



Ricerca di Sistema elettrico

Nitrati fusi come fluido termovettore in caldaie alimentate a biomasse. Compatibilità di materiali con sali ternari contenenti litio e calcio

S. Sau, N. Corsaro, A. Tizzoni, M. Agostini, A. Masci

NITRATI FUSI COME FLUIDO TERMOVETTORE INTERMEDIO PER CICLI ORC ALIMENTATI DA BIOMASSE .
COMPATIBILITÀ DI MATERIALI CON SALI TERNARI CONTENENTI LITIO E CALCIO

S. Sau, N. Corsaro, A. Masci, M. Agostini (ENEA), A. Tizzoni (Università Tor Vergata)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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: Sviluppo di sistemi di produzione dell'energia elettrica e cogenerativi e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

INDICE	3
1 SOMMARIO	4
2 INTRODUZIONE	5
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
3.1 PROPRIETÀ TERMO CHIMICO FISICHE DI MISCELE TERNARIE CONTENENTI NITRATI DI LITIO E DI CALCIO	7
3.1.1 <i>Riassunto proprietà termofisiche</i>	7
3.1.2 <i>Riassunto stabilità termica</i>	7
3.2 STUDIO DI COMPATIBILITÀ IN CONDIZIONI STATICHE FRA LA MISCELA DI NITRATI TERNARIA CONTENENTE LITIO E DUE ACCIAI: SS 316 L E SS 430.....	8
3.2.1 <i>Procedura sperimentale</i>	8
3.2.2 <i>Materiali investigati</i>	9
3.2.3 <i>Prove a 550 °C per 8000 ore</i>	10
3.2.4 <i>Riepilogo risultati a 550 °C</i>	13
3.2.5 <i>Prove a 590 °C per 8000 ore</i>	13
3.2.6 <i>Riepilogo risultati a 590 °C</i>	16
3.3 STUDIO DI COMPATIBILITÀ IN CONDIZIONI STATICHE FRA LA MISCELA DI NITRATI TERNARIA CONTENENTE CALCIO E DUE ACCIAI: SS 430 E T91.....	17
3.3.1 <i>Procedura sperimentale</i>	17
3.3.2 <i>Descrizione acciaio T91</i>	17
3.3.3 <i>Prove a 400 °C per 1000 ore</i>	18
3.4 COMPATIBILITÀ FRA MISCELE DI NITRATI TERNARIE E FLUIDI DI LAVORO PER CICLI ORC	21
3.4.1 <i>Considerazioni preliminari sulle reazioni fra nitrati e fluidi ORC</i>	21
4 CONCLUSIONI.....	23
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24

1 Sommario

I nitrati fusi (miscele di nitrati alcalini ed alcalino terrosi) possono essere vantaggiosamente utilizzati come fluido di trasporto termico intermedio, in un impianto cogenerativo, fra una caldaia a biomasse e un fluido per un ciclo Rankine organico (ORC).

Il lavoro previsto per questa annualità può essere riassunto come segue:

- Finalizzazione della raccolta delle proprietà termofisiche delle due miscele ternarie contenenti rispettivamente nitrato di calcio e nitrato di litio.
- Prove di compatibilità fra i due ternari, considerati il più vicino possibile al loro limite superiore di temperatura, e materiali componentistici dei suddetti impianti cogenerativi

Data il basso costo, il basso punto di inizio solidificazione e la relativa facile reperibilità, una miscela ternaria già proposta dal Sandia, e commercializzata come Hitec XL [1] ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 42,2:15,3:42,5% in peso) si può ritenere di grande interesse per questo scopo, sia per l'utilizzo come fluido di trasporto termico che di storage. Più costoso, ma potenzialmente interessante, è sicuramente un fluido termico contenente nitrato di litio ($\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 30:18:53% in peso) [2], ma esso può presentare altri vantaggi vista la viscosità molto più bassa rispetto all'Hitec XL ed una migliore stabilità termica; comunque non abbastanza economico per essere utilizzato come fluido di storage termico (HSM: "heat storage material"), quest'ultimo ternario potrebbe essere convenientemente usato come fluido di trasporto termico (HTF "heat transfer fluid"), anche accoppiato con il ternario con il calcio usato come HSM.

