



Ricerca di Sistema elettrico

Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio: caratterizzazione miscele ternarie e quaternarie

S. Sau, N. Corsaro, A. Tizzoni, C. Felici

NITRATI FUSI COME FLUIDO TERMOVETTORE INTERMEDIO: CARATTERIZZAZIONE MISCELE TERNARIE E QUATERNARIE

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

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo C: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e la riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 RIASSUNTO STATO ARTE MISCELA TERNARIA CON IL NITRATO DI CALCIO	7
2.2 STABILITÀ TERMICA E VISCOSITÀ VICINO AL PUNTO DI CONGELAMENTO DI UNA MISCELA TERNARIA CONTENENTE NITRATO DI CALCIO: STUDIO EFFETTI AGGIUNTA NITRATO DI LITIO	7
2.2.1 <i>Materiali e metodo preparativo</i>	7
2.2.2 <i>Strumentazione e metodi analitici</i>	7
2.2.3 <i>Risultati e discussione</i>	10
2.3 STIMA COSTO MISCELE TERNARIE E QUATERNARIE	21
3 CONCLUSIONI	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23

Sommario

I nitrati fusi (miscele di nitrati alcalini ed alcalino terrosi) possono essere vantaggiosamente utilizzati come fluido di trasporto termico intermedio fra una caldaia a biomasse e un fluido per un ciclo Rankine organico. Data il basso costo, il basso punto di inizio solidificazione e la relativa facile reperibilità una miscela ternaria già proposta dal Sandia N.L. [1] ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 42,2:15,3:42,5% in peso) si può ritenere parecchio promettente per questo scopo, sia per l'utilizzo come fluido di trasporto termico che di storage. Basandosi sui dati presenti nella letteratura scientifica, e verificati e completati in una precedente relazione nell'ambito di questa stessa attività, due punti sono sicuramente da chiarire meglio riguardo alle miscele contenenti nitrato di calcio: l'effettiva temperatura limite superiore di utilizzo e la viscosità vicino al punto di congelamento.

Un'apposita campagna sperimentale è stata effettuata per verificare questi punti, dai dati ottenuti risulta formazione evidente di ossido di calcio sopra i 420 °C, ed inoltre, la viscosità vicino al punto di inizio solidificazione si innalza fino a valori di varie centinaia di centipoise, e questo comportamento può sicuramente rendere problematico l'utilizzo di tale miscela come fluido termico di captazione da movimentare (HTF, Heat Thermal Fluid).

Mentre il limite dovuto all'instabilità termica sembra realisticamente non superabile, si può invece cercare di migliorare le caratteristiche riguardo la viscosità aggiungendo alla miscela ternaria un quarto componente: le uniche alternative realistiche sono nitrito di sodio e nitrato di litio (la diminuzione della quantità di nitrato di calcio, dovrebbe, secondo la letteratura [1], nella quale la composizione è riportata come di "eutettico", fare aumentare la temperatura di congelamento, senza evidentemente migliorarne la stabilità termica, così riducendo il range di temperatura utilizzabile nel power block).

L'aggiunta di uno di questi sali dovrebbe, in principio, migliorare i valori di viscosità vicino al punto di congelamento mantenendo (o migliorando) un basso punto di inizio solidificazione.

L'addizione di nitrito di sodio ad una soluzione di sali fusi contenenti nitrato di calcio risulta in una rapida ossidazione del nitrito a nitrato, dovuta presumibilmente alla grande instabilità in presenza di ossigeno del nitrito di calcio.

I risultati sulla viscosità e punto di inizio solidificazione dell'aggiunta di tre quantità diverse di nitrato di litio al ternario contenente Ca sono mostrati e discussi.

Per tutte le prove descritte, la miscela binaria comunemente denominata "solar salt" ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 60:40 in peso), largamente usata negli impianti solari a concentrazione come fluido di trasporto termico e (soprattutto) di storage, è stata usata come riferimento per confrontare i dati ottenuti.

Infine, sono stimati gli effetti sul costo dell'aggiunta di nitrato di litio alla miscela ternario.

Come conclusione si può affermare che la presenza di nitrato di calcio in una miscela di nitrati alcalini produce effetti negativi sulla soglia di stabilità termica, e produce un effetto negativo preponderante sull'aumento della viscosità per temperature inferiori a 160 °C; quest'ultimo può essere solo parzialmente compensato dall'aggiunta ad una miscela ternaria contenente calcio di litio nitrato.

La diminuzione del punto di congelamento aggiungendo nitrato di litio rappresenta comunque un risultato interessante per un' utilizzo delle miscele quaternarie risultanti come mezzi di storage (HSM, Heat Storage Material).

1 Introduzione

Nel corso del presente Accordo di Programma tra il Ministero per lo Sviluppo Economico e l'ENEA le attività di ricerca sono state indirizzate, tra l'altro, a sviluppare sistemi innovativi di produzione di energia elettrica/cogenerativi di piccola-media da biomasse lignocellulosiche, operanti ad un livello termico superiore ai sistemi ORC attualmente in uso, verificarne la fattibilità tecnica/economica ed la maggiore efficienza energetica. In particolare, è stata esaminata la possibilità dell'utilizzo di associare tali combustori a biomasse con sistemi di caldaie a sali fusi, già applicati in alcuni sistemi di nicchia dell'industria chimica e petrolchimica. Negli ultimi anni sono stati effettuati studi per investigare le possibilità di utilizzare questi fluidi inorganici come vettori energetici da caldaie a combustibile fossile, in associazione con sistemi di concentrazione solare ad alta temperatura per produzione di energia elettrica con cicli combinati. L'utilizzo di tali sistemi di cogenerazione, soprattutto in una fascia di potenza medio/bassa compatibile con la cogenerazione elettrica distribuita, rappresenta una novità rispetto alla situazione attuale del settore.

Un parametro indispensabile da definire riguardo questi impianti di cogenerazione accoppiati con un sistema di concentrazione di energia solare, e la scelta del fluido termico da utilizzare sia per trasportare il calore dal ricevitore solare al contenitore di storage (in inglese HTF "Heat Thermal Fluid") sia come materiale di accumulo termico (in inglese HSM "Heat Storage Material"), a calore sensibile nel nostro caso. In generale, lo stesso fluido può essere utilizzato come HTF e HSM, risparmiando così uno scambiatore di calore nel sistema, oppure i due fluidi possono essere due materiali diversi.

Scartando gli oli diatermici, i quali presentano vari vantaggi, incluso un largo utilizzo come HTF, ma che sono costosi, altamente inquinanti, pericolosi per la salute umana e notevolmente infiammabili, la selezione si è focalizzata su miscele di nitrati/nitriti di metalli alcalini o di calcio. Nel report precedente, sono state prese in considerazione possibili miscele di questo tipo, almeno in principio utilizzabili in caldaie a sali fusi ad alta temperatura (>450 °C) e con una temperatura di fusione più bassa rispetto alle miscele attualmente usate nei sistemi a concentrazione solare, in modo da poter ragionevolmente mantenere una adeguata efficienza termica della caldaia. Oltre al "solar salt", cioè la miscela di nitrati alcalini (NaNO₃/KNO₃ 60/40 in peso) più largamente utilizzata negli impianti solari, altre tre formulazioni sono state considerate come potenzialmente interessanti: una miscela ternaria contenente calcio nitrato (Ca(NO₃)₂/NaNO₃/KNO₃ 42,2/15,3/42,5% in peso), una con nitrito di sodio (prodotto commerciale denominato HITECH® salt, NaNO₃/KNO₃/NaNO₂ 7:53:40% in peso), ed una con nitrato di litio (NaNO₃/KNO₃/LiNO₃ 18/52/30 in percentuale in peso).

Tenendo presente sia i dati di letteratura che i risultati ottenuti nei laboratori ENEA durante le campagne sperimentali effettuati, si è potuti giungere alle seguenti conclusioni, già descritte nel precedente report:

- 1) Il "solar salt" presenta come problema l'aver un punto di inizio solidificazione relativamente troppo alto (circa 240 °C)
- 2) La miscela contenente litio presenta tutti i vantaggi del "solar salt" (le proprietà di corrosione ad alta temperatura sono da verificare ancora) e presenta un punto di congelamento sotto i 120 °C, ma è senz'altro molto costosa (da a 3,5 a 5 volte rispetto al solar salt)
- 3) Il fluido contenente nitrito è bassofondente, ma la stabilità termica in aria è limitata a circa 430 °C (circa 530 °C sotto azoto)
- 4) La miscela contenente nitrato di calcio si presenta come molto promettente: presenta un basso costo (minore anche dell'HITECH salt), alta reperibilità dei componenti, un basso punto di congelamento (circa 140 °C), e proprietà termofisiche, almeno lontano dal punto di congelamento, non molto diverse dal solar salt.

