

# Ricerca di Sistema elettrico



**Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP- Selezione di miscele di sali fusi bassofondenti per applicazioni a media e ad alta temperatura; adeguamento del circuito MoSE per prove sperimentali di funzionamento e di compatibilità dei materiali con le miscele (LA1.21)**

V.Russo, G. Petroni, E. M. Veca, G. Giorgi, A.C. Tizzoni,  
G. S. Sau, G. Canneto, M. Giorgetti, C. Felici, W. Gaggioli

RdS\_PTR 22-24\_PR 1.9\_LA1.21\_043

SOLUZIONI TECNICHE E PROCEDURE OPERATIVE PER IL SETTORE INDUSTRIALE DEL CSP - SELEZIONE DI MISCELE DI SALI FUSI BASSOFONDENTI PER APPLICAZIONI A MEDIA E AD ALTA TEMPERATURA; ADEGUAMENTO DEL CIRCUITO MOSE PER PROVE SPERIMENTALI DI FUNZIONAMENTO E DI COMPATIBILITÀ DEI MATERIALI CON LE MISCELE (LA1.21)

V. Russo, G. Petroni, E. M. Veca, G. Giorgi, A. C. Tizzoni, G. S. Sau, G. Canneto, M. Giorgetti, C. Felici, W. Gaggioli (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.9 "Solare termodinamico"

Linea di attività: LA1.21

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Valeria Russo, ENEA

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 18

## Indice

|    |                                                                          |    |
|----|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1  | RISULTATI ATTESI .....                                                   | 3  |
| 2  | RISULTATI OTTENUTI.....                                                  | 4  |
| 3  | PRODOTTI ATTESI.....                                                     | 6  |
| 4  | PRODOTTI SVILUPPATI .....                                                | 7  |
| 5  | ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI .....                  | 8  |
| 6  | SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....                                      | 9  |
| 7  | DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....                                     | 10 |
| 8  | CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE..... | 21 |
| 9  | PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....                                          | 22 |
| 10 | EVENTI DI DISSEMINAZIONE .....                                           | 23 |

## 1 Risultati attesi

Dalla presente linea di attività LA1.21 si prevedeva di ottenere:

- La definizione delle procedure operative e di funzionamento da applicare in condizioni reali, quali il primo riempimento dell'impianto e relativa fusione della miscela di sali fusi (per sistemi di stoccaggio di piccola taglia), la circolazione, il congelamento e lo scongelamento della miscela.
- La definizione delle procedure per definire i materiali da utilizzare e le condizioni sperimentali per lo svolgimento delle prove dinamiche sulla compatibilità dei materiali.
- Dalle analisi chimico fisiche delle due miscele di sali bassofondenti prescelte, si è previsto di ottenere la caratterizzazione completa pre-test di corrosione di ambedue i fluidi, sia quello per applicazioni a media temperatura (200-400 °C) che quello per applicazioni ad alta temperatura (400-600°C).

## 2 Risultati ottenuti

### 2.1 *Definizione delle procedure operative e di funzionamento da applicare in condizioni reali per l'impianto MoSE*

- Sono state definite le procedure di primo riempimento del serbatoio e relativa fusione dei sali, circolazione sul circuito sperimentale MoSE presente nel Centro Ricerche ENEA di Casaccia, congelamento e scongelamento dei sali. Queste procedure valgono per serbatoi di stoccaggio di piccola taglia dove non è conveniente ingegnerizzare le operazioni creando dei circuiti e componenti dedicati.
- E' stata realizzata la sezione di prova per i test di corrosione, ed in particolare i portacampioni in materiale ceramico contenenti i campioni dei metalli scelti per le prove, ed i tronchetti di tubazioni contenenti i portacampioni ceramici

### 2.2 *Definizione dei materiali da utilizzare e delle condizioni sperimentali per lo svolgimento delle prove di corrosione dinamica*

- Nella presente linea di attività è previsto lo svolgimento dei test di corrosione dinamica al fine di valutare la compatibilità di alcuni acciai da costruzione con le miscele basso fondenti proposte per applicazioni CSP. Le informazioni che si ottengono dalle prove di corrosione sono la velocità di corrosione del materiale ( $\mu\text{m/year}$ ), l'influenza della concentrazione degli inquinanti presenti nei sali e le caratteristiche dello strato di ossido superficiale che si forma.  
Queste informazioni sono rilevanti per la scelta dei materiali con cui realizzare serbatoi, tubazioni ed altri componenti alla temperatura di design del componente stesso.
- Sono stati selezionati tre acciai: AISI 304, AISI 347H ed un acciaio al carbonio, da testare con le due miscele Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub> (11/51/25/13 %p) e Na/K/Li//NO<sub>3</sub> (23/57/20 %p); i test di corrosione verranno effettuati in condizione dinamiche nel circuito di prova MoSE presente presso il C.R. ENEA di Casaccia.
- I test di corrosione devono essere svolti in condizioni sperimentali di temperatura e velocità, il più possibile prossime a quelle operative reali in impianti CSP (Parabolico lineare e Fresnel). È stata definita quindi la procedura per l'esecuzione dei test di corrosione.

### 2.3 *Scelta e caratterizzazione delle miscele di sali fusi per media e alta temperatura*

- Partendo dagli studi realizzati nell'ambito del precedente PTR 2019-2021 della Ricerca di Sistema elettrico nazionale, riguardanti la modellazione, lo sviluppo e la caratterizzazione delle miscele di sali fusi multicomponenti bassofondenti per applicazioni in ambito CSP, nella presente linea di attività sono state valutate e definite due differenti miscele multicomponente, una operante a media temperatura (200-400 °C) e l'altra ad alta temperatura (400-600 °C), che presentano le caratteristiche e le proprietà chimico fisiche promettenti, con lo scopo di ottimizzare i costi rispetto ai materiali proposti in commercio.
- Le miscele selezionate sono state studiate utilizzando i modelli precedentemente sviluppati [1], considerando condizioni operative prossime a quelle di reale funzionamento nell'impianto sperimentale denominato MoSE, presente nel C.R. ENEA di Casaccia.

In particolare, i parametri presi in considerazione per la scelta delle miscele sono stati: abbassamento del punto di congelamento (cioè, di liquidus, intendendo la temperatura di inizio solidificazione) e della viscosità dinamica, capacità termica, densità e un intervallo di applicazioni operative (stabilità termica) che fosse adatto alle medie (200-400 °C) e alte (400-600°C) temperature.

