La **Figura 54** mostra invece l'evoluzione della formazione di ossidi che, come tutti i sali analizzati, aumenta con la temperatura e con il tempo.

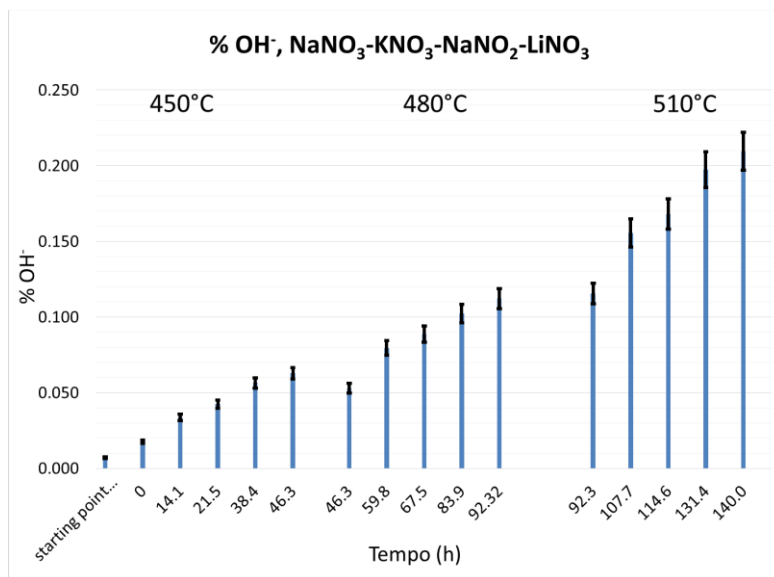


Figura 54- NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃: elaborazione dell'analisi della titolazione acido-base: presenza di idrossidi OH⁻ (% peso) rispetto al tempo (h), a 450 °C, 480 °C e 510 °C.

La viscosità è stata misurata per 4 diverse temperature: 250, 300, 350 e 400 °C, con uno shear rate da 100 a 1000 (s⁻¹). Come mostrato in **Figura 55**, non c'è differenza tra il campionamento "Starting point" e "Stressed" alla fine dell'esperimento, quindi il meccanismo di degradazione non ha modificato la viscosità del sale.

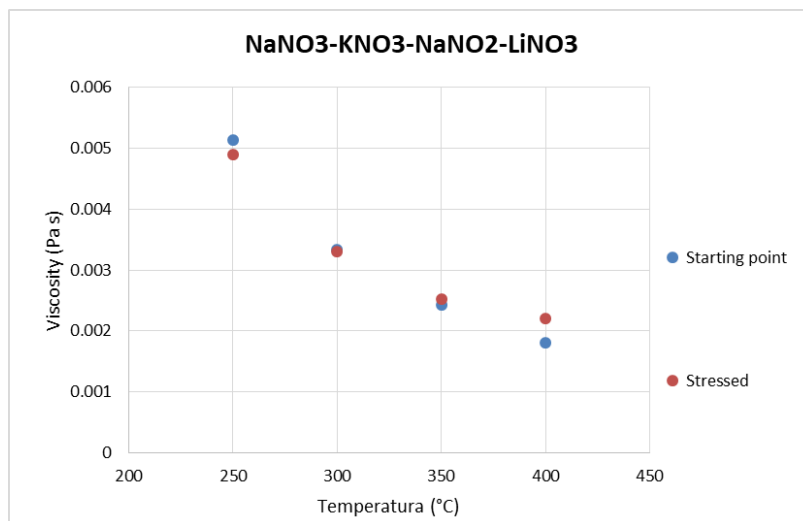


Figura 55 NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃- viscosità: confronto tra campioni freschi "Starting point" (punti blu) e "Thermally stressed" (punti rossi), a 250, 300, 350 e 400 °C

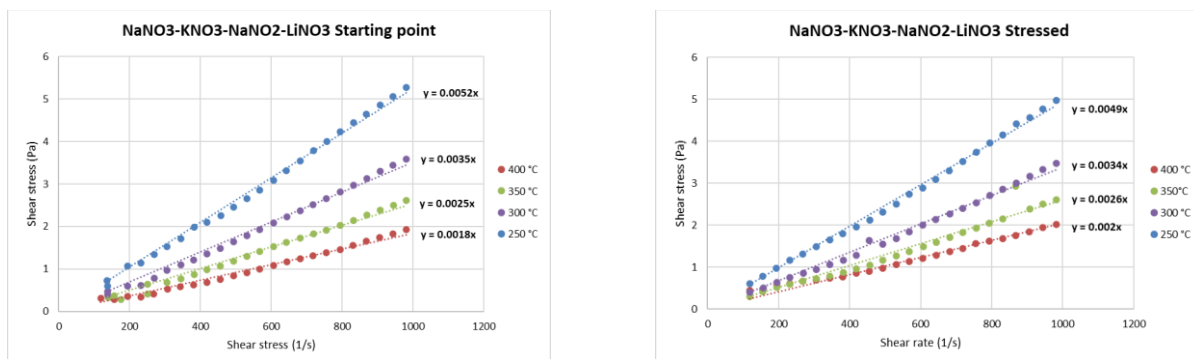


Figura 56 NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃- viscosità: shear rate vs shear stress a a 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, per il campione fresco (a sinistra) "Starting point" e quello stressato "thermally stressed (a destra) alla fine del l'esperimento.

Dalla Figura 56, si può notare che i grafici sono rette passanti per zero, quindi il fluido è newtoniano e il coefficiente angolare è proprio la viscosità del sale.

La misurazione dei punti di fusione e solidificazione con l'analisi DSC è mostrata nella Figura 57.