Proseguendo le attività descritte negli scorsi due report, nel corso di questa annualità, si sono caratterizzati questi fluidi basso-fondenti rispetto alla compatibilità con acciai usati come materiale da costruzione per scambiatori, tubi e valvole.

Il lavoro svolto nel periodo descritto in questa annualità può essere riassunto in questo modo:

- Da dati ottenuti nell'ambito di progetti Europei [3] si può stabilire che la miscela ternaria con il litio è stabile fino a circa 600 °C. Comunque un livello termico così alto non è strettamente necessario per lo scopo di questo lavoro, si è comunque ritenuto importante ottenere dati del più largo utilizzo possibile, per cui una campagna sperimentale è stata effettuata a 550 e 590 °C e per 8000 ore studiando la compatibilità (in condizione statiche, per immersione) di due acciai inox: uno austenitico (316 L) e uno ferritico (430) con tale miscela (prove effettuate presso i laboratori ENEA del Brasimone). Il risultato mostra una buona resistenza del primo ed una tendenza allo sfogliamento della superficie del 430. L'utilizzo di acciai a più basso costo potrà essere verificato per impieghi a temperature inferiori.
- Come mostrato nello scorso report, la miscela ternaria con il calcio ha mostrato un limite superiore di stabilità termica di poco superiore ai 400 °C. Per questo motivo sono state effettuate prove di compatibilità a tale temperatura, in particolare, visto il livello termico utilizzato, non si è ritenuto necessario testare un acciaio inox, ma sono stati presi in considerazione due materiali meno costosi: una lega ferritica (430) ed un "carbon steel" (T91). Si è operato per immersione in condizioni statiche per 1000 ore, e, inizialmente, per simulare una condizione reale di partenza di un serbatoio di accumulo termico, si sono tenuti i provini a contatto con la miscela idrata a freddo per circa 24 ore. L'analisi metallografica mostra una buona resistenza dello strato superficiale dei provini metallici e l'assenza di fenomeni di spalling e pitting e di attacchi intergranulari, incoraggiando a proseguire nella ricerca di materiali da costruzione il meno costosi possibile per sistemi operanti a temperature massime di circa 400 °C, da testare comunque per periodi maggiori di tempo.
- Considerando che i nitrati fusi vengono usati come mezzo termico intermedio per il trasporto di calore ad un fluido di lavoro per cicli ORC, è necessario studiare la compatibilità fra questi due vettori termici, in maniera da avere dei criteri previsionali per eventuali perdite che producono mescolamenti fra i due fluidi. Un'analisi termodinamica preliminare mostra, come aspettato, una potenziale grande instabilità dei fluidi ORC a contatto con forti ossidanti come i nitrati, evidentemente, la cinetica di tali reazioni andrà investigata nel prossimo futuro per avere dei criteri predittivi e per una corretta valutazione della sicurezza in questo genere di impianti.

2 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 alcune applicazioni dell'industria chimica. Negli ultimi anni sono stati effettuati studi per investigare le possibilità di utilizzare questi fluidi inorganici come vettori energetici da caldaie a combustibile fossile, oppure come sistemi di storage termico a calore sensibile, anche in associazione con sistemi di concentrazione solare ad alta temperatura per produzione di energia elettrica mediante cicli combinati.

E' chiaramente preliminarmente necessario il fluido termico da utilizzare sia per trasportare il calore dal ricevitore solare e/o dalla caldaia a biomasse 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 potrebbe 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 alcuni vantaggi, e sono largamente come HTF, ma che sono costosi, altamente inquinanti, in genere pericolosi per la salute umana (soprattutto quelli utilizzabili a temperature più alte) e notevolmente infiammabili, la selezione si è focalizzata su miscele di nitrati/nitriti di metalli alcalini o di calcio. Dai risultati ottenuti nei precedenti report, si può riassumere:

- è necessario selezionare fluidi il più basso-fondente possibili e stabili sopra i 400 °C. E inoltre necessario valutare la disponibilità commerciale ed il costo di tali materiali.
- tre miscele sono state selezionate come interessanti: una miscela ternaria contenente calcio nitrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 42,2/15,3/42,5% in peso), una con nitrito di sodio (prodotto commerciale denominato HITECH® salt, $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$ 7:53:40% in peso), ed una con nitrato di litio ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3$ 18/52/30 in percentuale in peso)
- La miscela contenente litio presenta tutti i vantaggi della miscela binaria comunemente utilizzata per gli impianti solari a concentrazione (denominata "solar salt": $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 60/40 in peso), ed è quindi stabile fino a circa 600 °C. In più 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). Il suo utilizzo può essere interessante come HTF, anche per scopi non inerenti questo report. I parametri termofisici di questo ternario sono stati investigati dall'ENEA nell'ambito di progetti Europei.
- Il fluido contenente nitrito è bassofondente, ma la stabilità termica in aria è limitata a circa 430 °C (circa 530 °C sotto azoto). Inoltre, il nitrito è parecchio più tossico del nitrato. Vista la richiesta di sistemi che limitano al massimo l'incompatibilità ambientale ed umana, per adesso lo studio di questo fluido, comunque molto interessante, non è stato approfondito.
- 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. La viscosità è comunque più alta rispetto agli altri fluidi, e raggiunge valori molto elevati, intorno alle centinaia di centipoise, vicino al punto di congelamento (circa 140 °C). La stabilità termica è limitata a circa 425 °C (vedi report precedente).

Tenendo il tutto in considerazione due ipotesi applicative possono essere proposte: l'utilizzo del ternario con il calcio come materiale di accumulo termico a calore sensibile (HSM) e l'utilizzo della stessa miscela o del ternario con il litio come fluido di trasporto termico (HTF).

E' di notevole interesse, che va anche oltre lo specifico di questo lavoro, verificare la compatibilità del ternario contenente litio con acciai utilizzati come materiale da costruzione per scambiatori, tubi, valvole e parti di pompe. Due leghe sono state selezionate per prove in statico di e per 8000 ore: SS 316 L e SS 430.

Riguardo il ternario con il calcio, la stabilità termica limita la temperatura di utilizzo a poco più di 400 °C, comunque, questo può consentire l'utilizzo di leghe meno pregiate, come "carbon steel", a contenuto di cromo relativamente basso. In particolare sono stati selezionati per 1000 ore di prove in condizioni statiche a 405 °C: SS 430 e il T91.

La compatibilità fra le miscele ternarie e i fluidi organici utilizzati nei cicli ORC è stata investigata da un punto di vista della spontaneità e dei calori delle reazioni coinvolte; l'evidente potenziale reattività di composti organici a contatto con forti ossidanti come i nitrati è, come aspettato, confermata.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Proprietà termo chimico fisiche di miscele ternarie contenenti nitrati di litio e di calcio

3.1.1 Riassunto proprietà termofisiche

Nelle scorse due annualità sono stati inseriti i dati riguardanti il ternario con il calcio, quelli riguardanti il ternario con il litio erano già stati investigati dall'ENEA nell'ambito di un precedente progetto europeo [3], e confermano i valori presenti nella letteratura scientifica[2]. Le seguenti tabelle 1 e 2 riassumono le relazione empiriche da utilizzare per ricavare le proprietà termofisiche in funzione della temperatura.

Tabella 1. Proprietà termofisiche ternario con il calcio in funzione della temperatura (intervallo 140-400 °C)

Proprietà	Equazione	Riferimento	Note
Calore specifico - Cp	$C_p = 0,0017 * T + 1,5808$	ENEA*	$C_p [J K^{-1} g^{-1}]$ $T [^{\circ}C]$
Densità - ρ	(approssimata: utilizzati dati per miscela quaternaria con Ca, Li, Na, K [2]) $\rho = 0,0005 * T + 1,65$	2	$\rho [g/mL]$ $T [^{\circ}C]$
Viscosità- μ	$\mu = 4E+07 * T^{-3,902}$	ENEA*	$\mu [cp] [mPa s]$ $T [^{\circ}C]$
Conducibilità termica - k	(approssimata: utilizzati dati per miscela quaternaria con Ca, Li, Na, K [2]) $K = 0,0005 * T + 0,4$	2	$K [W ^{\circ}C^{-1} m^{-1}]$ $T [^{\circ}C]$
Diffusività termica - α	$\alpha = \frac{k 10^{-2}}{c_p \rho}$		$\alpha [cm^2/sec]$ K, Cp, ρ da [2]

*Vedi risultati in report precedenti

Tabella 2. Proprietà termofisiche ternario con il litio in funzione della temperatura (intervallo 120-600 °C)