- Sulla base anche di considerazioni economiche e sulla stabilità chimica delle miscele, sono stati meglio definiti i campi di impiego dei materiali investigati. Come risultato, per applicazioni **a media temperatura (200-400°C)**, è stato preso in considerazione il sistema quaternario Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub> (11/51/25/13 %p) [1], che presenta una temperatura di liquidus molto bassa, di circa 92°C.
- Sempre sulla base di considerazioni economiche e relative alla stabilità chimica, per applicazioni **ad alta temperatura (400-600°C)**, è stato invece selezionato il sistema ternario Na/K/Li//NO<sub>3</sub> (23/57/20 %p); questa miscela possiede infatti proprietà termofisiche e di stabilità termica praticamente identiche a quelle della ben nota miscela binaria “Solar Salt”, ma ha un punto di fusione notevolmente più basso (142°C) e una buona viscosità dinamica, che la rendono utilizzabile anche a temperature inferiori rispetto a quest’ultimo.

**Tabella 1. Miscele di sali fusi multicomponenti bassofondenti per applicazioni in ambito CSP per medie ed alte temperature selezionate in questo lavoro**

| <b>Media temperatura (200°C°-400°C)</b> | <b>NaNO<sub>3</sub></b> | <b>KNO<sub>3</sub></b> | <b>LiNO<sub>3</sub></b> | <b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> |
|-----------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| frazione molare                         | 0.13                    | 0.52                   | 0.19                    | 0.16                                  |
| frazione peso                           | 0.11                    | 0.51                   | 0.13                    | 0.25                                  |
| punto fusione (°C)                      | 92                      |                        |                         |                                       |
| Limite superiore conservativo (°C)      | 350                     |                        |                         |                                       |
|                                         |                         |                        |                         |                                       |
| <b>Alta temperatura (400°C°-600°C)</b>  | <b>NaNO<sub>3</sub></b> | <b>KNO<sub>3</sub></b> | <b>LiNO<sub>3</sub></b> |                                       |
| frazione molare                         | 0.24                    | 0.50                   | 0.26                    |                                       |
| frazione peso                           | 0.23                    | 0.57                   | 0.20                    |                                       |
| punto fusione (°C)                      | 142                     |                        |                         |                                       |
| Limite superiore conservativo (°C)      | 550                     |                        |                         |                                       |

- Le due miscele selezionate (riportate in Tabella 1) sono state quindi studiate in termini di proprietà chimico fisiche utilizzando i modelli sviluppati e validati nel precedente report del PTR 2019-2021 e caratterizzate sperimentalmente.

### 3 Prodotti attesi

In accordo con il capitolato, il prodotto atteso per la LA1.21 è il presente report.

## 4 Prodotti sviluppati

In accordo con il capitolato, il prodotto sviluppato per la linea di attività LA1.21 corrisponde al presente report.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

In accordo con il piano di rischi presentato, il rischio identificato per la LA1.21 corrispondeva nella difficoltà nel reperimento dei materiali. Nello specifico ci sono stati problemi nel reperimento dei materiali per la realizzazione dei provini, gli acciai scelti per le prove di corrosione, e nella fabbricazione dei provini stessi, soprattutto quelli saldati. Inizialmente, infatti, dall'analisi preliminare eseguita l'acciaio inox risultava "contaminato" con tracce di carbonio. Il problema è stato risolto richiedendo un diverso tipo di acciaio e delle specifiche più stringenti sulla realizzazione dei provini.

Per quanto concerne gli scostamenti economici, il costo totale (escluse spese generali) effettivamente sostenuto ed esposto a consuntivo per l'esecuzione della LA1.21, pari a 114.084,27 €, è superiore di circa 7,9 k€ ( $\approx +7,5\%$ ) rispetto a quello preventivato nel capitolato vigente di Progetto, pari a 106.168,00 €.

L'incremento di detto costo totale a consuntivo rispetto al preventivo è dovuto principalmente a costi di personale, tutti di sub-categoria A.1, a consuntivo (pari a 72.120,00 €) superiori di circa 6,8 k€ ( $\approx +10,4\%$ ) rispetto a quelli previsti (pari a 65.300,00 €) per nuovo inquadramento giuridico-economico, a far data dal 1/1/2023, con passaggio da ricercatore EPR (fascia di costo standard "Livello Medio") a primo ricercatore EPR (fascia di costo standard "Livello Alto"), di n° 4 unità di personale rendicontate nella LA1.21. Inoltre, per completezza d'informazione, si rileva che anche i costi di esercizio (categoria C), sostenuti per l'acquisizione di materiale tecnico e di consumo vario (sub-categoria C.1) per la sperimentazione sul circuito MoSE, risultano d'importo di poco superiore al previsto (6.100,00 € rispetto a 5.000,00 €); l'aumento di 1,1 k€ ( $+22,0\%$ ) dell'importo di acquisto del materiale in oggetto rispetto a quello stimato a preventivo è da ritenersi normale in considerazione della bassa entità della spesa e dell'attuale volatilità dei prezzi di mercato.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Sono state studiate e definite le procedure operative per il primo riempimento, la fusione e successiva circolazione, congelamento e scongelamento dei sali all'interno del serbatoio di stoccaggio del circuito sperimentale MoSE presente nel C.R. ENEA di Casaccia.

È stato adeguato il circuito MoSE realizzando la sezione di prova all'interno della quale verranno posizionati i provini di acciaio durante il test di corrosione, sono stati selezionati tre tipologie di acciai, due austenitici ed uno al carbonio ed il processo di descaling verrà svolto secondo le norme ISO 8407 e ISO 17245; è infine stata definita la procedura esecutiva per le prove di corrosione.