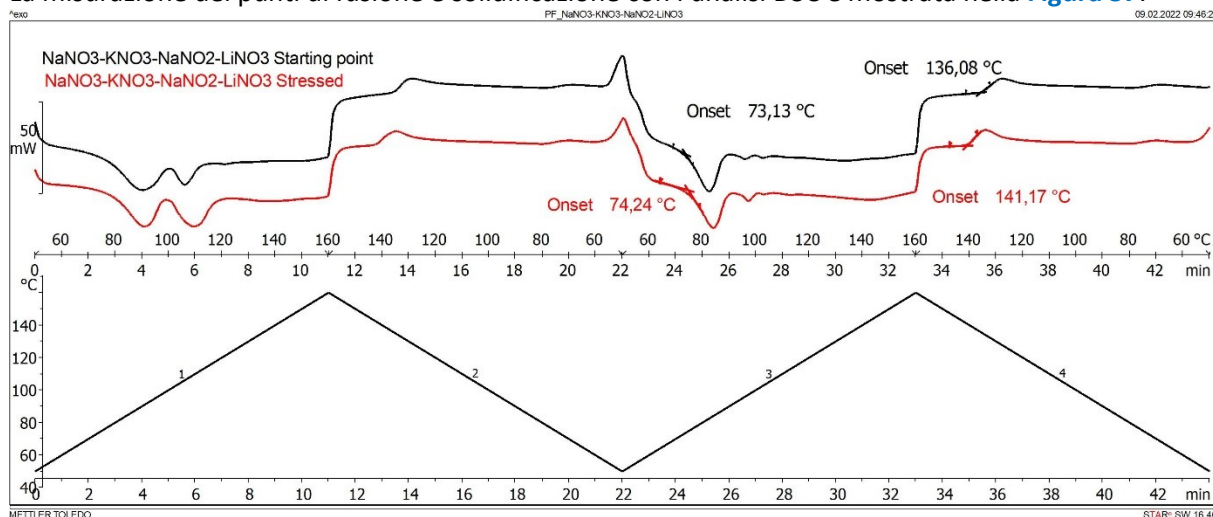


Figura 57 NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃- Analisi DSC: confronto tra campioni freschi (linea nera) e stressati (linea rossa). Dall'alto verso il basso: curve calorimetriche, inizio dei punti di fusione e solidificazione e programma di temperatura applicato. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Il metodo applicato consiste in quattro rampe di temperatura, due di riscaldamento che portano il prelievo del sale della miscela da 25°C a 150°C e due rampe di raffreddamento che lo portano da 150°C a 25°C.

L'obiettivo del primo ciclo è eliminare l'acqua. Il secondo ciclo è invece dedicato alla corretta misurazione della miscela. Le misurazioni sono state effettuate a 1 bar di pressione, sotto 40 Nml/min N₂.

Nella misura si può osservare che non c'è differenza tra il punto di fusione e il punto di solidificazione del sale per il "Punto di partenza" e il campionamento "stressato".

Si è deciso di calcolare il calore specifico di questa miscela salina perché si è trovata, durante la fase di riscaldamento, per la prova di degradazione, una certa resistenza per raggiungere la temperatura impostata. Per la determinazione del calore specifico è stato utilizzato un "Mettler Toledo DSC", utilizzando il metodo descritto in precedenza descritto nel paragrafo 2.2.5. Per un calcolo corretto, sono state effettuate 5 diverse misurazioni, e i risultati sono mostrati in Figura 48.

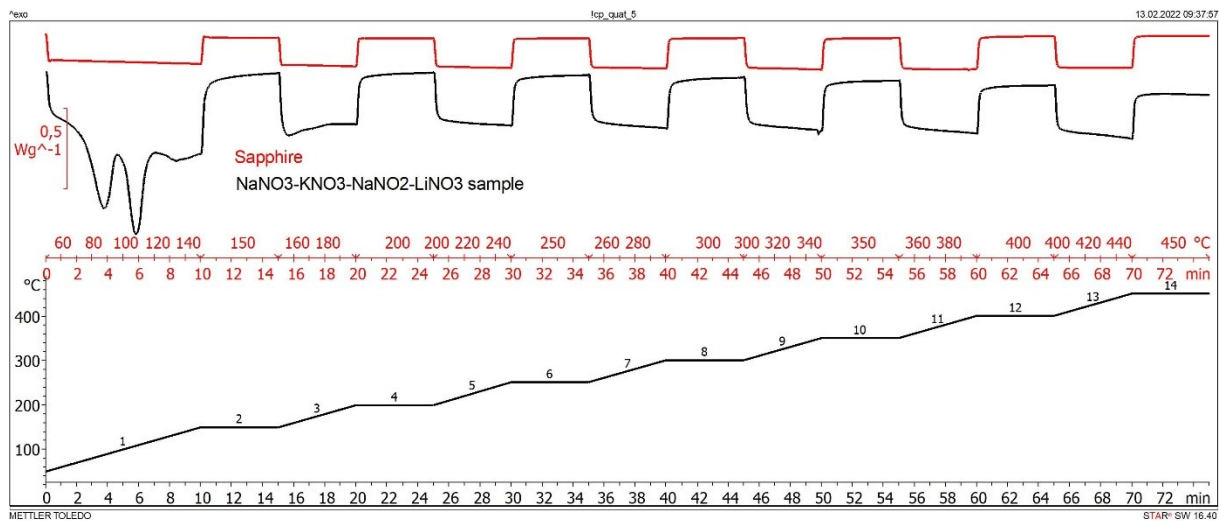


Figura 58- NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃ – Determinazione del calore specifico. In figura, dall'alto verso il basso, le curve termometriche per il campione analizzato e lo zaffiro, usato come riferimento, e la rampa di temperatura applicata. Le analisi sono state eseguite a pressione atmosferica, sotto flusso di N₂ di 40ml/min.