Riguardo il punto 4, due caratteristiche di questo materiale necessitano di ulteriori indagini sperimentali. La viscosità vicino al punto di congelamento, che tende all'ordine dei centipoises, rappresenta un evidente problema per l'utilizzo di tale ternario come HTF, ed anche riguardo ad eventuali di manutenzione di un'impianto solare. Inoltre, non c'è ancora uniformità riguardo i dati sulla stabilità termica di tale miscela, soprattutto le ditte produttrici di questo materiale riportano in genere limiti nella temperatura massima di utilizzo ben superiori ai (pochissimi) dati presenti nella letteratura scientifica.

Visto il grande interesse attualmente presente nella comunità tecnico-scientifica per il possibile impiego di questo fluido termico, si è deciso di dedicare il lavoro sperimentale ai due suddetti punti.

Si è quindi studiata la possibilità di migliorare la viscosità a basse temperature del materiale aggiungendo un quarto componente, cioè il nitrato di litio, e si è stimato l'effetto sul costo totale della miscela ottenuta.

Si è proposto un criterio plausibile per determinare la soglia di stabilità termica di questo ternario, ed è stata effettuata una campagna sperimentale per determinare tale valore.

In tutti i casi, il solar salt è stato usato come materiale di confronto.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Riassunto stato arte miscela ternaria con il nitrato di calcio

Nella scorsa relazione è stato incluso un riepilogo esaustivo sulle proprietà termofisiche sulle principali miscele di nitrati e/o nitriti utilizzate in impianti a concentrazione solare o proposte nella letteratura scientifica. La seguente tabella riassume le proprietà più salienti del ternario con il calcio, confrontato con il “solar salt”.

Tabella 1. Confronto di alcune proprietà termofisiche fra la miscela ternaria contenente nitrato di calcio ed il “solar salt”, considerando temperature di utilizzo riportate in letteratura

	“Solar salt” NaNO ₃ /KNO ₃ 60/40% in peso	Ca(NO ₃) ₂ /NaNO ₃ /KNO ₃ 42,2:15,3:42,5% in peso
Temperatura di inizio solidificazione (°C)	238	140[2]
Calore specifico (J/ K gr)	1,6 (238-600 °C) [3]	1,6-1,7 (140-505) [3]
Viscosità dinamica (cP)	4,5-1,6(238-600 °C) [3]	≈200 – 3,5 (140-505 °C) [3]
Densità (gr/ml)	1,95 – 1,7 (238-600 °C) [4]	na
Conducibilità termica (W / K m)	0,5 – 0,55 (320-550 °C) [5]	na

2.2 Stabilità termica e viscosità vicino al punto di congelamento di una miscela ternaria contenente nitrato di calcio: studio effetti aggiunta nitrato di litio

2.2.1 Materiali e metodo preparativo

Il nitrato di sodio NaNO₃ e il nitrato di calcio tetraidrato Ca(NO₃)₂ sono stati forniti dalla Sigma Aldrich (purezza 99%), mentre il nitrato di potassio KNO₃ da Fluka (purezza 99%). La miscela binaria è costituita da NaNO₃ - KNO₃ (60:40 % in peso rispettivamente corrispondente ad una concentrazione molare di 64:36% in moli) La miscela ternaria è costituita da NaNO₃ - KNO₃ - Ca(NO₃)₂ (15,3:42,5:42,2% in peso rispettivamente, corrispondente ad una concentrazione molare di 21:49:30% in moli). Entrambe le miscele di sali nitrati sono state preparate miscelando in opportune proporzioni i singoli componenti preventivamente essiccati in un forno ventilato a 110 °C per 48 ore. Approssimativamente 20 grammi di sali sono stati inseriti in una ampolla di vetro pyrex. Il sistema è stato riscaldato e i sali mescolati fino alla completa fusione della miscela (350-380 °C), e raffreddati velocemente a temperatura ambiente; questa temperatura garantisce anche la completa deidratazione del calcio nitrato tetraidrato. I campioni sono quindi conservati in essiccatore. L’omogeneità delle soluzioni così ottenute è stata verificata misurando la costanza nei valori dei punti di fusione di campioni prelevati casualmente dal bulk

2.2.2 Strumentazione e metodi analitici

Per la determinazione della 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 1, in cui per il fornetto contenente la zona per il campione ed il riferimento (crogiolo tappato vuoto), la temperatura è rilevata attraverso 28 termocoppie.



Figura 1. DSC - calorimetro differenziale a scansione e particolare del fornello contenente la zona per il campione ed il riferimento (crogiolo tappato vuoto)

La rampa utilizzata è stata di 5 o 10 K/min sia in riscaldamento che in raffreddamento, i campioni (circa 40 mg per il solar salt e circa 100 mg per la miscela ternaria) sono stati posizionati in crogioli di alluminio, con tappo e sigillabili, da 100 μ l. Aria cromatografica è usata come *purge gas* in maniera da assicurare un ambiente anidro.

Per le misure di viscosità dinamica è stato utilizzato un reometro AR 2000ex della TA, equipaggiato con una camera termostatica che consente di effettuare misure fino a 500 °C. L'apparecchio è mostrato nella Figura 2. Riguardo le misure di viscosità vicino ai punti di congelamento, considerando le variazioni di temperatura nella camera termostatica, si è utilizzato come punto a temperatura più bassa un valore di circa 10 °C più alto del punto di inizio solidificazione della miscela in esame, questo per preservare l'incolumità dello strumento di misura.

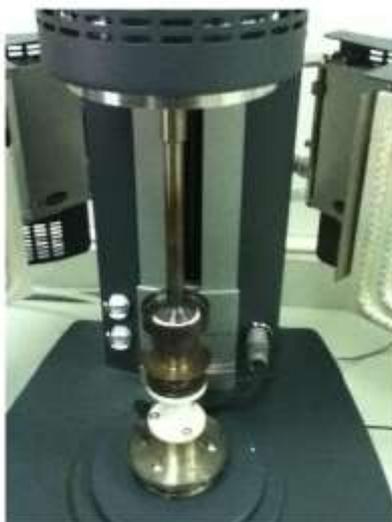


Figura 2. Reometro - Particolare dello statore (sotto) e del rotore (sopra) con, fra i due elementi, il campione

Per le misure di stabilità termica è stato utilizzato l'apparato sperimentale mostrato in Figura 3.



Figura 3. Sistema sperimentale per la misura della stabilità termica

Il sistema consiste nei seguenti componenti:

- Un sistema di riscaldamento a irraggiamento, contenente un contenitore in acciaio (SS 304) alto 30 cm circa e con diametro interno di circa 7 cm, all'interno del quale sono posizionate 3 termocoppie di tipo k, una posizionata a $\frac{1}{3}$ dell'altezza e le altre due all'incirca a $\frac{2}{3}$ dell'altezza, partendo dalla base. Sul fondo di tale contenitore è inserita una valvola in inconel, che consente, quando questa operazione un più rapido svuotamento del sale in esso contenuto. Circa 1Kg della miscela da analizzare è inserito, come polvere, dall'alto del contenitore, fuso e mescolato all'interno dello stesso. Ogni prova di stabilità è stata di circa 24 ore per ogni temperatura, periodicamente il liquido è stato campionato dalla parte superiore del reattore (previo mescolamento meccanico per omogeneizzare il fuso), raffreddato, disciolto in acqua deionizzata, ed analizzato come descritto di seguito. La parte superiore del contenitore rimane chiusa con un tappo di materiale coibentante.
- 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.

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

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).



Figura 5. Sistema di cromatografia ionica per la determinazione quantitativa di nitrati e nitriti

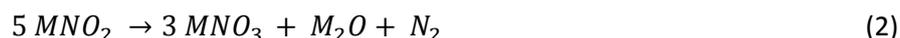
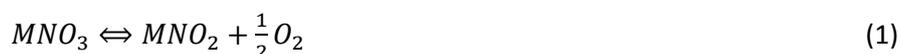
Il risultato di questa misurazione è riportato come gr di O^{2-} equivalenti sul peso totale, cioè, si considerano gli equivalenti di HCl consumati ad un viraggio (determinato dallo strumento come punto di flesso) che porta da pH basico ad acido, e si considerano gli equivalenti di base calcolati o come tutti provenienti da OH^- effettivamente presente in soluzione (per idratazione di O^{2-}) 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 O^{2-} equivalenti.

2.2.3 Risultati e discussione

2.2.3.1 Stabilità termica di una miscela ternaria contenente nitrato di calcio

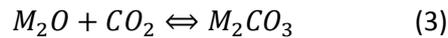
Per stabilire un criterio realistico per la stabilità termica bisogna considerare i prodotti che possono essere formati attraverso le possibili reazioni di degradazione dei nitrati.

Riguardo la stabilità termica dei nitrati alcalini (praticamente di sodio e potassio), vari lavori sono stati presentati nella letteratura scientifica [6]; il meccanismo di decomposizione si può schematizzare in questo modo:



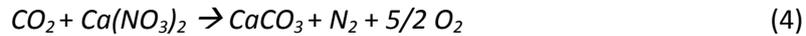
dove M rappresenta Na o K.