Le miscele sono state selezionate e caratterizzate utilizzando i modelli precedentemente studiati e sviluppati nel precedente PTR 2019-2021; per entrambe le miscele sono stati verificati ulteriormente i punti di fusione con calorimetria DSC, la composizione chimica con cromatografia ionica e la purezza chimico-fisica con tecnica MP-AES.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1 Definizione delle procedure operative e di funzionamento da applicare in condizioni reali per l'impianto MoSE

La presente attività riguarda la definizione delle procedure operative e di funzionamento relative ad alcune operazioni particolari da eseguire su impianti solari a concentrazione che utilizzano come fluidi termovettori e di stoccaggio sali fusi. In particolare, presso il Centro Ricerche ENEA di Casaccia è presente il circuito sperimentale MoSE (Molten Salt Experiments) dedicato all'analisi in condizioni reali del comportamento di alcuni componenti per impianti CSP e per prove di compatibilità tra differenti materiali. In particolare, è stata definita la procedura per il riempimento del serbatoio di stoccaggio di piccola taglia con la miscela di sali. Partendo dai componenti allo stato solido la prima operazione prevista è quella di frantumazione e riduzione in parti facilmente movimentabili senza l'ausilio di particolari attrezzature dei sali. Contemporaneamente il serbatoio di stoccaggio viene preriscaldato, attraverso delle resistenze elettriche interne, fino alla temperatura di fusione della miscela. Una volta raggiunta la temperatura di set point misurata all'interno del serbatoio si inizia ad inserire, nelle giuste proporzioni, i sali frantumati (Figura 1a). Inizialmente si riempie il serbatoio con una quantità minima di sali tale da coprire le resistenze elettriche interne (Figura 1b). Dopo questa prima operazione si attende lo scioglimento della miscela inserita all'interno del serbatoio, non appena raggiunto si prosegue con l'inserimento di ulteriore miscela sempre nelle giuste proporzioni (Figura 1c).

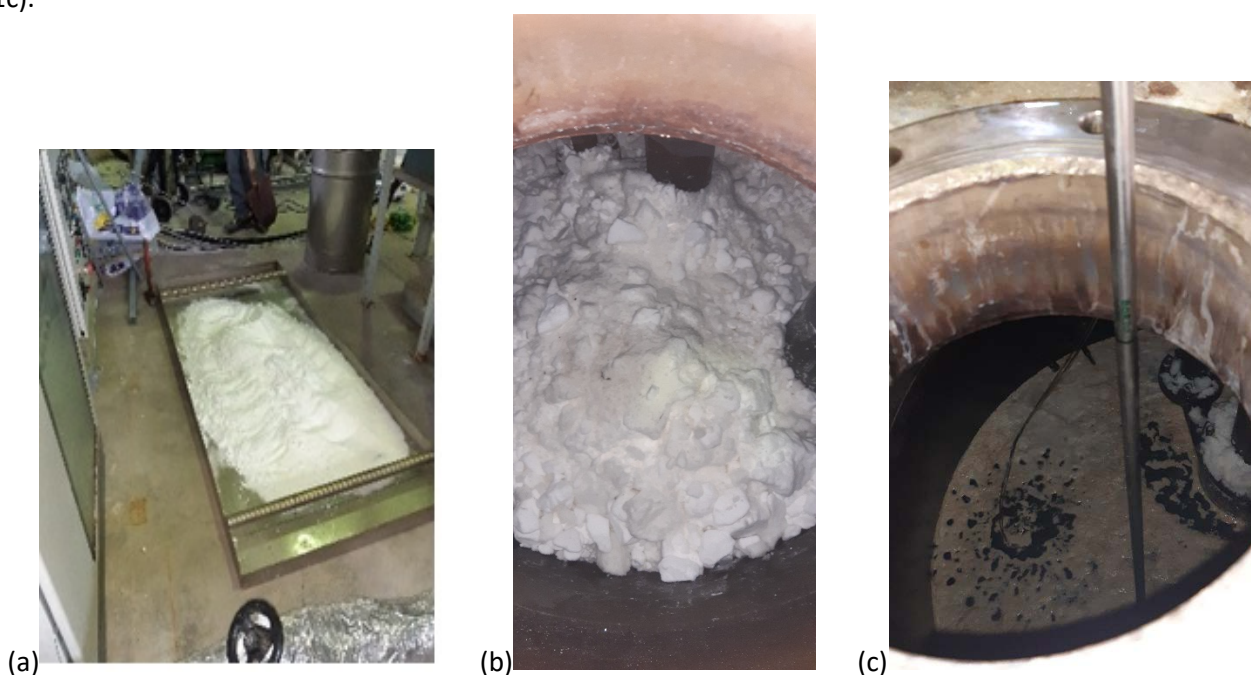


Figura 1: Fasi di riempimento del serbatoio

A questo punto lo scioglimento dell'ulteriore sale solido viene accelerato dalla presenza del bagno liquido. Durante tutta la procedura le resistenze interne al serbatoio rimangono accese per evitare un abbassamento di temperatura della miscela.



**Figura 2: Andamento delle temperature interne e del livello durante tutta la fase di fusione dei Sali**

Una volta caricata e fusa tutta la quantità prevista di sali, e le temperature delle linee del circuito interessate al passaggio dei sali hanno raggiunto la temperatura minima superiore a quella di congelamento, si può accendere la pompa di circolazione ed allagare l'impianto.

## **7.2 Definizione dei materiali da utilizzare e delle condizioni sperimentali per lo svolgimento delle prove di corrosione dinamica**

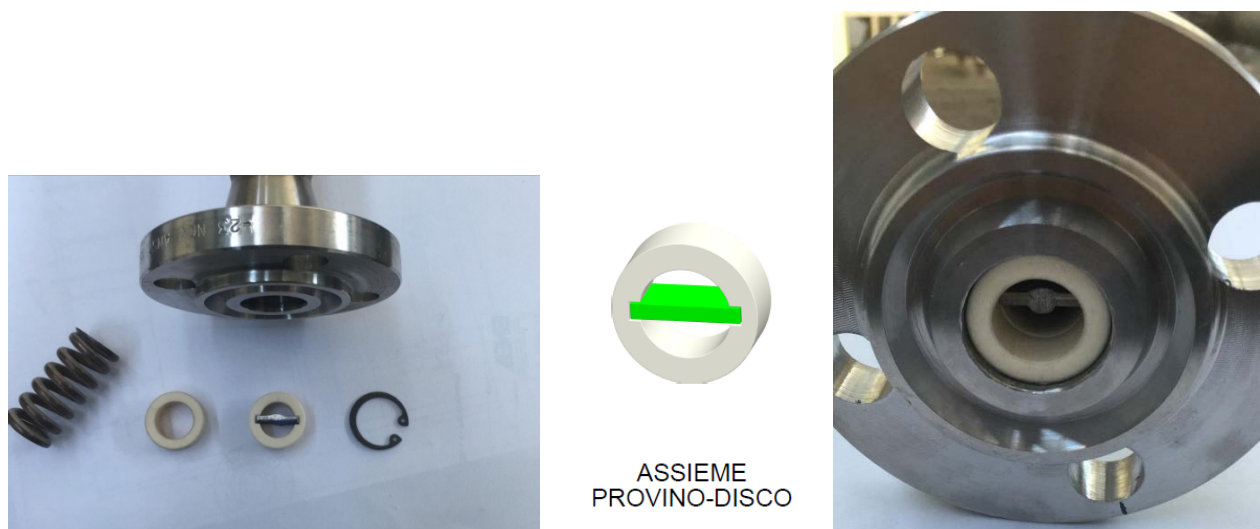
Con riferimento alla letteratura sulla corrosione, diversi metalli sono risultati idonei per applicazioni CSP fino a 600°C, in particolare l'AISI 300 ha mostrato una buona resistenza alla corrosione. Nel progetto Solar Two l'acciaio 316 H è stato impiegato per il ricevitore solare, per lo stoccaggio termico il serbatoio caldo (565 °C) è stato realizzato in AISI304 (290 °C) ed il serbatoio freddo è stato realizzato in acciaio al carbonio A516Gr.70 [2] [3].