È stata considerata una media delle cinque misurazioni e i risultati sono riportati, con l'errore sperimentale, in **Figura 59**.

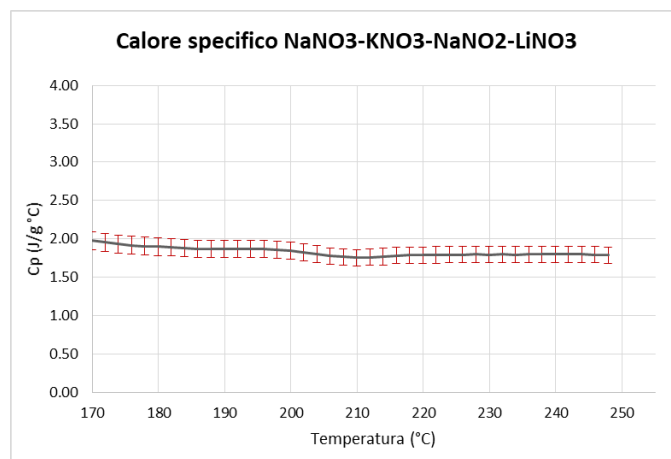


Figura 59 – NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃ : Calore specifico misurato come media di 5 misurazioni effettuate in DSC.

I risultati delle misurazioni corrispondevano effettivamente a quanto supposto: il calore specifico della miscela quaternaria è in realtà superiore al calore specifico medio dei sali fusi di nitrato. Il suo valore per oscilla tra 1,7 J/(g °C) e 1,8 J/(g °C) con un margine di errore di circa il 10%.

Per quanto riguarda l'adattamento dei dati ottenuti sperimentalmente, si è deciso di considerare solo gli ossidi. Il trattamento per i nitriti non è stato affrontato perché l'andamento della % di NO₂ è diverso da tutti gli altri sali. Infatti la miscela quaternaria aveva già all'inizio nitriti, che sono diminuiti nel tempo e nella temperatura. Tuttavia, la diminuzione dei nitriti si è verificata in quantità molto piccole, circa 1-2% e, soprattutto negli ultimi campionamenti, è stato riscontrato un valore quasi costante di nitriti. Si può quindi concludere che la % decrescente di nitriti è talmente bassa da essere considerata trascurabile.

Anche per il montaggio dei dati relativi agli ossidi la situazione è leggermente diversa rispetto a tutti gli altri sali. In questo caso gli ossidi potrebbero essere stati formati sia da nitrati che da nitriti. Pertanto, la legge del primo ordine ipotizzata per descrivere il meccanismo di degradazione è la stessa degli altri sali ma composta da due parti:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 \tag{Eq. 32}$$

Dove: C_1 = concentrazione molare dei nitrati, k_1 = costante cinetica dei nitrati.

$$-\frac{dC_2}{dt} = k_2 C_2 \tag{Eq. 33}$$

Dove: C_2 = concentrazione molare dei nitrati, k_2 = costante cinetica dei nitrati. Sviluppando i calcoli, come illustrato nel capitolo 3.4. si può concludere che:

$$\chi_1 = 1 - e^{-k_1 t} \tag{Eq. 34}$$

$$\chi_2 = 1 - e^{-k_2 t} \tag{Eq. 35}$$

La conversione χ_{tot} per la formazione degli ossidi è data dalla somma dei due per cui:

$$\chi_{tot} = \chi_1 + \chi_2 \tag{Eq. 36}$$

$$\chi_{tot} = 1 - e^{-k_1 t} + 1 - e^{-k_2 t} \tag{Eq. 37}$$

Il fitting dei dati sperimentali di conversione χ è stato eseguito solo per gli ossidi e sono mostrati in **Figura 60** , insieme con il $\ln k$ in funzione di $1/T$ (K^{-1}).

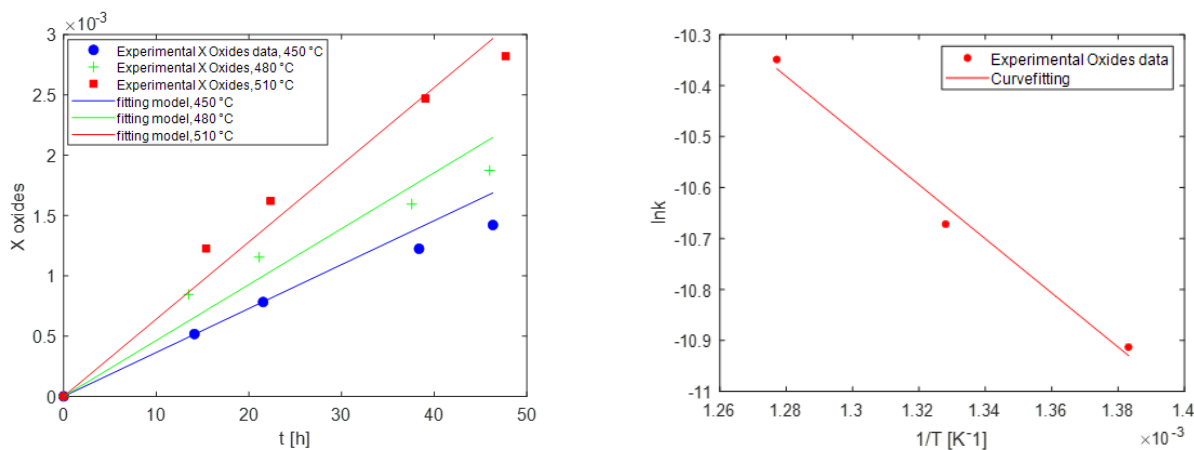


Figura 60- NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃: Fitting dei dati sperimentali di conversione χ per la formazione di ossidi (a sinistra) e le costanti cinetiche di Trends of Arrhenius (a destra) per gli ossidi . I grafici sono stati ottenuti utilizzando il programma di calcolo "Matlab" con funzione "lsqcurvefit".