La reazione 1 avviene praticamente anche a basse temperature (≥ 400 °C), come ci si può aspettare la quantità di nitriti aumenta all'aumentare della temperatura, in ogni caso la formazione di questa specie chimica ha come unico effetto pratico l'abbassamento del punto di inizio liquefazione e solidificazione della miscela, le altre proprietà fisiche restano pressoché invariate, e la compatibilità con i materiali non è significativamente peggiorata [7]. Per cui, si può prendere come criterio di instabilità termica del solar salt lo svolgimento in maniera significativa della reazione 2. In questo caso infatti vengono a formarsi degli ossidi alcalini, che, oltre ad effetti avversi sulla corrosione, possono precipitare dalla soluzione o reagire con la CO_2 :

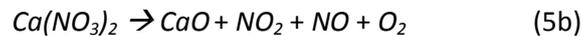
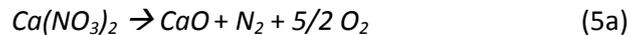


la cui solubilità nella soluzione è limitata a pochi percento in peso [2].

Quando il nitrato di calcio è presente in una miscela di sali fusi, oltre alla formazione di nitrito, in letteratura (Bradshaw et al. [2]) rilevano visivamente formazione di carbonato di calcio sopra i 400 °C, secondo un meccanismo di interazione con il diossido di carbonio presente nell'aria, descritto dalla reazione:



Dal lavoro di Bradshaw et al. [2], anche se il calcio carbonato è rilevato in soluzione come prodotto finale (precipitato) ed identificato mediante diffrazione ai raggi X (XRD), sembra probabile che la formazione di questa specie insolubile nel fuso sia dovuta alla carbonatazione di ossidi (ma anche perossidi e superossidi potrebbero potenzialmente formarsi e fare da precursori[2]) ottenuti attraverso un meccanismo di decomposizione del nitrato ad azoto od ossigeno o ad NOx:



L'ossido di calcio così formato può a sua volta reagire con l'anidride carbonica atmosferica e produrre carbonato come prodotto finale.

Si può invece presumibilmente escludere un meccanismo che coinvolge una prima formazione di nitrito di calcio stabile, che eventualmente decompone in ossido e gas (ossigeno ed azoto). Infatti, come verrà mostrato in seguito, il nitrito viene rapidamente ossidato dall'ossigeno dell'aria a nitrato di calcio anche a temperature relativamente basse.

Per studiare la stabilità termica della miscela ternaria contenente nitrato di calcio, quattro temperature sono state (con uno scarto di ± 10 °C) considerate: 375, 400, 425 e 450 °C, in ciascun caso le eventuali reazioni di decomposizione sono state seguite per circa 24 ore.

Nelle stesse condizioni è stata analizzata la miscela denominata "solar salt", sicuramente stabile a quelle temperature ed utilizzata come confronto.

In effetti, non avendo a disposizione un sistema di agitazione continuo per le miscele di nitrati a queste temperature, la temperatura nel reattore durante le reazioni non era mai omogenea; difatti, attraverso le termocoppie disposte a due diverse altezze (vedi paragrafo 2.2.2) è stato possibile rilevare un fenomeno di stratificazione del fuso: gli strati più freddi (e più densi) si trovano più in basso rispetto a quelli più caldi e meno densi. Si può comunque realisticamente ipotizzare che le reazioni di degradazione del sale avvengono nella fascia più calda della miscela, per cui la temperatura in questa zona (corrispondente, nel nostro caso, ad un'altezza di $\frac{3}{4}$ partendo dal fondo) viene presa come temperatura per la reazione.

Nelle Figure 6 e 7 è mostrato l'andamento delle temperature nel tempo per, rispettivamente, il "solar salt" ed il ternario. Si noti come le temperature temporaneamente si omogeneizzano ad un valore medio quando viene effettuato un mescolamento meccanico (con lo scopo di omogeneizzare il più possibile la composizione chimica nel fuso) prima di ciascun campionamento; "t1" indica la termocoppia posizionata più in basso e "t2" e t3" le due più in alto, approssimativamente entrambe alla stessa altezza.

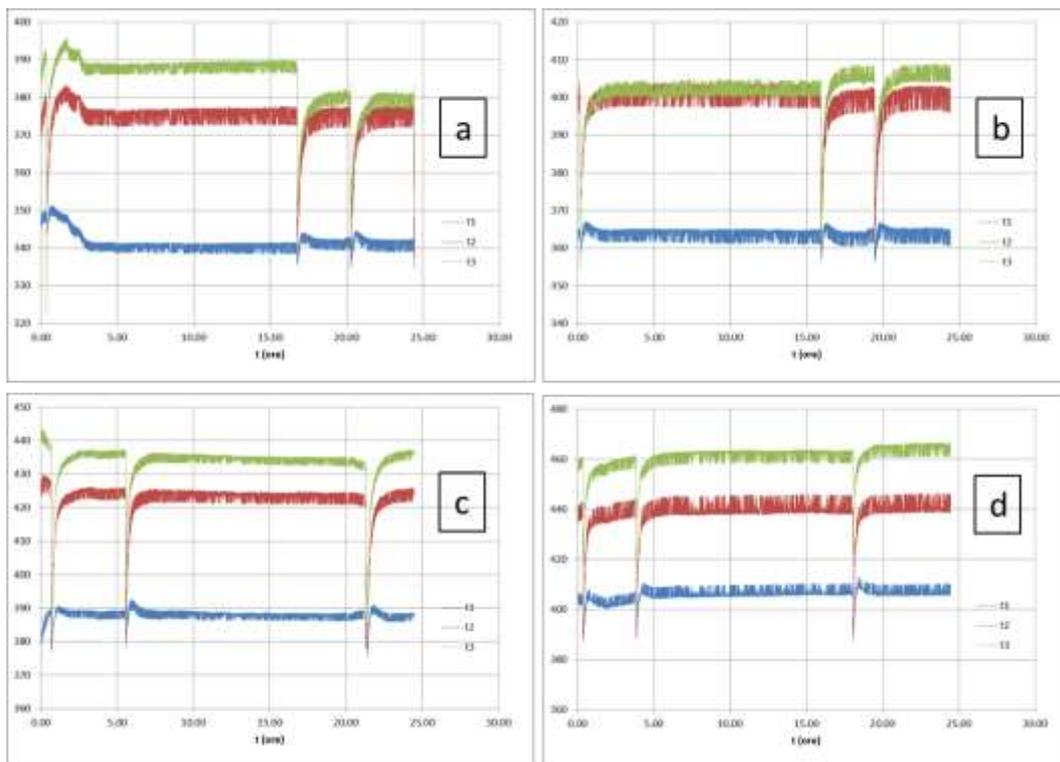


Figura 6. Temperature rilevate durante prove di stabilità termica per il solar salt. La temperatura di reazione è definita come la media fra t_2 e t_3 , accettando una tolleranza di ± 10 °C.
 a: 375 °C, b : 400 °C, c: 425 °C, d: 450 °C.

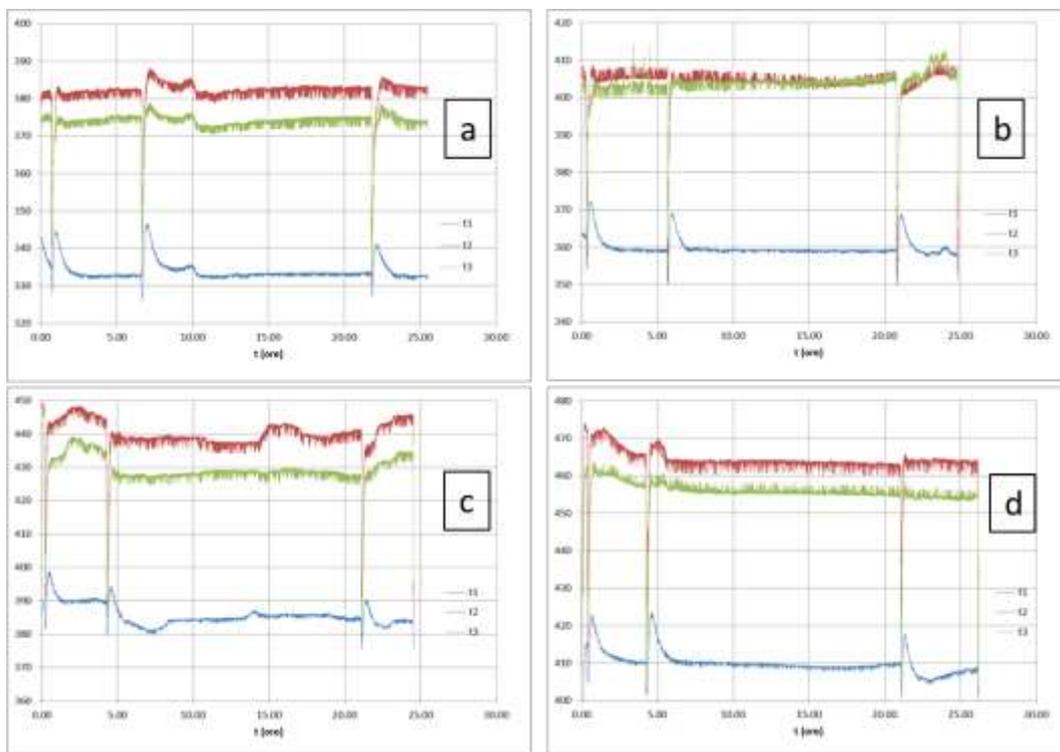


Figura 7. Temperature rilevate durante prove di stabilità termica per la miscela ternaria contenente calcio nitrato. La temperatura di reazione è definita come la media fra t_2 e t_3 , accettando una tolleranza di ± 10 °C.
 a: 375 °C, b : 400 °C, c: 425 °C, d: 450 °C

Riguardo la formazione di nitriti, sia per il binario che per il ternario, la percentuale rilevata è in ogni caso nell'ordine del limite di rilevabilità della strumento, per cui può essere considerata trascurabile ed in generale intorno allo 0,1-0,2 % in peso (espressa come gr di NO_2^- sulla massa totale in gr del fuso).