Proprietà	Equazione	Riferimento	Note
Calore specifico - Cp	$C_p = 0,0003 * T + 1,5395$	2*Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.	$C_p [J K^{-1} g^{-1}]$ $T [^{\circ}C]$
Densità - ρ	$\rho = 0,0005 * T + 1,65$	2	$\rho [g/mL]$ $T [^{\circ}C]$
Viscosità- μ	$\mu = 58,752 * T^{-1,69}$	2*	$\mu [cp] (mPa s)$ $T [^{\circ}C]$
Conducibilità termica - k	$k = 0,0005 * T + 0,4$	2	$K [W ^{\circ}C^{-1} m^{-1}]$ $T [^{\circ}C]$
Diffusività termica - α	$\alpha = \frac{k 10^{-2}}{c_p \rho}$		$\alpha [cm^2/sec]$ K, Cp, ρ da [2]

*confermati da dati ENEA [3]

3.1.2 Riassunto stabilità termica

Come riportato nel lavoro svolto nelle annualità precedenti, il ternario con il calcio risulta stabile fino all'intervallo fra 400 e 425 °C, dove la formazione di ossido di calcio comincia ad essere rilevabile. Il limite di superiore di temperatura per il ternario con il litio, sempre considerato come la temperatura di insorgenza rilevabile di ossidi alcalini, risulta praticamente uguale a quello del "solar salt", cioè di circa 600 °C, come dimostrato da una campagna sperimentale ENEA sviluppata nell'ambito di un progetto europeo [3].

Come conclusione e riassunto delle considerazioni sulla stabilità termica, è interessante riportare un'analisi termogravimetrica (Mettler Toledo TGA/DCS 1, rampa di temperatura: da 50 a 350 °C 15 °C/min, da 350 a 700 °C, 5 °C/min, aria 10 NmL/min) che compara il comportamento del "solar salt" e dei due ternari (Figura 1).

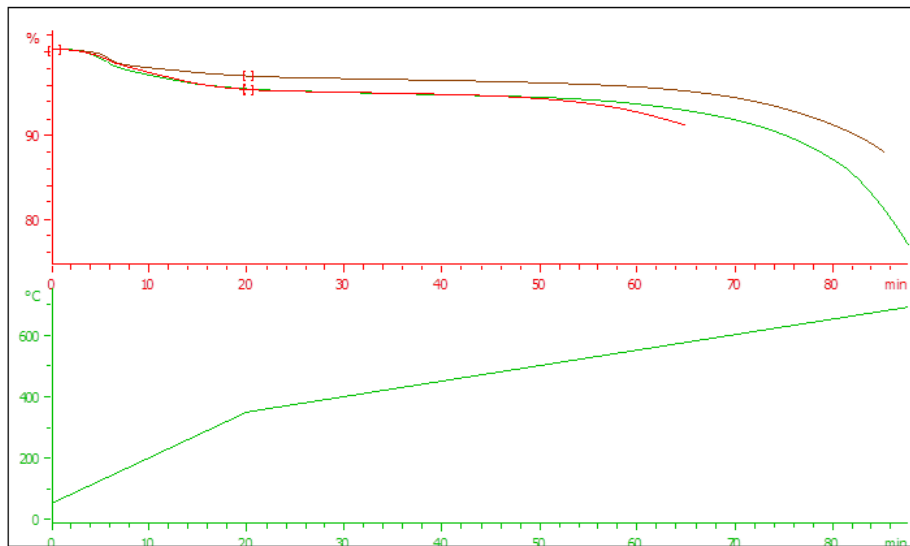


Figura 1. Curve TGA (sopra) per il "solar salt" (nero), il ternario con il litio (verde) ed il ternario con il calcio (rosso). Sotto è mostrata la rampa di temperatura utilizzata

Dopo un'iniziale perdita di umidità, le curve cominciano a mostrare significative perdite di peso dopo una temperatura di 400 °C circa per il ternario con il calcio e 500 °C per il solar salt ed il ternario con il litio. In tutti e tre i casi le perdite in peso sono solo parzialmente dovute a reazioni di decomposizione, ma sono anche dovute alla tensione di vapore dei sali fusi e questo effetto risulta assolutamente preponderante ad alte temperature; questo fatto rende le analisi termogravimetriche evidentemente non adatte allo studio delle reazioni di decomposizione dei nitrati, a meno che uno strumento per l'analisi dei gas uscenti non venga posto all'uscita della termobilancia.