Gli acciai oggetto di studio sono 347 H, 304 e ASTM A516-70, la composizione elementare degli acciai è quella relativa ai data sheet dei fornitori, Tabella 2, i provini di acciaio hanno dimensione 10x20x3 mm, verranno testati con le miscele quaternaria Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub> e ternaria Na/K/Li//NO<sub>3</sub>. In particolare, per applicazioni nell'ambito delle tecnologie solari a concentrazione che operano nell'intervallo di temperatura 250-550 °C è stata proposta la suddetta miscela ternaria come fluido di scambio termico e, nell'ambito della presente LA1.21, ne verrà valutata la compatibilità con gli acciai austenitici selezionati (AISI 347 H e AISI 304), mentre nell'intervallo a media temperatura 150-350 °C è stata proposta la suddetta miscela quaternaria che sarà sperimentata a contatto con l'acciaio al carbonio (ASTM A516-70).

I campioni di tutti e due le tipologie di acciai sono divisi in due gruppi, provini saldati e non saldati, i primi per valutare il meccanismo di corrosione, i secondi per valutare anche la resistenza della saldatura TIG (Tungsten Inert Gas).

Le prove di corrosione dinamica verranno eseguite nella sezione di test dei componenti del circuito MoSE, questo circuito è stato costruito, in attività antecedenti a quelle di Progetto, con l'obiettivo di testare in un modo flessibile componenti come ad esempio valvole e tubi. La sezione di prova, realizzata nell'ambito della presente LA1.21, è costituita da tre tubi porta-campioni in acciaio 316 L all'interno dei quali i provini di acciaio

sono inseriti con un supporto in allumina che li sostiene e ne evita il contatto con le pareti del tubo (Figura 3 e Figura 4).



**Figura 3: Dettaglio del disco porta provino e relativo montaggio all'interno della tubazione**



**Figura 4: Tronchetti porta provini da inserire nel circuito MoSE**

I supporti di allumina servono per evitare la corrosione galvanica tra i differenti tipi di materiali, inoltre vengono inseriti anche degli anelli distanziali tra un provino e l'altro.

In generale le condizioni di portata e temperatura alle quali eseguire i test di corrosione dinamica possono essere scelte prossime alle condizioni operative in impianti solari commerciali, ma anche a condizioni più severe di funzionamento per simulare criticità [4].

La condizione operativa dei test di corrosione è quella di cicli termici ripetuti, seguiti da una isoterma prolungata alla massima temperatura; per entrambe le miscele la condizione di portata dei sali verrà fissata ad un valore che garantisca un regime di flusso turbolento.

Nel ciclo termico il sale verrà portato dalla temperatura minima alla massima in un periodo di tempo che dipende dalla differenza di temperature e dalla capacità termica dei sali e dalle caratteristiche del circuito.

Successivamente, la miscela verrà mantenuta alla temperatura massima del ciclo per almeno 3 h, e poi verrà raffreddata alla temperatura minima del ciclo in un tempo che dipende dalle condizioni operative; la temperatura minima sarà mantenuta per almeno 3 h.

**Tabella 2 Composizione elementare 347 H, 304 e A516Gr.70 selezionati per le prove di corrosione dinamica, % in peso.**

|            | C %   | Mn %  | P %   | S %    | Si %  | Cu %  | Ni %  | Cr %   | Mo %  | Nb %  | Ti %  | Co %  | N %   | V %   |
|------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AISI 347 H | 0,050 | 1,857 | 0,033 | 0,0003 | 0,320 | 0,366 | 9,035 | 17,289 | 0,392 | 0,509 | 0,003 | 0,132 |       |       |
| AISI 304   | 0,017 | 1,085 | 0,029 | 0,010  | 0,383 |       | 8,026 | 18,135 |       |       |       |       | 0,051 |       |
| A516Gr.70  | 0,150 | 0,890 | 0,014 | 0,002  | 0,210 | 0,020 | 0,110 | 0,030  | 0,010 |       | 0,003 |       | 0,004 | 0,003 |

### 7.3 Scelta e caratterizzazione delle miscele di sali fusi per media e alta temperatura

Attualmente una miscela di nitrati di sodio e potassio, in genere denominata “Solar Salt”, è tipicamente considerata in ambito CSP date le sue buone proprietà termofisiche; il “Solar Salt” però presenta un punto di inizio solidificazione relativamente alto, intorno ai 240°C. Per queste ragioni, lo sviluppo di miscele di sali nitrati e nitriti bassofondenti è diventato, negli ultimi anni, un argomento di particolare interesse.

Per ottenere fluidi bassofondenti è necessario mescolare tra loro diversi sali, ma solo i seguenti cationi possono essere proposti come nitrati o nitriti: sodio, potassio, litio; solo come nitrato (il nitrito è instabile) anche il calcio. Altre scelte sembrano non realistiche, visto l’alto costo o l’instabilità termica.

Anche se le possibili combinazioni di nitrati e nitriti sono limitate da considerazioni di tipo pratico, per individuare le miscele che presentano i più bassi punti di congelamento, sono stati studiati modelli in grado di simulare diagrammi di fase multicomponente, focalizzati sulla simulazione delle curve/superfici di “liquidus”, cioè sui valori di temperatura al di sopra dei quali il materiale è completamente fuso.

In generale, l’aggiunta di **nitrato di calcio**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in una miscela di nitrati fusi presenta come vantaggio l’abbassamento delle temperature di liquidus (inferiori ai 100 °C), ma rende le miscele più viscosi, e riduce il limite massimo di stabilità termica, intesa come una più lenta decomposizione a formare ossidi [5] [6]. Il limite superiore conservativo di utilizzo è dunque consigliato a 350°C.