Più significativo è l'andamento della formazione di ossidi, nelle Figure 8 e 9 sono mostrate le percentuali in peso di ossido (esprese come gr di O^{2-} equivalenti (si veda 3.2.2) rispetto al peso totale in grammi del fuso) ottenute alle varie temperature e nel tempo per, rispettivamente, il "solar salt" e la miscela ternaria. Nei due grafici è stata mantenuta la stessa scala sulle ordinate per facilitare un confronto visivo.

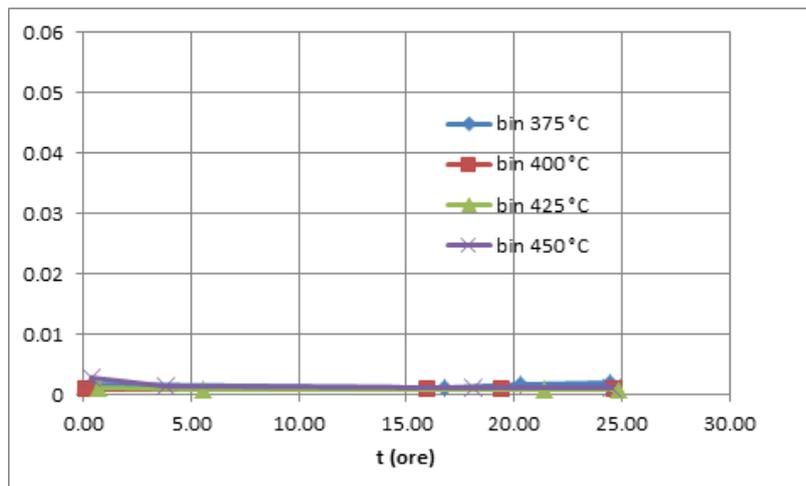


Figura 8. Andamento percentuale ossidi (espressa come gr di O^{2-} equivalenti rispetto al peso totale in grammi del fuso) nel tempo ed a quattro temperature per la miscela binaria "solar salt"

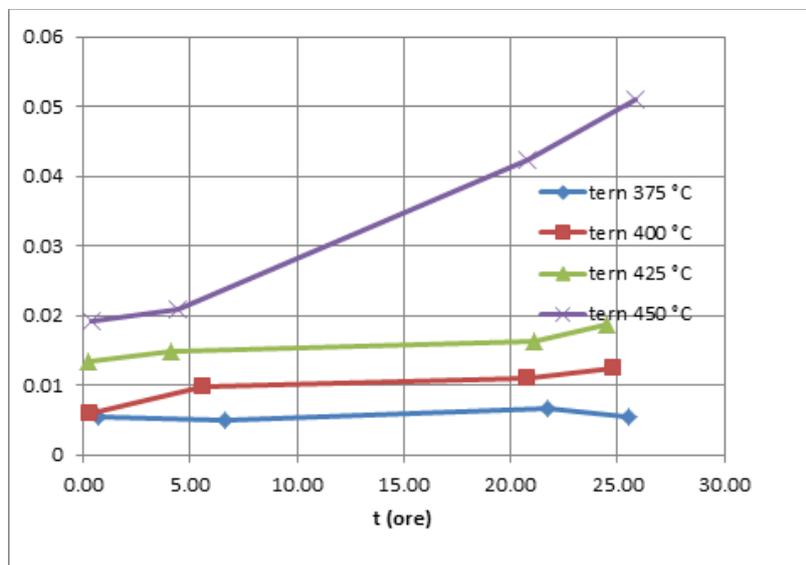


Figura 9. Andamento percentuale ossidi (espressa come gr di O^{2-} equivalenti rispetto al peso totale in grammi del fuso) nel tempo ed a quattro temperature per la miscela ternaria contenente nitrato di calcio.

Una certa presenza di ossidi basici è già rilevabile all'inizio in entrambi i casi, dovuta a d impurezze nei sali commerciali, qualsiasi aumento rilevato sarà invece dovuto a formazione di ossidi da degradazione di nitrati. Come già riportato precedentemente il limite di rivelabilità per questa misurazione è di circa 0,001 %, ed è del tutto evidente un innalzamento degli ossidi nel tempo a 450 °C per il ternario.

E' inoltre interessante notare, riguardo il ternario con il calcio, che la tecnica di misurazione utilizzata non consente di distinguere con precisione fra idrossidi e carbonati (che potrebbero formarsi attraverso 4 o anche dopo il prelievo del campione dal reattore per contatto fra ossidi ed aria); la presenza di un punto

netto di viraggio intorno a pH 7 indica comunque la sicura presenza di idrossidi (provenienti da idratazione di ossidi), per cui è certa la presenza nel fuso della reazione 5a o 5b; non si può escludere che una reazione diretta con la CO₂ possa avvenire (reazione 4), ma si può molto più probabilmente presumere che la formazione (e precipitazione) di un carbonato è un fenomeno ovviamente spontaneo, come anche osservato da Bradshaw et al. [2], che però avverrà con relativa lentezza dopo la formazione dell'ossido attraverso 5a o 5b.

Evidentemente, non essendo presenti ossidi a queste temperature quando il "solar salt" è analizzato, è l'ossido di calcio la specie rilevata per titolazione acido-base, e la reazione che produce questa specie chimica può essere la 5a o la 5b. E' infine interessante rilevare che per ottenere, nello stesso periodo di tempo, una quantità di ossidi nei nitrati alcalini (di sodio e potassio) costituenti il solar salt paragonabile a quella ottenuta dopo 24 ore circa per il ternario bisognerebbe arrivare a temperature intorno ai 625-650 °C [8,9].

2.2.3.2 Aggiunta nitrito di sodio ad una miscela ternaria contenente nitrato di calcio

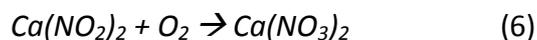
Un modo per migliorare il comportamento della miscela ternaria contenente calcio riguardo alla sua più alta viscosità soprattutto vicino al punto di congelamento potrebbe essere aggiungere nitrito di sodio. L'aggiunta di questo sale non dovrebbe di principio pregiudicare (ma anzi migliorare) il basso valore del punto di inizio solidificazione del ternario e, presumibilmente, favorire una diminuzione della viscosità dinamica, visti i bassi valori di questo parametro, anche vicino al punto di congelamento, riportati per la miscela Hitech, contenente nitrati di sodio e potassio e sodio nitrito [5,7] (si veda anche report precedente).

Per questi motivi si è preparata dove alla formulazione del ternario con il calcio si è aggiunto nitrito di sodio fino ad ottenere una percentuale in peso finale di quest'ultimo pari al 15%.

Per verificare la stabilità dei nitriti in presenza del catione Ca⁺⁺ nel fuso, si è utilizzato lo stesso sistema sperimentale impiegato per le prove di stabilità termica descritte in 2.2.3.1.

Un chilogrammo circa di miscela ternaria addizionata con sodio nitrito al 10% in peso è stata portata inizialmente a 375 °C (±10 °C), già al primo campionamento, effettuato circa 8 minuti dopo il raggiungimento della temperatura descritta, si rilevava un crollo nella percentuale di nitriti che erano passati dal 10% circa nominale a circa lo 0,1% (percentuali in peso), cioè nel limite di rilevabilità del metodo, una quantità corrispondente a quella di equilibrio per miscele di calcio, sodio e potassio nitrato a quella temperatura. Come aspettato, la quantità di nitriti si manteneva costante nelle ore successive.

Evidentemente, contrariamente a quanto avviene con i nitriti di metalli alcalini, il nitrito di calcio è instabile all'aria e viene ossidato molto rapidamente a nitrato.



Per cui, nonostante il teorico vantaggio di un additivo per l'abbassamento delle viscosità dinamiche più economico del nitrato di litio, questa soluzione non può evidentemente essere praticamente utilizzata.