Comunque, una corretta analisi delle curve conferma i risultati ottenuti con una diretta analisi del fuso. Nelle curve per il solar salt ed il ternario con il litio, la differenza fra le quali potrebbe essere dovuta a diverse volatilità del liquido, solo da 500 °C in poi è possibile rilevare perdite in peso, dovute a reazioni di formazione di ossigeno e azoto, indistinguibili con questo metodo. D'altra parte una netta perdita in peso è già rilevabile da circa 400 °C per il ternario con il calcio, questo comportamento non è evidentemente dovuto ai nitrati di sodio e potassio ma può solo essere attribuito al nitrato di calcio, il quale, vista l'instabilità del corrispondente nitrito, decompone ad ossido di calcio, come già verificato dall'analisi diretta descritta negli scorsi report.

3.2 Studio di compatibilità in condizioni statiche fra la miscela di nitrati ternaria contenente litio e due acciai: SS 316 L e SS 430

3.2.1 Procedura sperimentale

Questa campagna sperimentale è stata svolta presso i laboratori del centro ricerche ENEA del Brasimone. I provini (rettificati, presentanti saldature e pesati) sono stati immersi nella miscela ternaria, contenuta in crogioli di acciaio inox, forniti di un sistema di riscaldamento e di controllo della temperatura (Fig. 2). Due temperature sono state considerate, 550 e 590 °C, ed il tempo di contatto è stato di 8000 ore. Dopo tale

period I campioni sono stati estratti, puliti ed analizzati. Analisi SEM e EDS sono state effettuate sulle superfici dei provini; in questo modo sono stati anche misurati gli spessori degli strati ossidati (partendo dall'interfaccia sale fuso/strato ossido fino all'inizio del bulk della lega). Lo strumento SEM usato è un FEI, modello Inspect S, con una sonda EDS modello Genesis.



Figura 2. Sistema sperimentale (crogioli di acciaio INOX tracciati e rispettivi controllori di temperatura) utilizzato per le prove di compatibilità fra la miscela ternaria $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3$ 18/52/30 (p%) e gli acciai SS 316 L e SS 430

3.2.2 Materiali investigati

3.2.2.1 Descrizione SS 316 L

Nella tabella 3 è riportata la composizione dell'acciaio inox SS 316 (classificazione AISI) nella sua variante a basso contenuto di carbonio (SS 316 L), il ferro è naturalmente il complemento a 100.

Tabella 3. Composizione AISI 316 L

Elemento	p%	
	Min	Max
C	-	0,03
Mn	-	2
Ni	10	14-15
Cr	16	18
Mo	2	3
S	-	0,03
Si	-	1
P	-	0,045

Questa lega ha struttura austenitica, e perciò oltre al cromo contiene nichel ed inoltre, in minore quantità, molibdeno, la cui presenza aumenta la resistenza alla corrosione e meccanica anche ad alte temperature. Questo tipo di acciaio presenta proprietà molto simili ad un altro comunemente usato, l' SS 304, ma, rispetto a quest'ultimo, è riportato come utilizzabile a temperature superiori. La versione qui usata, a basso tenore di carbonio, presenta il principale vantaggio di minimizzare la precipitazione di carburi, che esporrebbero potenziale ad attacco corrosivo intergranulare, durante le operazioni di saldatura. Assieme all'AISI 304,

l'utilizzo di questo materiale era stato proposto per impianti solari a concentrazione a temperature intermedie (fino a 550 °C circa), in particolare per i tubi ricevitori [4], comunque erano stato successivamente dimostrati effetti di sensibilizzazione ad alta temperatura, con precipitazione di carburo di cromo e successivo attacco intergranulare nel momento in cui, per lavori di manutenzione per esempio, la lega era esposta ad agenti ambientali corrosivi [5]. Per temperature superiori a 500 °C i materiali da costruzione per impianti solari sono attualmente acciai più pregiati (SS 321H o SS 347 H) ma il 316 L rimane comunque, vista la sua buona resistenza, un ottimo termine di paragone per confrontare altri materiali.