Un altro metodo per migliorare le proprietà termofisiche di una miscela di sali fusi è l’aggiunta di **nitrato di litio**  $\text{LiNO}_3$ . In letteratura sono state proposte e studiate miscele di diverse composizioni presentanti i nitrati di sodio, litio e potassio [7] [8] [9]. Queste miscele possiedono proprietà termofisiche e di stabilità termica praticamente identiche a quelle della miscela binaria “Solar Salt”, ma un punto di congelamento e una viscosità dinamica inferiore. L’ovvio svantaggio è rappresentato dall’alto costo del litio nitrato.

Per avere un’indicazione sulla composizione di miscele bassofondenti, fra i vari modelli a composizione locale è stato scelto di utilizzare il metodo di “Wilson”, già impiegato nella letteratura scientifica per miscele di sali fusi [10], [11] [12] e riportato nei report del precedente PTR 2019-2021 per sistemi binari e ternari non presentanti punti di peritettico [1] [13]. Per i sistemi quaternari è stato invece utilizzato il metodo di modellazione riportato da Tripi et al [14], considerando anche l’eventuale formazione di fasi solide peritettiche.

Per applicazioni **a media temperatura (200-400°C)**, è stato preso in considerazione il sistema quaternario **Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub>**. Vista la limitata solubilità del nitrato di calcio nei nitrati alcalini [21], solo i valori di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  fino a 0.4 erano stati considerati per la modellazione, come mostrato dalla Tabella 3.

La miscela in Tabella 3 presenta il punto di liquidus più basso (96°C) ed una percentuale molare di nitrato di calcio accettabile sotto il limite dettato dalla sua solubilità.

**Tabella 3. Confronto fra i punti sperimentali disponibili e quelli corrispondenti simulati per il sistema quaternario selezionato Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub> [13].**

| NaNO <sub>3</sub><br>(frazione<br>molare) | KNO <sub>3</sub> (frazione<br>molare) | LiNO <sub>3</sub> (frazione<br>molare) | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>(frazione<br>molare) | Tliquidus<br>Sperimentale [5]<br>°C | Tliquidus<br>simulata<br>(Wilson)<br>°C |
|-------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>0.13</b>                               | <b>0.52</b>                           | <b>0.19</b>                            | <b>0.16</b>                                               | <b>92</b>                           | <b>112</b>                              |

Il sistema ternario additivo **Na/K/Li//NO<sub>3</sub>** è stato scelto in questo lavoro come fluido termovettore per applicazioni ad **alta temperatura (400-600°C)** [9] [13].

In questo lavoro, a causa dell'altissimo costo del nitrato di litio attuale, si è preferito scegliere di utilizzare una miscela che contenga il minor contenuto di questo sale, pur mantenendo caratteristiche idonee allo scopo di questa ricerca (Tabella 4).

**Tabella 4. Confronto fra i punti sperimentali disponibili e quelli corrispondenti simulati per il sistema additivo selezionato Na/K/Li//NO<sub>3</sub> [13].**

| NaNO <sub>3</sub><br>(frazione<br>molare) | KNO <sub>3</sub> (frazione<br>molare) | LiNO <sub>3</sub> (frazione<br>molare) | Tliquidus<br>Sperimentale [14]<br>°C | Tliquidus<br>simulata<br>(Wilson)<br>°C |
|-------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>0.24</b>                               | <b>0.50</b>                           | <b>0.26</b>                            | <b>141</b>                           | <b>165</b>                              |

Le composizioni in peso delle miscele quaternaria e ternaria selezionate sono riportate in Tabella 1.

Per la preparazione dei campioni impiegati **per i test sperimentali** sono stati utilizzati:

- NaNO<sub>3</sub> (BASF)
- NitCal ®- (KNO<sub>3</sub> \*5Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \*10H<sub>2</sub>O Yara)
- KNO<sub>3</sub> (Haifa Chem/SQM)
- LiNO<sub>3</sub> (Todini)

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

Per la determinazione dei punti di congelamento è stato utilizzato un reometro AR 2000ex.

Per quantificare la presenza di metalli all'interno dei singoli componenti che compongono le miscele, è stata utilizzata la spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES "Agilent 4210").

Per la determinazione della quantità di cloruri e nitriti (espressa come percentuale in peso sul totale) è stato utilizzato un sistema di cromatografia ionica "Metrohm 761 Compact IC" con una colonna anionica "Metrosep A Supp 4". Il limite di rilevabilità con questo metodo si può stimare a circa il 0.15% in peso.

Sulla base della letteratura scientifica [15], è impossibile determinare i punti di transizione di fase (liquidus e solidus) di miscele contenenti calcio quando la percentuale molare del nitrato di calcio comincia a diventare importante; ciò è dovuto a una bassa velocità di transizione di fase. La viscosità dinamica di un fluido newtoniano (come un nitrato fuso) dipende direttamente dalla temperatura del materiale. L'equazione di Vogel – Fulcher – Tammann – Hesse (VFTH) può essere utilizzata per descrivere l'andamento della viscosità:

$$\log_{10} \mu = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{Eq. 1}$$

In prossimità della temperatura del liquidus, dove inizia a formarsi un solido, si prevede un rapido aumento della viscosità e, di conseguenza, si ottiene un comportamento asintotico della viscosità verso la temperatura.

**I punti di liquidus effettivi possono essere quindi determinati** riportando la variazione di temperatura in funzione del corrispondente valore reciproco della viscosità. In questo caso, se i dati vengono interpolati utilizzando una funzione polinomiale, la temperatura di liquidus è ottenuta direttamente dall'intersezione tra la curva di fitting e l'ordinata.

In Figura 5 e in Figura 6 sono riportati i risultati relativi alle misure reometriche per la miscela ternaria e per quella quaternaria. Le temperature risultano, rispettivamente, **di circa 141°C e di 92°C**.