Il fittaggio dei dati sperimentali è risultato molto buono. L'elaborazione Matlab ha raggiunto una convergenza soddisfacente per k_1 e k_2 che presentano lo stesso valore (**Tabella 14**). Sebbene approssimato, questo risultato indica che la formazione di ossidi proveniva in misura simile da nitrati e nitriti.

Tabella 14- NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃: valori delle costanti cinetiche (k), per la formazione di ossidi da nitrati e da nitriti a 450°C, 480 °C e 510°C.

| | 450 °C | 480°C | 510°C |
|--|--------|-------|-------|
| NaNO ₃ – KNO ₃ – NaNO ₂ – LiNO ₃ | | | |

| | | | |
|-----------------------------|----------|----------|----------|
| k₁ ossidi | 1.82E-05 | 2.32E-05 | 3.20E-05 |
| k₂ ossidi | 1.82E-05 | 2.32E-05 | 3.20E-05 |

Una volta trovate le costanti cinetiche, è stato possibile ottenere, anche per questa miscela, i valori di E_a , energia di attivazione (kJ/mol) e A costante di Arrhenius (h^{-1}) necessari per prevedere il comportamento di degradazione a qualsiasi temperatura. I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 15.

Tabella 15- NaNO₃- KNO₃- NaNO₂- LiNO₃: valori dell'energia di attivazione E_a e costante di Arrhenius A , per la formazione di ossidi da nitrati e nitriti.

| | $E_{a1} [\frac{kJ}{mol}]$ | $A_1 [h^{-1}]$ | $E_{a2} [\frac{kJ}{mol}]$ | $A_2 [h^{-1}]$ |
|--|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| NaNO₃ – KNO₃ – NaNO₂ – LiNO₃ ossidi | 44.17 | 0.0278 | 44.17 | 0.0278 |

4.2 Stima dei contributi di gruppo e conclusioni generali

Nei paragrafi precedenti è stata definita la conversione, sia per la formazione di nitriti che di ossidi, come segue:

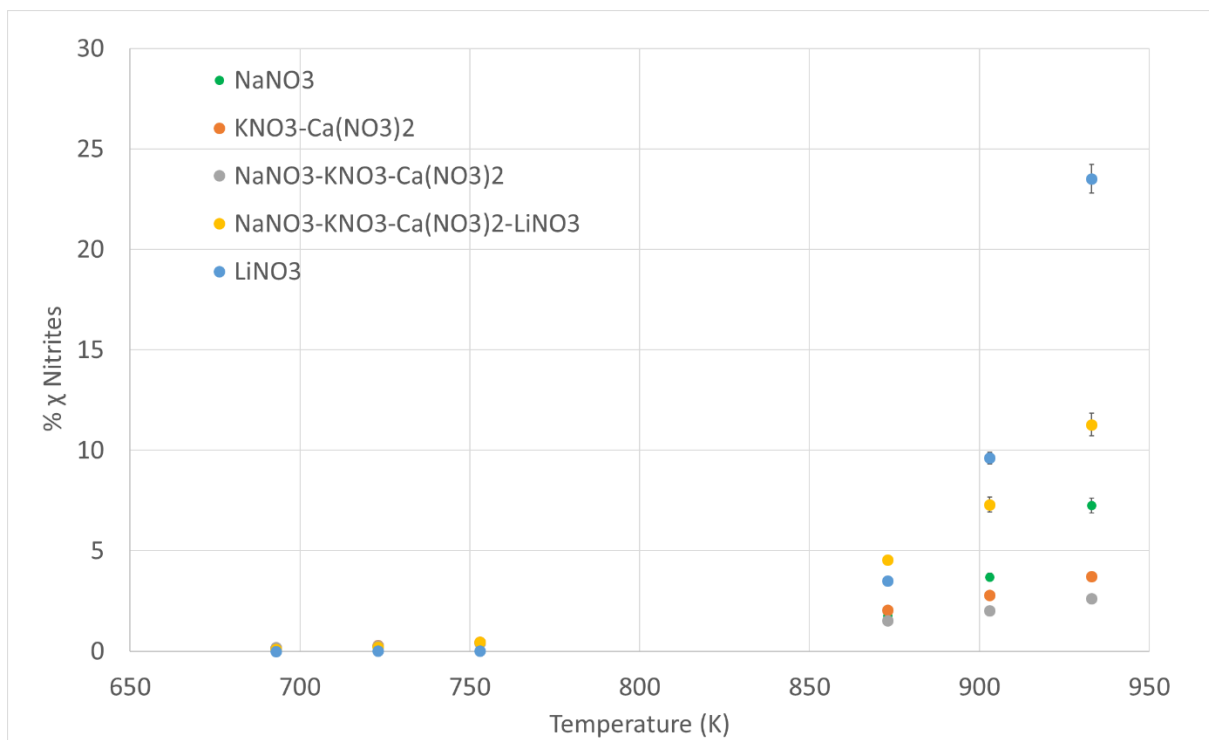
$$\chi = \frac{n_0 - n}{n_0} \tag{Eq.39}$$

dove: n_0 = moli iniziali di nitrati e n = moli di nitrati.

Pertanto, i valori delle conversioni χ ci forniscono informazioni sulla degradazione di un sale: maggiori sono i valori di conversione, maggiore è la formazione di ossidi o nitriti, cioè la degradazione avvenuta. Durante la campagna sperimentale sono state analizzate miscele multicomponente e i singoli sali. È stato effettuato un confronto tra le loro conversioni in ossidi e in nitriti, alle temperature di 420 °C, 450 °C, 480 °C, 600 °C, 630 °C e 660 °C. I valori % χ sono stati calcolati considerando un tempo pari a 48 ore.