2.2.3.3 Viscosità vicino al punto di congelamento di una miscela ternaria contenente nitrato di calcio: effetto dell'aggiunta di nitrato di litio

Come precedentemente discusso, le proprietà riguardo la viscosità dinamica vicino al punto di congelamento del ternario contenente nitrato di calcio possono potenzialmente essere migliorate addizionando nitrato di litio. Chiaramente, visto l'alto costo di questo componente, l'aggiunta dovrà essere limitata entro una certa soglia, altrimenti sarebbe direttamente più conveniente utilizzare la miscela (riportata come eutettico [5]) contenente nitrati di Na, K ed Li (e non di Ca). Una stima di massima dell'effetto sul costo del fluido termico determinato dall'aggiunta di LiNO₃ sarà oggetto di un prossimo paragrafo.

Riguardo la stabilità termica sia dalla letteratura [5] , sia da prove effettuate nei laboratori ENEA nell'ambito di vari progetti europei [3], la miscela contenente nitrati di sodio, potassio e litio presenta praticamente lo stesso limite superiore di temperatura (relativo, come discusso nel paragrafo 2.2.3.1, al punto di on-set per la formazione di ossidi) del solar salt (circa 600 °C) per cui, si può realisticamente ritenere che sia la presenza di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nel fuso (reazioni 5a, 5b, vedi sempre 2.2.3.1) a determinare un più basso limite di stabilità termica, e sembra pleonastico ripetere anche per le miscele quaternarie la stessa campagna sperimentale effettuata per il ternario, come descritta in 2.2.3.1 , visto che tali composti presumibilmente presenteranno, almeno approssimativamente, lo stesso limite superiore di temperatura del ternario con il calcio (circa 425 °C).

Secondo quanto fin qui descritto, quattro miscele sono state considerate per le misure di viscosità: il ternario con il calcio, da qui in poi indicato come Q0, e tre miscele quaternarie, addizionate con nitrato di litio, in modo da ottenere, rispettivamente, una percentuale finale di LiNO_3 di 9, 17, 23% (in peso), e lasciando invariate le percentuali relative dei nitrati di Ca/K/Na. I quaternari verranno da qui in poi indicati come Q9, Q17, Q23.

Preliminarmente, è necessario verificare i punti di inizio congelamento (liquidus point) delle miscele in questione. La Figura 10 mostra il risultato ottenuto per la miscela Q0.

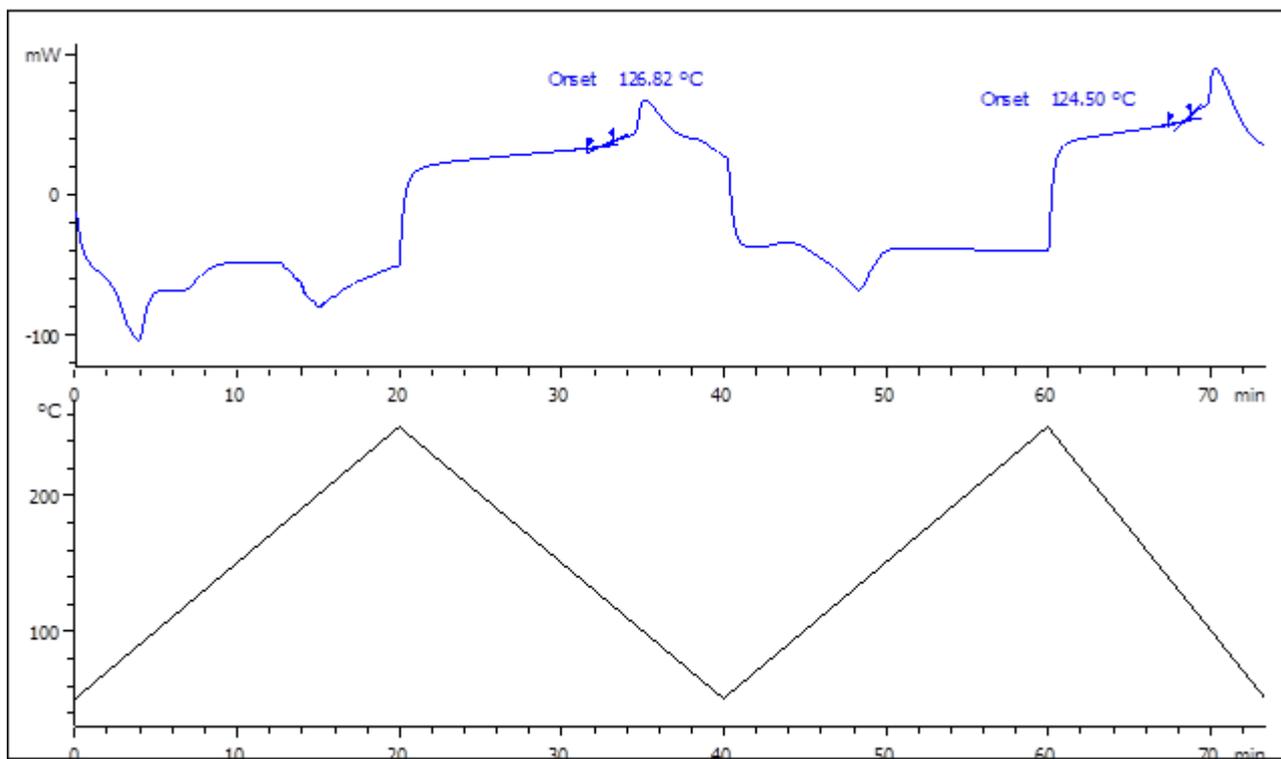


Figura 10. Punto di inizio congelamento, ribattuto due volte per la miscela Q0. Nella parte sotto, le rampe di temperatura usate per il riscaldamento ed il raffreddamento

E' stato necessario ripetere due volte il ciclo di riscaldamento/raffreddamento per assicurarsi che l'acqua assorbita da queste miscele, che presentano un comportamento significativamente igroscopico se esposte all'aria, venisse completamente rimossa. Il valore ottenuto, circa 125 °C, è inferiore a quello riportato in letteratura [5], forse perché il processo di solidificazione è relativamente lento. Conservativamente, un valore di 150 °C è stato considerato come limite inferiore per le prove di viscosità.

Riguardo le miscele quaternarie, esse presentano un basso calore latente di solidificazione, anche poco rilevabile vista la presumibile lentezza del processo di cambiamento di fase, ed è quindi difficile una precisa identificazione del punto di inizio congelamento per via calorimetrica, per questo motivi i valori riportati sono da considerarsi come approssimati (comunque congruenti con quanto riportato nella letteratura

scientifico [5]) ma, in ogni caso, sono stati utilizzati per determinare le temperature minime alle quali effettuare le prove di viscosità.

La Tabella 2 riporta i punti di inizio solidificazione per la miscela ternaria e le tre quaternarie, e la rispettiva temperatura più bassa considerata per le prove di viscosità.

Tabella 2. Punto di inizio congelamento stimato e temperatura minima utilizzata per le prove di viscosità dinamica per la miscela ternaria e le tre quaternarie

Miscela	T liquidus (°C)	Minima T (°C) per viscosità
Q0	125	150
Q9	120	135
Q17	111	120
Q23	77	110

Prima di descrivere i risultati delle prove di viscosità e anche interessante notare che non si aspettano variazioni significative, riguardo le miscele quaternarie ottenute, rispetto alla capacità ed alla densità, infatti, come riportato dalla letteratura scientifica [5], l'andamento della densità con la temperatura è simile confrontando il ternario con il litio e miscele quaternarie con nitrati di litio e calcio (si veda anche il report precedente) e, in entrambi i casi, la capacità termica è pressoché costante a circa 1.6 J/K gr, per cui si può concludere che il calore stoccato per unità volumetrica si può considerare costante nei quattro casi qui studiati.

Considerando ora le prove di viscosità dinamica, il binario è anche qui usato come fluido di riferimento. La Figura 11 riporta i valori misurati rispetto alla temperatura, i quali sono a loro volta confrontati con i dati provenienti dalla letteratura scientifica più recente [5].