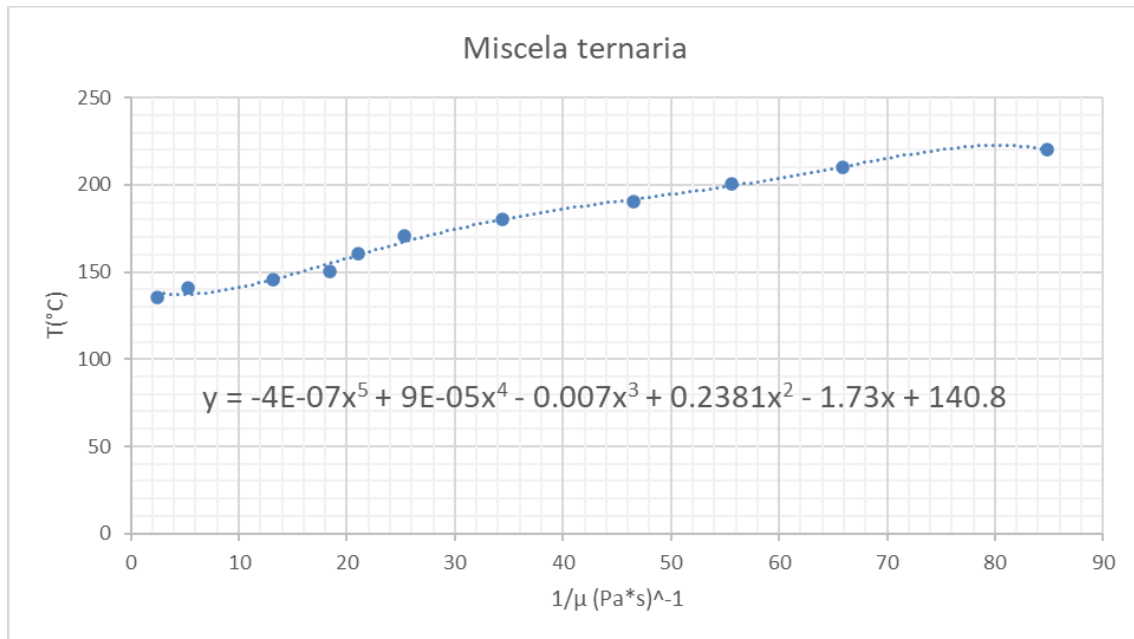


Figura 5. Dipendenza della temperatura dall'inverso della viscosità, per la miscela ternaria.

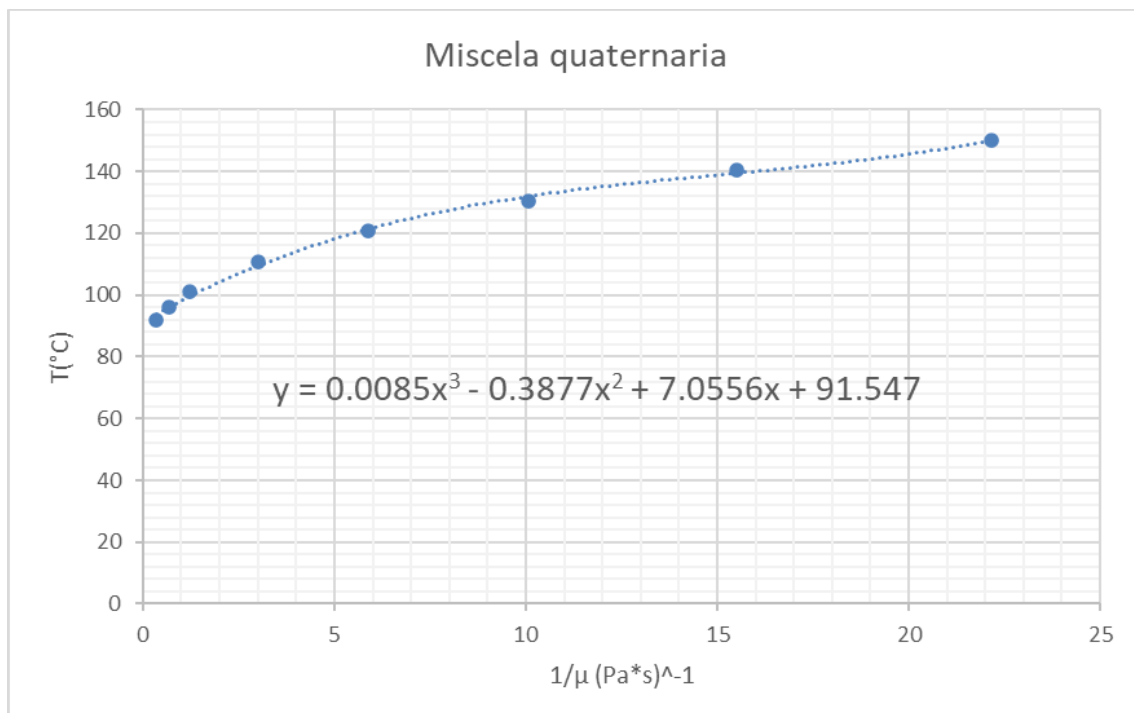


Figura 6. Dipendenza della temperatura dall'inverso della viscosità, per la miscela quaternaria.

**Le analisi di cromatografia ionica e MP-AES** sono state eseguite per rilevare la presenza, anche a concentrazioni molto basse, di cloruri, nitriti e metalli pesanti nei componenti puri prima di formare le miscele utilizzate per i test di corrosione, ed i risultati delle analisi sono riportate in Tabella 5.

**Tabella 5. Risultati delle analisi con cromatografo ionico e MP-AES per evidenziare eventuali impurezze nei componenti puri che compongono le miscele ternarie e quaternarie**

|         | NaNO <sub>3</sub> | KNO <sub>3</sub> | LiNO <sub>3</sub> | NitCal <sup>®</sup> |
|---------|-------------------|------------------|-------------------|---------------------|
|         | %peso             |                  |                   |                     |
| Cloruri | 0.00813           | 0.04538          | 0.00117           | 0.00515             |
| Nitriti | -                 | -                | -                 | -                   |
| Fe      | 9.854E-05         | 9.471E-05        | -                 | -                   |
| Ni      | -                 | -                | -                 | -                   |
| Cr      | -                 | -                | -                 | -                   |
| Mo      | -                 | -                | -                 | -                   |

Come è possibile notare dai risultati, non ci sono tracce rilevanti di impurezze e si potrà quindi procedere con la preparazione delle miscele ternarie e quaternarie da utilizzare per i test di compatibilità in temperatura.

**Per determinare le proprietà termofisiche delle miscele selezionate**, sono stati utilizzati modelli predittivi per calore specifico, densità, viscosità di miscele di sali fusi, precedentemente sviluppati e validati sperimentalmente nell'ambito dello scorso PTR 2019-2021 [16]; questi modelli, integrati in un database open-source precedentemente sviluppato [17], hanno permesso di calcolare le principali proprietà termofisiche delle miscele a partire dai singoli componenti, alla composizione molare ed alla temperatura desiderata. In Figura 7 un esempio della schermata iniziale del database e di calcolo delle proprietà termofisiche di una miscela.