La formazione di ossidi, come spiegato in precedenza, è la degradazione che interessa di più; dalla **Figura 1**, considerando gli errori calcolati sui valori % χ , è possibile osservare che:

- i sali meno soddisfacenti sono: LiNO_3 , $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- i sali puri, NaNO_2 e LiNO_3 sono stati studiati singolarmente durante la campagna sperimentale e hanno mostrato quanto siano altamente instabili alle temperature di 600°C, 630°C e 660°C, corrispondenti alla loro elevata formazione di ossidi;
- è stato inoltre osservato che entrambi i sali puri erano molto volatili a queste temperature, e per questo motivo si può supporre una corrispondenza tra l'elevata volatilità e la formazione di ossidi.



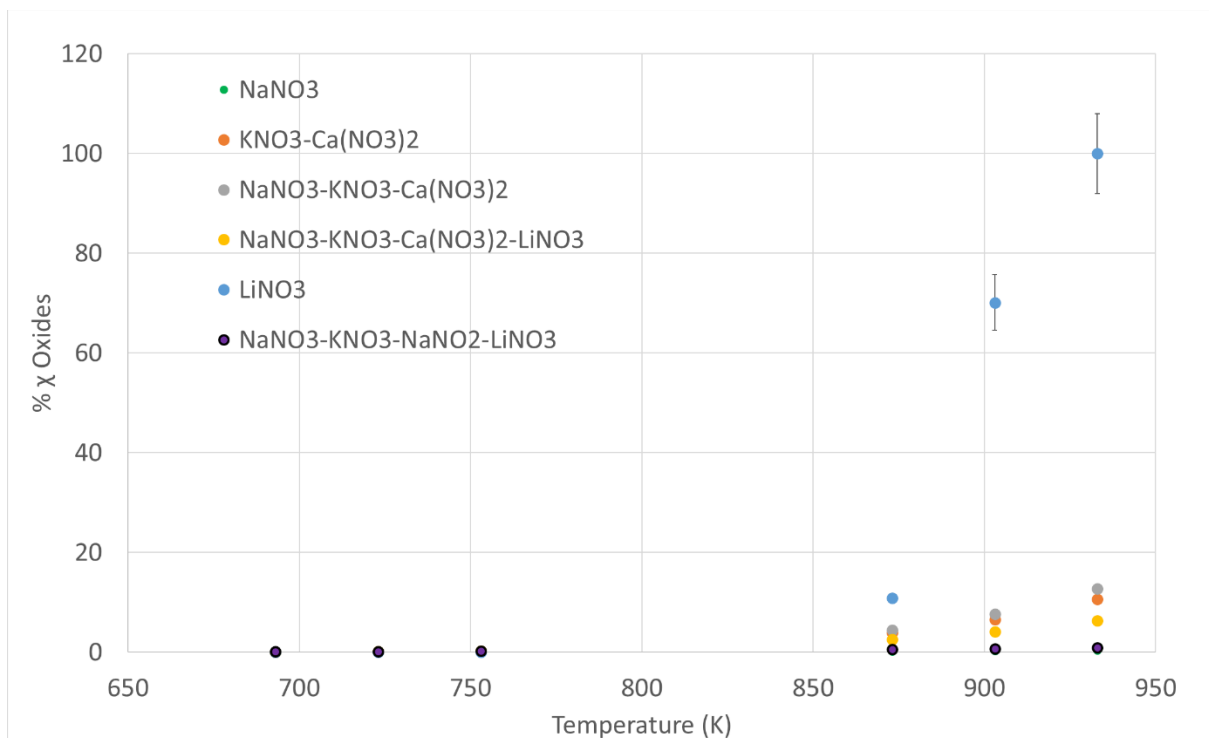


Figura 1 - Confronto dei valori in % χ tra tutti i sali analizzati, sia per gli ossidi che per i nitriti, a: 420°C, 450°C, 480°C, 600°C, 630°C e 660°C. I valori in % χ sono stati calcolati considerando un tempo t (tempo) = 48h.

In **Tabella 1** è riportato un confronto tra la miscela binaria $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (59/41 % in peso) e la miscela ternaria $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (15/43/42 % in peso).

Tabella 1 Confronto tra la miscela binaria $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (59/41 % in peso) e la miscela ternaria $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (15/43/42 % in peso)

| $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | | | | | $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | | | | |
|---|-------|----------|--------------|----------------|---|-------|----------|--------------|----------------|
| T (°C) | T (K) | k | χ (48h) | % χ (48h) | T | T (K) | k | χ (48h) | % χ (48h) |
| 420 | 693 | 1.23E-05 | 0.000589 | 0.06 | 420 | 693 | 1.08E-05 | 0.000517 | 0.05 |
| 450 | 723 | 2.86E-05 | 0.001373 | 0.14 | 450 | 723 | 2.65E-05 | 0.001271 | 0.13 |
| 480 | 753 | 6.24E-05 | 0.00299 | 0.30 | 480 | 753 | 6.07E-05 | 0.002908 | 0.29 |
| 600 | 873 | 0.0008 | 0.038829 | 4.43 | 600 | 873 | 0.000943 | 0.044253 | 3.88 |
| 630 | 903 | 0.0014 | 0.065593 | 7.71 | 630 | 903 | 0.001671 | 0.077062 | 6.56 |
| 660 | 933 | 0.0023 | 0.106195 | 12.80 | 660 | 933 | 0.002853 | 0.127988 | 10.62 |

Dalla **Tabella 1**, può essere dedotto che:

- NaNO_3 ha un effetto stabilizzante sulle miscele;
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ risulta essere fortemente destabilizzante, sebbene esso non sia stato studiato individualmente;
- Il nitrato di potassio è anche relativamente stabile poiché è nota l'elevata stabilità del Solar Salt (60/40 % in peso $\text{NaNO}_3 / \text{KNO}_3$) fino a 600°C[3].