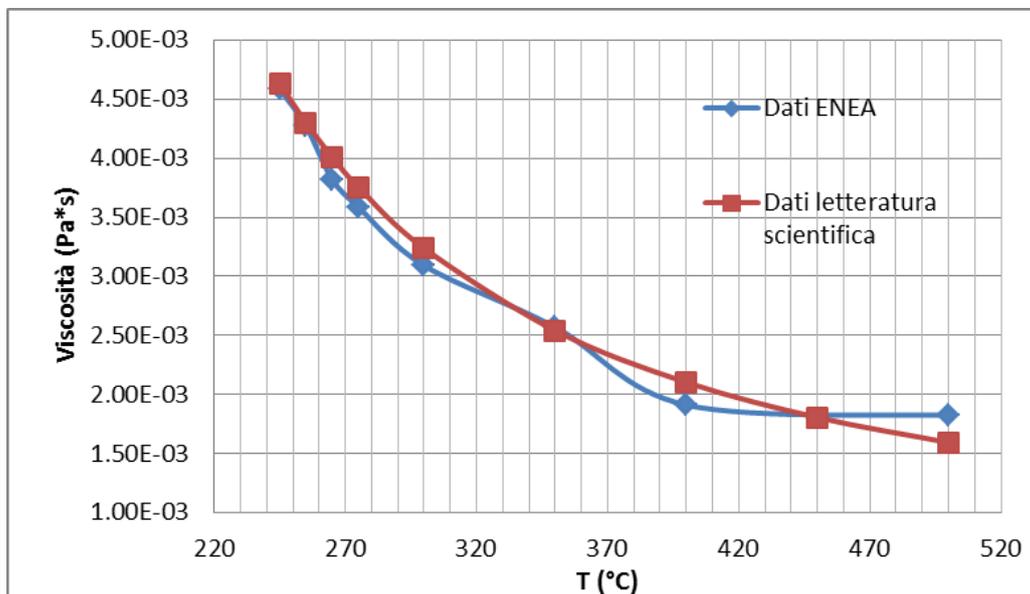


Figura 11. Viscosità dinamica solar salt: confronto fra dati sperimentali ottenuti e quelli riportati da Siegel et al. [5]

Prendendo i dati di letteratura come fossero uno standard esterno, è evidente l'accuratezza del metodo sperimentale, specialmente vicino al punto di congelamento del solar salt (≈ 232 °C).

Riguardo le miscele contenenti nitrato di calcio e litio, visti i risultati sulla stabilità termica riportati in 2.2.3.1, si è lavorato ad una temperatura massima di 400 °C, questo per evitare ogni eventuale produzione di ossido di calcio. E' stato inizialmente necessario verificare se il fluido segue un comportamento di tipo

newtoniano, cioè, se il valore di viscosità a temperatura costante non dipende dalla velocità di scorrimento del fluido (per la dimostrazione del comportamento newtoniano del solar salt, si veda il report precedente). La Figura 12 riporta l'andamento della viscosità rispetto allo shear rate (proporzionale alla velocità angolare di scorrimento se lo spessore del liquido rimane costante, si veda il report precedente per una precisa definizione fisica) per le quattro miscele ternaria/quaternarie.

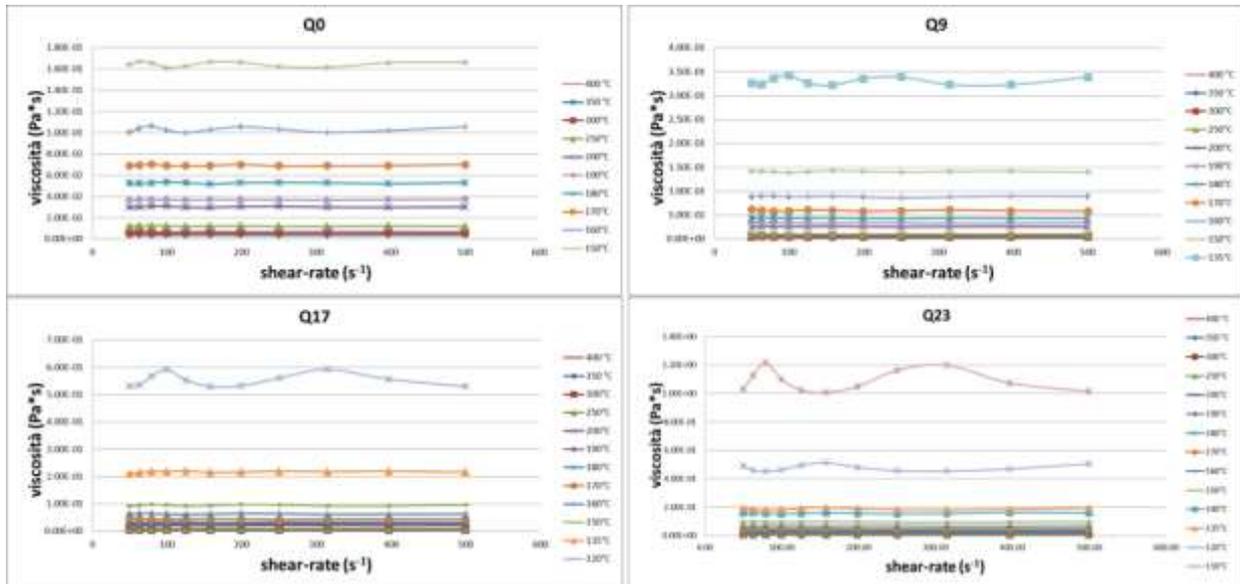


Figura 12. Viscosità dinamica rispetto allo shear rate per: Q0, Q9, Q17, Q23

Anche considerando una discreta precisione e riproducibilità dei dati, è evidente un andamento newtoniano per le quattro miscele considerate.

Le Figure 13-16 mostrano l'andamento della viscosità rispetto alla temperatura per il ternario ed i quaternari, la Figura 17 riporta un confronto fra le quattro miscele in uno stesso grafico.

Infine, nella Figura 18 è riportato un ingrandimento del confronto a temperature maggiori di 200 °C, ed in Figura 19 un raffronto vicino ai punti di congelamento ($T \leq 200 \text{ °C}$).