## Storage and heat transfer materials DATABASE

ENE A  
Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

Ministero della Transizione Ecologica

Inserisci sistemi storage chimici

Inserisci oli

Inserisci sistemi calore sensibile a latenza

Ricerca di Sistema elettrico

Componente 1: NaNO3  
Componente 2: KNO3  
Componente 3: Ca(NO3)2  
Componente 4: LiNO3

% molare: 13, 32, 16, 19  
Temperatura (°C): 350

Calcolo

Cp Miscela (J/K gr): 1,45  
Densità Miscela (g/cm3): 1,89  
Viscosità Miscela (cP): 2,89

Chiudi

**Figura 7. Esempio della schermata iniziale del database e di calcolo delle proprietà termofisiche di una miscela, alla composizione molare ed alla temperatura desiderata.**

Nelle successive figure, viene riportato l'andamento del calore specifico (Figura 8), della densità (Figura 9) e della viscosità dinamica (Figura 10) calcolate per ambedue i fluidi considerati in questo lavoro.

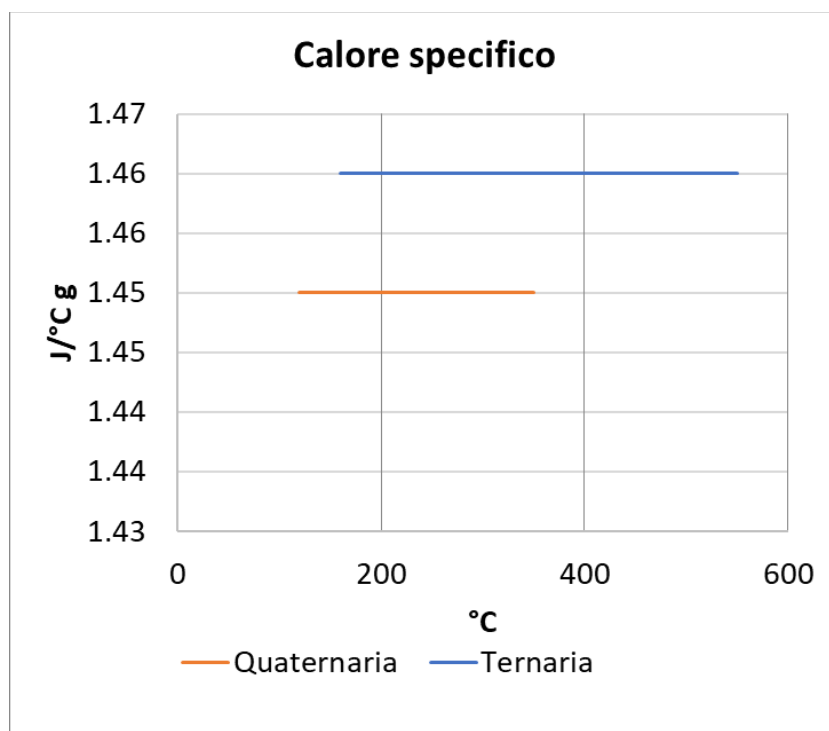


Figura 8. Calore specifico: risultati modellazione per le miscele  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$  e  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3$

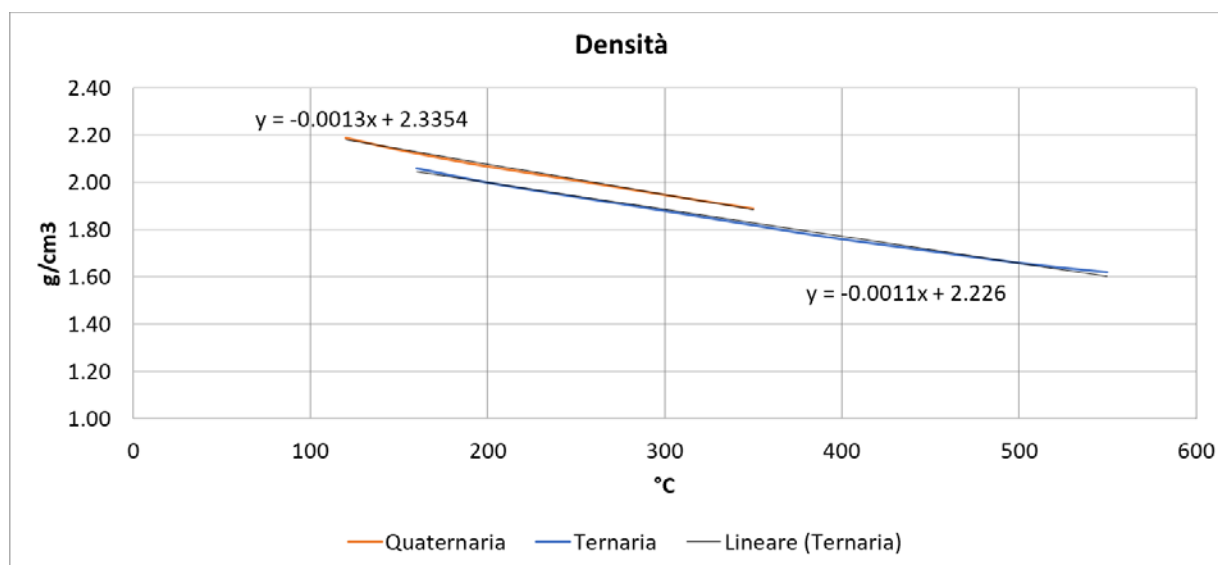
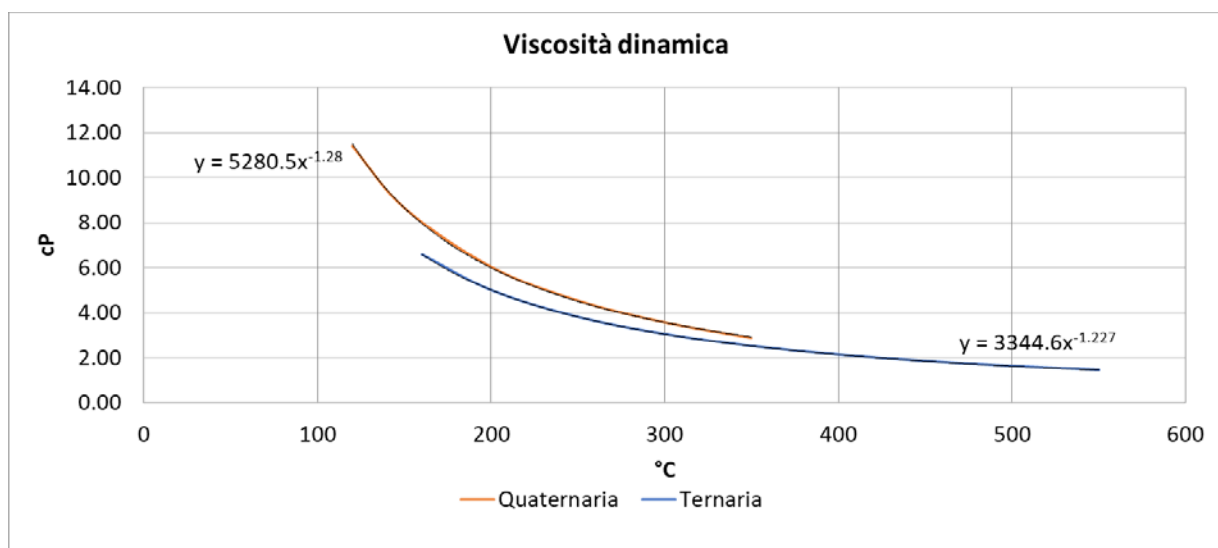