Riassumendo, si può dedurre che non è possibile prevedere il comportamento relativo alla stabilità termica solamente in base al degrado dei singoli componenti. Questo perché ci sono contributi di gruppo, che influiscono attivamente sulla degradazione della miscela e sarebbero necessari più dati sperimentali per comprenderne l'intero meccanismo. Si può comunque affermare, rispetto ai singoli sali, che NaNO_3 e KNO_3 hanno un effetto stabilizzante, al contrario di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 e NaNO_2 .

4.3 Conclusioni riguardo il litio nitrato

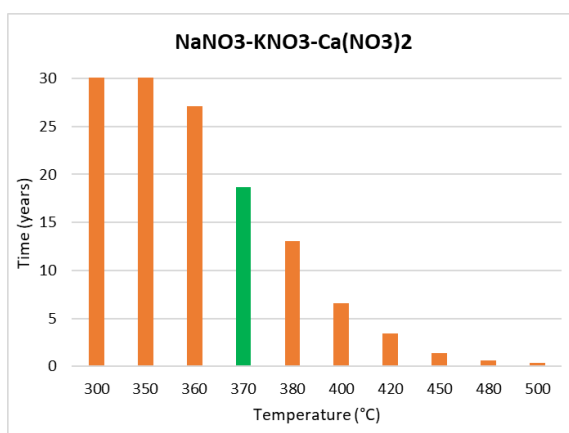
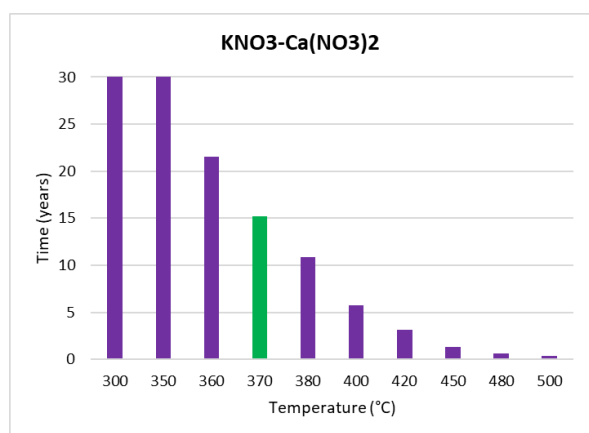
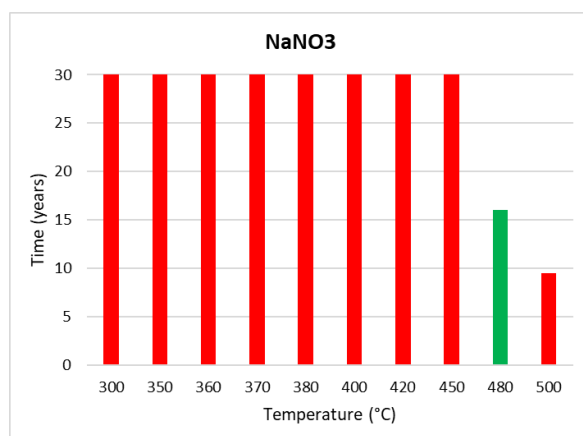
Per quanto riguarda lo studio del nitrato di litio, è stato possibile osservarne l'elevata instabilità alle temperature di 600°C, 620°C e 640°C. Una volta analizzati tutti i campioni riferiti a questo sale, i dati relativi alla formazione di nitriti e di ossidi sono stati elaborati con la legge cinetica del primo ordine.

È stato possibile osservare che il modello cinetico in questo caso non descriveva correttamente la degradazione del sale. Pertanto, esso non è stato considerato nei confronti con tutti gli altri sali nel capitolo successivo.

4.4 Applicazioni dei risultati a casi pratici

Prendendo come riferimento un CSP parabolico di medie dimensioni (50 MWe) che utilizzi i sali nitrati fusi come fluido termovettore (HTF) e come materiale di accumulo di calore (HSM), è possibile considerare una durata di vita media dei sali di 15 anni e assumere, per scopi di confronto, una percentuale massima ammissibile di ossidi del 5% in peso. Il modello cinetico ipotizzato può fornire informazioni sulla degradazione del sale a qualsiasi temperatura e in qualsiasi momento, ed è quindi possibile stimare dopo quanti anni ogni sale, che lavora a una determinata temperatura, raggiunge il 5% in peso di ossidi.

In **Figura 2** è possibile osservare, per ogni sale analizzato, a diverse temperature, quando si raggiunge una formazione di ossido del 5% in peso. Per ogni sale sono evidenziate in verde le barre degli istogrammi che superano la soglia dei 15 anni.



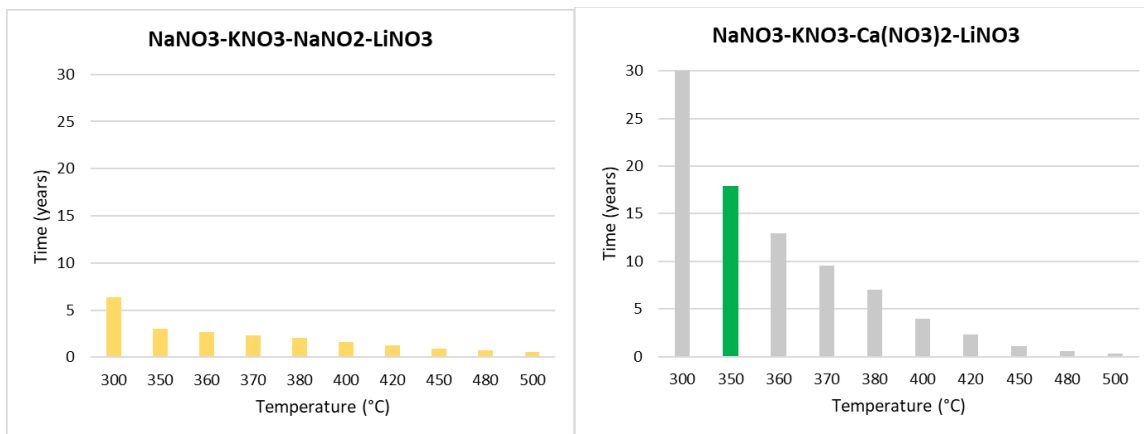


Figura 2 Confronto di tutti i sali fusi analizzati. I grafici mostrano dopo quanti anni, a diverse temperature, ogni sale raggiunge il 5% in peso della formazione di ossido.