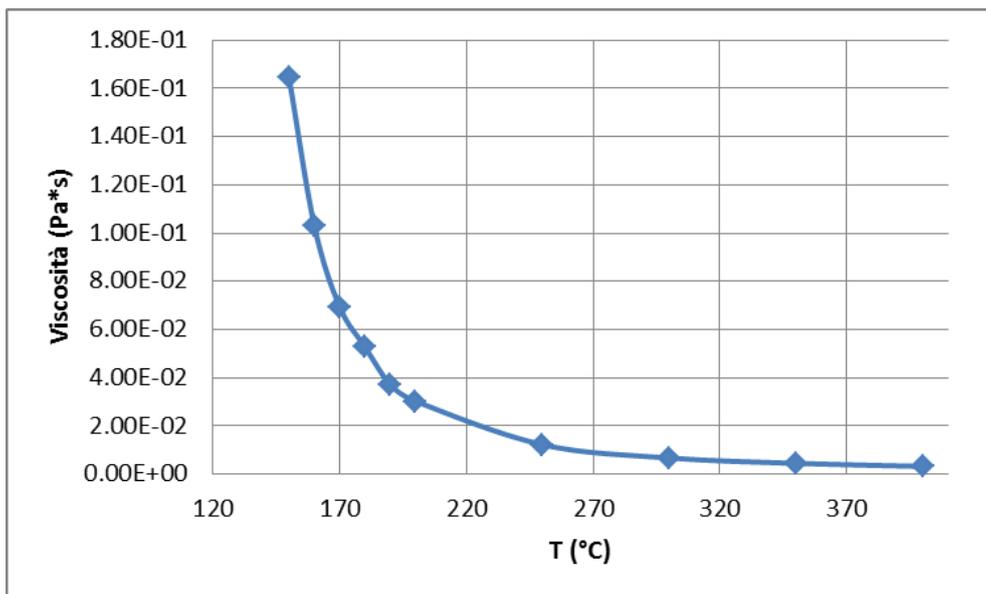


Figura 13. Viscosità dinamica rispetto alla temperatura per la miscela Q0

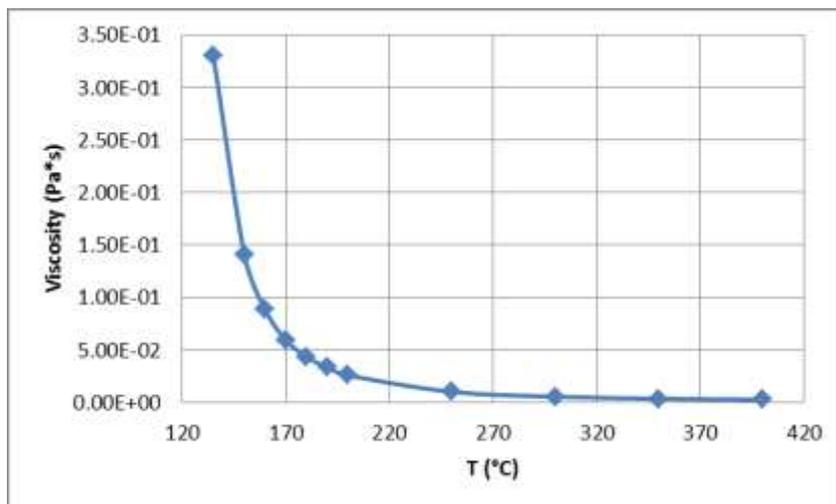


Figura 14. Viscosità dinamica rispetto alla temperatura per la miscela Q9

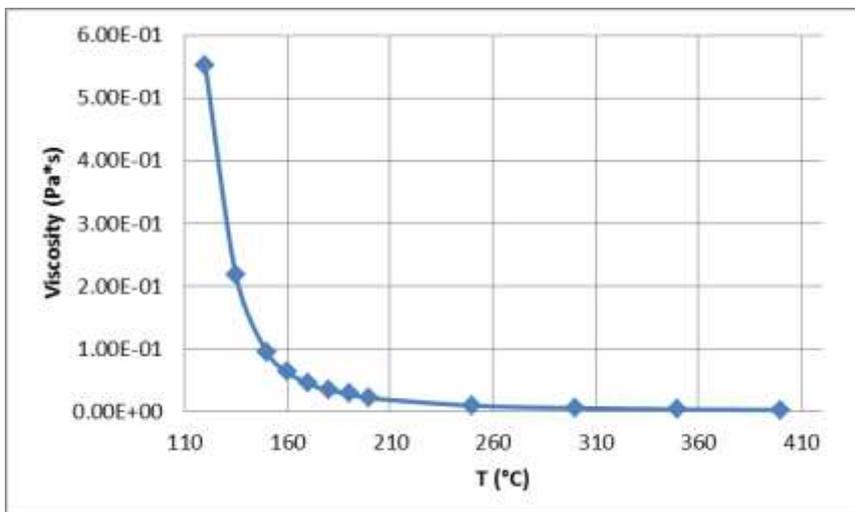


Figura 15. Viscosità dinamica rispetto alla temperatura per la miscela Q17

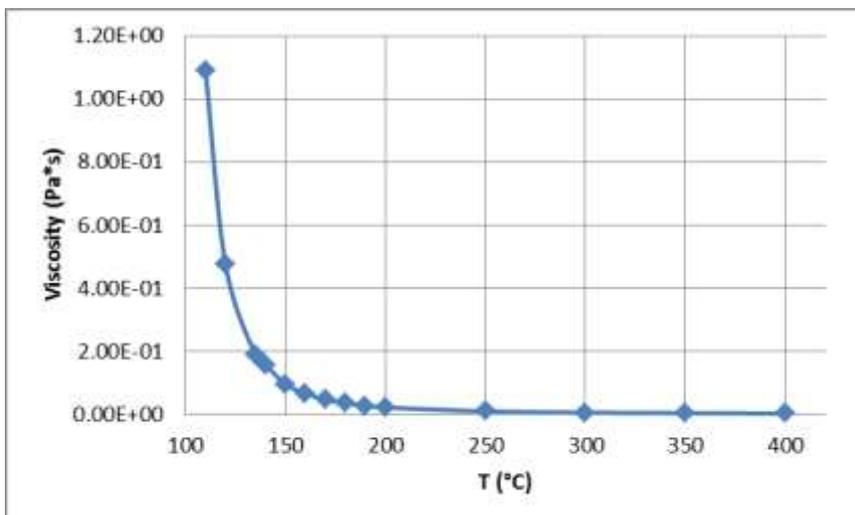


Figura 16. Viscosità dinamica rispetto alla temperatura per la miscela Q23

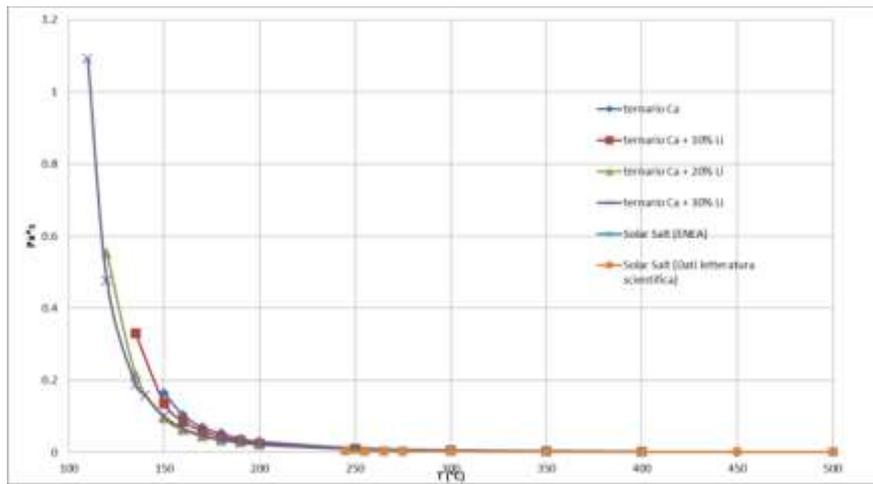


Figura 17. Viscosità dinamica rispetto alla temperatura, confronto fra: solar salt (ENEA e letteratura [5]), Q0, Q9, Q17, Q23

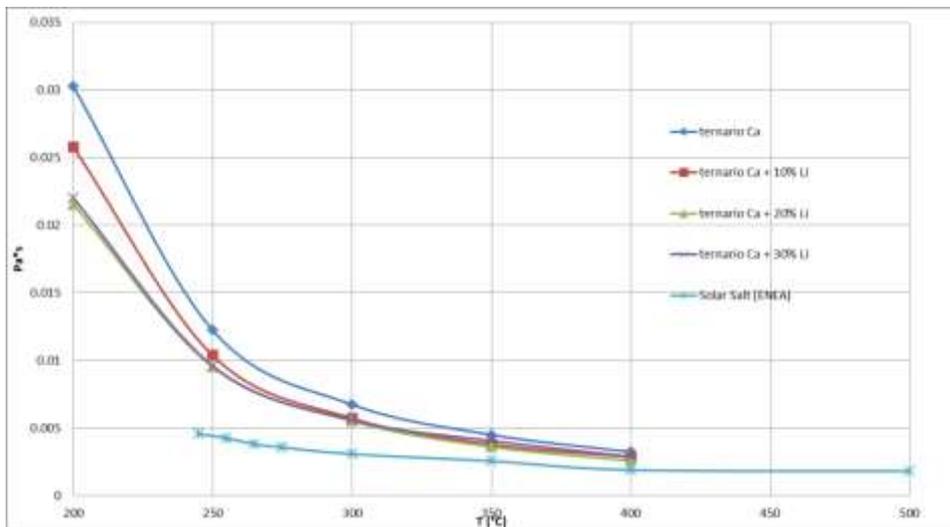


Figura 18. Viscosità dinamica rispetto alla temperatura, confronto fra: solar salt, Q0, Q9, Q17, Q23, ingrandimento per temperature maggiori di 200 °C

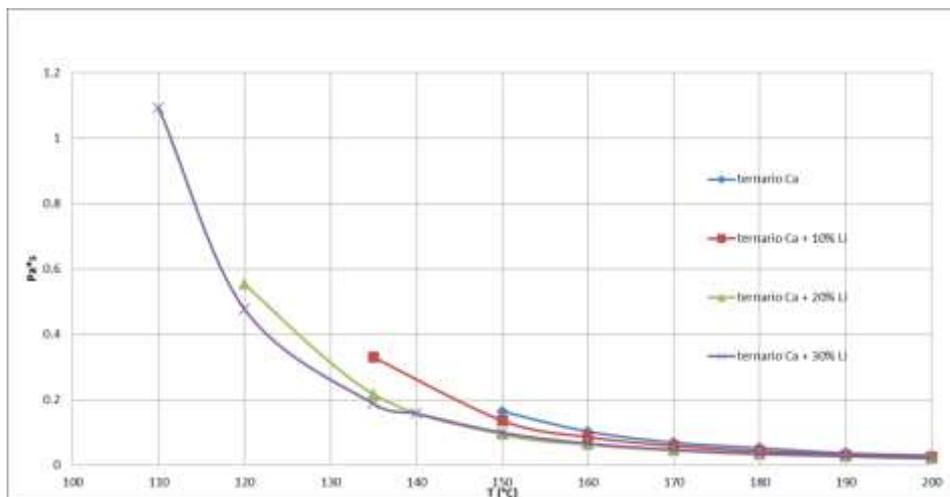


Figura 19. Viscosità dinamica rispetto alla temperatura, confronto fra: Q0, Q9, Q17, Q23, ingrandimento per temperature minori di 200 °C e tendenti ai rispettivi punti di congelamento

I risultati ottenuti possono essere descritti e riassunti come segue:

- L'effetto dell'aggiunta di nitrato di litio al ternario con il calcio produce un abbassamento nei valori di viscosità che sono tanto più evidenti quanto la temperatura è più bassa. In ogni caso i valori misurati risultano sempre maggiori (a tutte le temperature) rispetto a quelli del solar salt.
- Anche aggiungendo nitrato di litio, la viscosità dinamica per temperature inferiori a circa 160 °C risulta sempre elevata e nell'ordine di almeno un centinaio di cP.
- Nel passaggio da Q17 a Q23 l'unico effetto sulla viscosità si nota a temperature inferiori a 135 °C, e non sembra comunque particolarmente significativo.

In generale, l'effetto più evidentemente positivo dell'aggiunta di nitrato di litio è un certo abbassamento nel punto di congelamento, comunque, il pompaggio di anche la più basso fondente miscela quaternaria a temperature inferiori a circa 160 °C pone il problema di dover lavorare con un fluido che presenta una viscosità relativamente alta, specialmente se comparata a quella, sempre nello stesso range di temperature, mostrata da miscele addizionate di nitrito di sodio [5,7] o soltanto nitrato di litio [5].