Figura 9. Densità: risultati modellazione per le miscele  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$  e  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3$



**Figura 10. Viscosità dinamica: risultati modellazione per le miscele  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$  e  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3$**

## 7.4 Bibliografia

- [1] A. C. T. A. S. N. C. E. M. a. T. D. S. Sau, «S. Sau, A. C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, and T. Delise, "Report Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: selezione modelli termodinamici predittivi per nuove miscele bassofondenti di sali fusi," *RdS/PTR(2019)/082 1.9 LA 1.1*, 2019.
- [2] J. e. a. Pacheco, «Final test and evaluation results from the Solar Two project,» *SAND202-0120, Sandia National Laboratories, Albuquerque N.M.*, 2002.
- [3] J. S. A. a. D. R. Burgaleta, «GEMASOLAR, The first tower thermosolar commercial plant with molten salt storage,» in *SolarPaces2011*, Granada, 2011.
- [4] C. O. M. C. G. e. a. F. Sutter, «Dynamic corrosion testing of metals in solar salt for concentrated solar power,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. Volume 232, 2021.
- [5] T. Delise et al., «"Phase Diagram Predictive Model for a Ternary Mixture of Calcium, Sodium, and Potassium Nitrate,"» *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 111-120, 2020.
- [6] Sau et al., «ENEA (2013) National Italian program: Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Ricerca di Sistema Elettrico, Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio. Confronto fra miscela binaria ed una ternaria contenente Calcio,» *ENEA (2013) National Italian program: Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Ricerca di Sistema Elettrico*, 2013.
- [7] Olivares, R.I., Edwards, W. , «  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$  salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres,» *Thermochimica Acta*, 560, pp. pp. 34-42 , 2013 .
- [8] Fernández, A.G., Ushak, S., Galleguillos, H., Pérez, F.J. , «Development of new molten salts with  $\text{LiNO}_3$  and  $\text{Ca(NO}_3)_2$  for energy storage in CSP plants,» *Applied Energy*, pp. pp. 131-140, 2014.
- [9] S. Sau et al. , «Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids,» *Appl. Energy*, vol. 168, pp. 96-109, 2016.
- [10] S. M. Davison and A. C. Sun, «"Thermodynamic analysis of solid-liquid phase equilibria of nitrate salts,"» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 22, p. 12617–12625, Nov. 2011.

- [11] A. Sun, S. Davison, S. Jayaraman, J. Cordaro, and A. Kruizenga, «Thermophysical Property Estimations of Molten Salts,» *11AIChE - 2011 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, 2011.
- [12] J. Morimi and K. Nakanishi, «“Use of the Wilson equation to calculate solid-liquid phase equilibria in binary and ternary systems,”» *Fluid Phase Equilib.*, vol. 1, no. 2,, p. pp. 153–160, 1977.
- [13] S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, T. Delise "Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP:», «Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: verifiche sperimentali dei punti di transizione di fase di miscele selezionate. Determinazione dei diagrammi di fase e validazione dei modelli termodinamici. e validazione,» *Report RdS/PTR(2020)/254*, 2020.
- [14] T. e. al, «V. Tripi et al., “A general thermodynamic model for eutectics of phase change molten salts in concentrating solar power applications,”» *J. Energy Storage*, vol. 33, p. p. 102065, 2021.
- [15] T. e. al, «Phase diagram predictive model for a ternary mixture of Calcium, Sodium and Potassium nitrate,» *ACS Sustain. Vhem. Eng.*, vol. 8, n. 1, pp. 111-120, 2020.
- [16] S. S. A. S. N. C. E. M. T. D. A.C. Tizzoni, « "Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: modelli predittivi per il calcolo del calore specifico, densità e viscosità di miscele di sali fusi partendo dai compnenti singoli.,» *Report RdS/PTR(2020)/255*, 2020.
- [17] S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, T. Delise, « Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: elaborazione database open-source di proprietà termofisiche di nuove miscele di sali fusi bassofondenti,» *Report RdS/PTR(2021)/081*, 2021.
- [18] S. Sau, M. Ferrara, N. Corsaro, L. Della Seta , «Caratterizzazione termo-fluidodinamica di miscele ternarie di sali fusi,» *Report RdS/PAR2015/261*.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nell'ambito della presente linea di attività LA1.21 è stato sottoscritto un contratto per "Servizi di assistenza tecnico scientifica per impianti a sali fusi". Le attività svolte con esito positivo nell'ambito del predetto contratto sono:

- svuotamento impianto MoSE;
- verifica di integrità e funzionalità del circuito idraulico dell'impianto MoSE;
- verifica di integrità e funzionalità dei componenti dell'impianto MoSE;
- supporto alla realizzazione della nuova sezione di prova per i test di corrosione;
- verifica funzionale della sezione realizzata;
- assistenza alla prima fusione e riempimento dell'impianto MoSE con la miscela di sali quaternaria.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono state realizzate pubblicazioni scientifiche aventi per oggetto i risultati della LA1.21.

## 10 Eventi di disseminazione

I risultati della LA1.21 non sono stati presentati in eventi di disseminazione.