Il nitrito di sodio è stato escluso dal confronto in quanto la sperimentazione non è stata completata, quindi non è stato possibile applicare il modello cinetico a questo sale. L'intervallo di temperatura utilizzato per effettuare il confronto è compreso tra 350 °C e 530 °C, e il limite superiore degli anni, sull'asse delle ordinate, è stato fissato a 25 anni.

Dai grafici ottenuti si deduce che la miscela ternaria, NaNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂ tende a raggiungere il 5% in peso di formazione di ossidi, superando la soglia dei 15 anni, a temperature più elevate rispetto alle altre miscele.

Ovviamente il 5% in peso corrisponde a diverse conversioni molari per ogni sale considerato. Quindi, per calcolare il valore di conversione effettivo viene utilizzata la seguente equazione:

$$\chi = \frac{\frac{0,05}{PM \text{ oxides}}}{\frac{0,05}{PM \text{ oxides}} + \frac{1}{PM \text{ Mixture salt}}} \quad \text{Eq. 38}$$

dove $PM \text{ oxides} = 16 \frac{g}{mol}$

Alcuni fattori devono però essere presi in considerazione:

- Il modello cinetico ipotizzato è del primo ordine, cioè abbastanza conservativo, dove si assume un'elevata velocità del meccanismo di degradazione. In un sistema CSP, considerare un valore medio di temperatura di esercizio, fra il massimo ed il minimo di utilizzo, è comunque più realistico[4].
- Per un sistema parabolico tipo "Archimede" CSP (Sistema solare termodinamico ad accumulo attivo-diretto, situato a Priolo Gargallo, SR[6]), dove il Solar Salt viene utilizzato sia come HTF che come HSM, l'intervallo di temperatura in cui opera il sale è 290°C - 550°C, con una media di 420°C, che può essere assunta con semplificazione per determinare la vita di una miscela.

A questa temperatura media di utilizzo, dai dati raccolti è possibile notare come il NaNO₃, componente del Solar Salt largamente utilizzato, raggiunga un 5% in peso di formazione di ossido dopo oltre 30 anni. Pertanto, il modello ipotizzato riflette i valori trovati in letteratura[3][4].

Inoltre, la miscela ternaria $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nota come Hitec XL®, che viene utilizzata nei sistemi CSP con un intervallo di temperatura di 240 °C-420 °C[4], e quindi con un valore medio di 320°C, è perfettamente utilizzabile a questa temperatura, come si può notare dalla **Figura 2**.

La miscela quaternaria con calcio, che ha il vantaggio di avere a basso punto di fusione, è consigliata per lavorare con un intervallo di temperature da 300 °C a 350 °C.

Al contrario, la miscela quaternaria con nitrito di sodio, non sembra trovare, secondo questo studio, applicazione negli impianti CSP perché il meccanismo di degradazione che porta alla formazione di ossidi è troppo elevato.

I dati riassunti nella **Figura 3** sono molto utili soprattutto per scopi comparativi, mentre sono necessari input più accurati per stimare la durata effettiva della vita delle miscele studiate.