Si può concludere affermando che i risultati di questa campagna sperimentale sono lontani da quelli sperati all'inizio, visto l'evidente preponderante influenza della presenza di nitrato di calcio sulla viscosità delle miscele.

2.3 Stima costo miscele ternarie e quaternarie

Per avere un quadro più chiaro sui vantaggi e svantaggi presentati dalle miscele oggetto dello studio di questo e del precedente report, riportiamo infima una stima di massima sui costi basate su valutazioni attuali realistiche.

La Figura 20 riporta il costo relativo stimato di varie miscele, prendendo come riferimento unitario quello dell'olio diatermico.

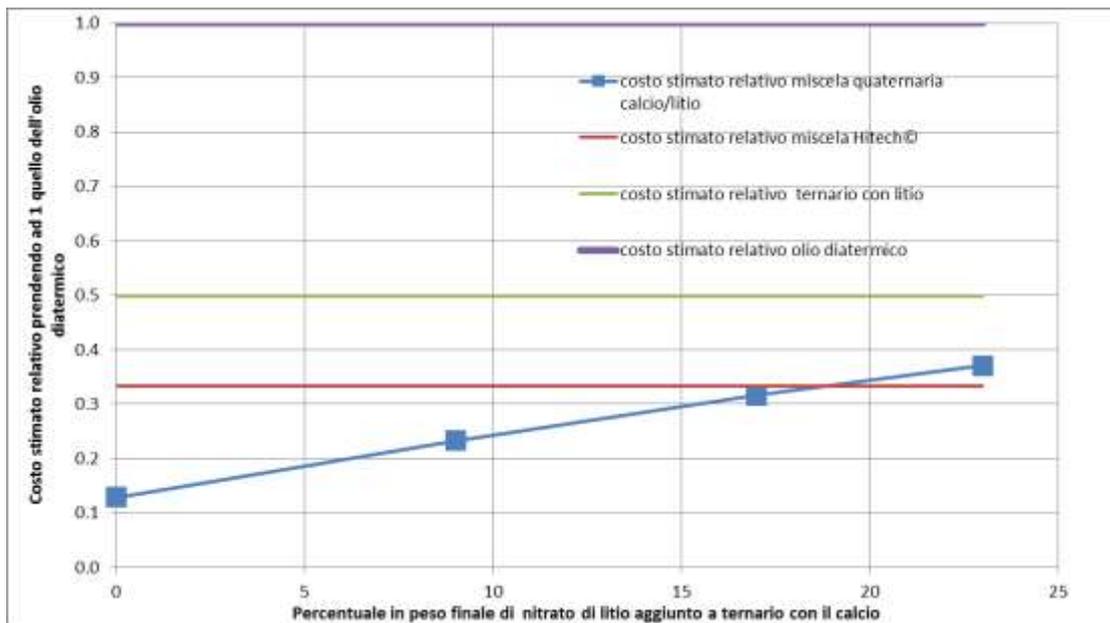


Figura 20. Costo relativo stimato, prendendo ad 1 il costo dell'olio diatermico, per varie miscele ternarie e quaternarie. Hitech® è il nome commerciale del ternario contenente nitrato di sodio descritto in precedenza

Si può notare che il ternario con il calcio è presumibilmente il materiale meno costoso, l'aggiunta di litio nitrato rende il costo della miscela più o meno comparabile a quello dell'"Hitech® salt", ma quest'ultimo presenta caratteristiche nettamente migliori rispetto alla viscosità rispetto al punto di congelamento ed una stabilità termica praticamente comparabile.

Tutto considerato, i vantaggi di utilizzare come HTF un quaternario con nitrati di litio e di calcio invece della miscela ternaria contenente nitrato di sodio appaiono come minimo dubbi.

Sicuramente più interessante appare l'ipotesi di utilizzare miscele quaternarie per lo storage come HSM, visto il minor costo ed il notevole abbassamento dei punti di inizio solidificazione.

3 Conclusioni

Lo scopo delle campagna sperimentale descritta in questo report era quello di completare le informazioni relative all'utilizzo di miscele ternarie e quaternarie di nitrati e nitriti, potenzialmente adatte per essere utilizzate come HTF e/o HSM come fluido termico intermedio per impianti ORC, dove i nitrati di sodio e potassio sono sempre presenti e, a seconda del caso, vengono addizionate quantità di litio nitrato, calcio nitrato (o entrambi) o sodio nitrito, in maniera da ottenere miscele finali che siano le più bassofondenti possibili.

Date le temperature massime e minime generalmente presenti per i fluidi organici comunemente utilizzati per i cicli OCR (per esempio: ciclopentano, pentano, toluene) i sali fusi utilizzati dovrebbero presentare un punto di congelamento il più basso possibile e, come limite superiore di stabilità termica, 400 °C dovrebbero essere sufficienti.

Riguardo al punto di inizio solidificazione, si va da un valore di 130/140 °C per i ternari contenenti nitrito di sodio o nitrato calcio, ai circa 120 °C per il ternario con nitrato di litio fino ad ottenere temperature di congelamento per quaternari contenenti nitrati di calcio e di litio anche inferiori ai 100 °C; è interessante notare che per queste ultime miscele si può stimare un costo non superiore a quello del ternario con il nitrito di sodio.

Riguardo il limite superiore di stabilità termica, c'era incertezza nella letteratura scientifica riguardo le miscele contenenti calcio nitrato; dai risultati riportati in questa relazione si può concludere che 400/425 °C (sotto 1 bar di aria) rappresentano un limite superiore di temperatura conservativo e ragionevole. Gli altri ternari utilizzabili (con litio nitrato o sodio nitrito) sono stabili fino da 430 °C circa in su, a seconda dell'additivante e del tipo di gas con il quale sono a contatto.

La viscosità di miscele contenenti calcio nitrato presentano il problema di una viscosità dinamica che sotto i 160 °C risulta di un ordine di grandezza circa maggiore rispetto ai ternari dove $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ non è presente, comunque, il relativo basso costo ed il fatto che le altre proprietà chimico/fisiche sono comparabili (o anche migliori considerando il punto di congelamento) a quelle delle altre miscele di nitrati/nitriti, rende l'utilizzo di questi fluidi potenzialmente molto interessante, specialmente come sistemi di storage termico a calore sensibile.

Come ulteriori attività future su questo argomento, almeno due punti sarebbero ancora da investigare meglio:

- E' molto interessante verificare la compatibilità di queste miscele ternarie/quaternarie con materiali di costruzione relativamente economici come i carbon steel. La possibilità di utilizzare leghe meno costose rispetto agli acciai inox, impiegati negli impianti CSP che lavorano, utilizzando il solar salt, a temperature fino a 550 °C [1], è sicuramente un aspetto importante da studiare. A questo scopo si potrebbero effettuare delle prove di corrosione in statico ad una temperatura di 400 °C e di una durata di almeno 1000 ore.
- In caso di un'accidentale contatto, dovuto a perdite nelle linee, ma un fluido di lavoro ORC ed una miscela di nitrati/nitriti, è ovviamente aspettabile una rapida distruzione della sostanza organica viste le notevoli proprietà ossidanti dei nitrati. Sarebbe comunque interessante studiare la temperatura di onset per la reazione e la natura dei gas prodotti, per esempio dalla riduzione del nitrato e del nitrito. A questo scopo si potrebbe flussare il fluido organico (p.e. ciclopentano) all'interno di una miscela ternaria/quaternaria a varie temperature ed analizzare i gas prodotti ed i cambiamenti di composizione chimica nel fuso.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Reilly H.E., Gregory G.J. - An Evaluation of Molten-Salt Power Towers Including Results of the Solar Two Project - SANDIA report SAND2001-3674, November 2001
- [2] Bradshaw R.W., Meeker D.E., High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems, *Solar Energy Materials* 1990; 21: 51-60
- [3] Dati ENEA
- [4] Bradshaw R.W. - Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts - SANDIA report SAND2009-8221, December 2009
- [5] Siegel N., Glatzmaier G. - Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology - CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials - Montecatini Terme, Italy June 13th-18th, 2010
- [6] Bauer T., Breidenbach N., Pflieger N., Laing D., Eck M. - Overview of molten salt storage systems and material development for solar thermal power plants - Paper presented at the World Renewable Energy Forum, WREF 2012, Including World Renewable Energy Congress XII and Colorado Renewable Energy Society (CRES) Annual Conference (2012), 2 837-844
- [7] Coastal Chemical Co., L.L.C.. – HITEC® Heat Transfer Salt technical brochure
- [8] Freeman E. S. - The kinetics of the thermal decomposition of sodium nitrate and of the reaction between sodium nitrite and oxygen - *Journal of Physical Chemistry*, (1956), 60(11), 1487-1493
- [9] Freeman E. S. - The kinetics of the thermal decomposition of potassium nitrate and of the reaction between potassium nitrite and oxygen - *Journal of the American Chemical Society*, (1957), 79(4), 838-842