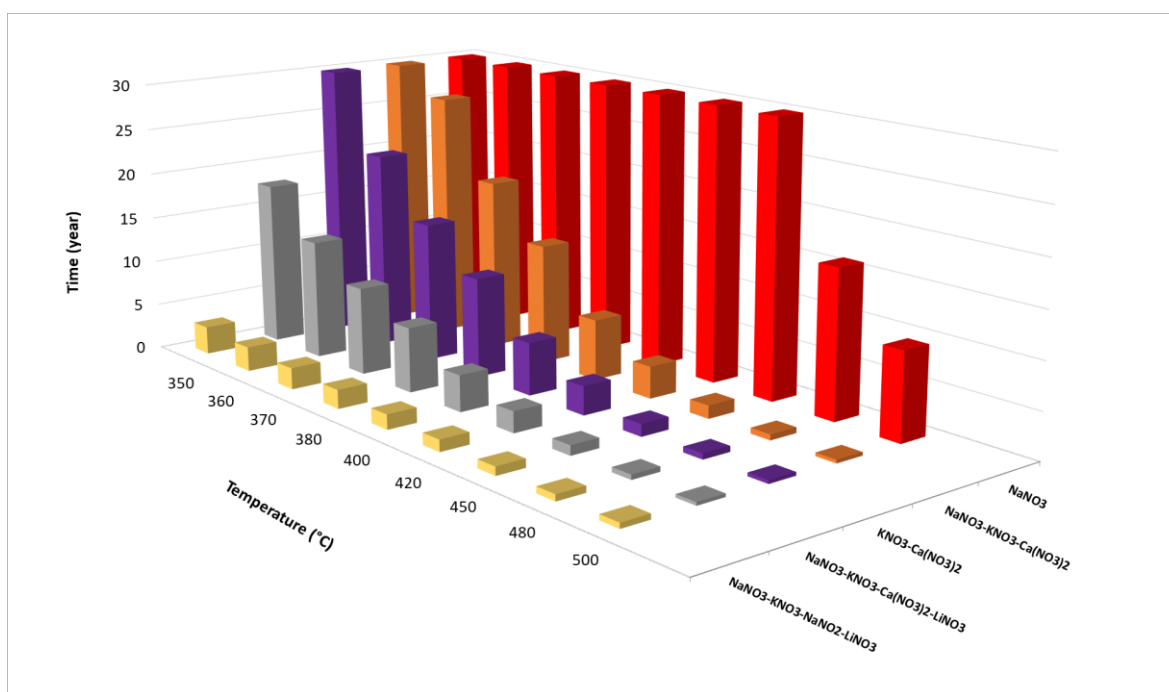


Figura 3- Confronto tra tutti i sali analizzati: il grafico mostra dopo quanti anni ogni sale raggiunge una degradazione per formazione di ossidi del 5% in peso.

5 Conclusioni

Lo scopo principale di questa linea di attività è stato quello di approfondire lo studio della stabilità dei sali fusi (composti da nitrati e nitriti) che sono di particolare interesse per applicazioni CSP di medie dimensioni. Grazie a un apposito setup sperimentale, predisposto e realizzato nei laboratori ENEA, è stato possibile testare il comportamento di ciascun sale sottoposto allo stress termochimico.

Nella letteratura scientifica sono attualmente disponibili pochissimi dati sulla stabilità chimica dei sali puri di nitriti e nitrati e loro miscele. È stata quindi condotta un'importante campagna sperimentale per stabilire un criterio sulla durata di vita di questi fluidi e ampliare la conoscenza di promettenti miscele bassofondenti, definendo la loro effettiva temperatura superiore di esercizio.

I dati sperimentali ottenuti sono stati interpretati assumendo una legge cinetica del primo ordine per descrivere i meccanismi di degradazione nel tempo ad ogni prova isoterma. Utilizzando questi modelli, è stato possibile stimare la vita delle diverse miscele studiate a varie temperature.

Inoltre, per ciascun sale, è stato osservato come la degradazione verificata (cioè la formazione di nitriti e ossidi) influenzasse la viscosità, i punti di fusione e di solidificazione.

I risultati ottenuti mostrano che per i sali in cui si formano più ossidi, ovvero NaNO_2 e LiNO_3 , la viscosità è notevolmente aumentata, mentre per gli altri sali è rimasta invariata.

Per quanto riguarda i punti di fusione e solidificazione, solo in NaNO_3 , LiNO_3 e NaNO_2 si riscontra un abbassamento dei punti di fusione (dovuto alla presenza di nitriti), mentre per tutti gli altri sali le misurazioni non erano accettabili e quindi non si possono trarre conclusioni.

I dati sperimentali confermano l'elevata stabilità del componente NaNO_3 del "Solar salt", già ampiamente utilizzato, e mostrano che la miscela ternaria, $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ (15/43/42 % peso), è stata quella che ha risposto meglio alla degradazione termica.

Un'altra importante conclusione che si può trarre da questi dati è il comportamento stabilizzante fornito dai cationi sodio e potassio, mentre nitrito di sodio, nitrato di calcio e nitrato di litio hanno l'effetto opposto se posti in miscele. Ciò indica che esistono "contributi di gruppo" che influiscono sulla velocità di degradazione della miscela, per cui non è possibile prevedere il comportamento relativo alla stabilità termica considerando solo il degrado dei singoli componenti. Saranno necessari ulteriori dati sperimentali per concentrarsi su questo approccio.

In futuro sarà sicuramente interessante continuare la raccolta di dati in questa direzione per una migliore comprensione della stabilità chimica relativa a questi fluidi termici di alto valore commerciale.

Bibliografia

1. Delise, T.; Tizzoni, A.C.; Ferrara, M.; Corsaro, N.; D'Ottavi, C.; Sau, S.; Licoccia, S. Thermophysical, environmental, and compatibility properties of nitrate and nitrite containing molten salts for medium temperature CSP applications: A critical review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 92–99, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.057.
2. Bonk, A.; Sau, S.; Uranga, N.; Hernaiz, M.; Bauer, T. Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *67*, 69–87, doi:10.1016/J.PECS.2018.02.002.
3. Sau, S.; Corsaro, N.; Crescenzi, T.; D'Ottavi, C.; D'Ottavi, C.; Liberatore, R.; Licoccia, S.; Russo, V.; Tarquini, P.; Tizzoni, A.C.; et al. Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids. *Appl. Energy* **2016**, *168*, 96–109, doi:10.1016/J.APENERGY.2016.01.066.
4. Delise, T.; Tizzoni, A.C.; Menale, C.; Telling, M.T.F.; Bubbico, R.; Crescenzi, T.; Corsaro, N.; Sau, S.; Licoccia, S. Technical and economic analysis of a CSP plant presenting a low freezing ternary mixture as storage and transfer fluid. *Appl. Energy* **2020**, *265*, 114676, doi:10.1016/j.apenergy.2020.114676.
5. Bradshaw, R.W.; Meeker, D.E. High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems. *Sol. Energy Mater.* **1990**, *21*, 51–60, doi:10.1016/0165-1633(90)90042-Y.
6. Tommaso Crescenzi, S.D.I. and A.F. *Energia, ambiente e innovazione*. 2017, pp. 54–59.
7. FTsalt - FACT Salt Phase Diagrams Available online: https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/ftsalt/ftsalt_figs.htm (accessed on Mar 20, 2022).
8. DIN51007 Thermal analysis - Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC).
9. S. Sau, E. Veca, N. Corsaro, A.T. *Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio. Confronto fra miscela binaria ed una ternaria contenente calcio - Report RdS/2013/019*; 2013;