3.2.2.2 Descrizione SS 430

Nella tabella 4 è riportata la composizione (in percentuale in peso, e con il ferro complementare a 100) dell'acciaio SS 430.

Tabella 4. Composizione AISI 430

Elemento	p%	
	Min	Max
C	-	0,12
Mn	-	1
Mo	-	-
Ni	-	0,5
Cr	16	18
S	-	0,03
Si	-	1
P	-	0,04

E' uno degli acciai ferritici più comunemente usati. Possiede buona resistenza meccanica, al calore ed alla corrosione fino ad oltre 800 °C. L'assenza di nichel e molibdeno lo rende un prodotto meno costoso rispetto ai già descritti austenitici.

3.2.3 Prove a 550 °C per 8000 ore

3.2.3.1 Risultati per SS 316 L

La Fig. 3 riporta l'analisi SEM della superficie del campione di 316 L saldato, tenuto a contatto per 8000 ore a 550 °C con la miscela ternaria con il litio. Lo strato di ossido è sempre e con spessore omogeneo (6-10 micron, come riportato in figura 4), il comportamento ossidativo tra la zona vicino alla saldatura (da ora in poi definita come ZTA: "zona termicamente alterata") e lontano da essa non mostra differenze apprezzabili.

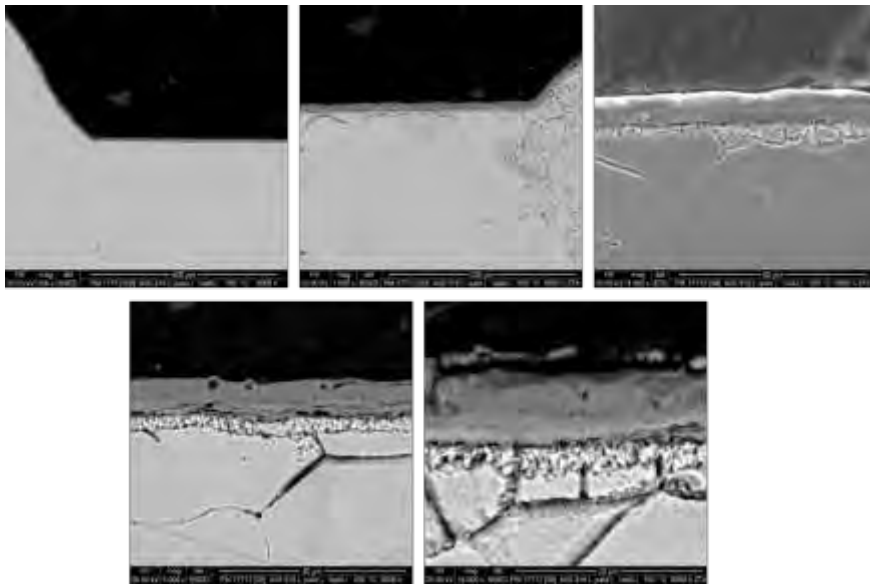


Figura 3. Acciaio 316 L, dopo 8000 ore a 550 °C: immagini SEM, ad ingrandimenti crescenti zona superficiale

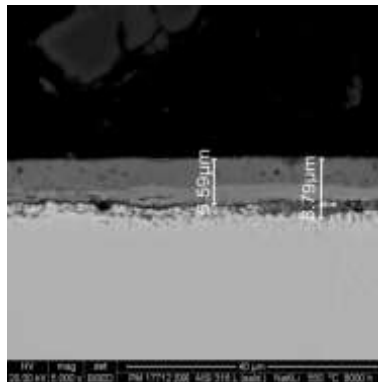


Figura 4. Acciaio 316 L, dopo 8000 ore a 550 °C: spessore dello strato superficiale ossidato

L'analisi EDS, mostrata in Fig. 5 per quattro differenti zone, mostra assenza di cromo e nichel nello strato esterno dell'ossido; questo fenomeno può essere dovuto al dissolvimento del Cr (come cromato) nel sale fuso, come già riportato in letteratura [6] [7]. Lo strato interno dell'ossido invece contiene molto cromo (25 %) e poco nichel (2 %). Il Ni si trova accumulato nello strato ancora più interno dell'ossido, fra il bulk e lo strato passivante. Il quarto punto riportato in Fig. 5 rappresenta la matrice (bulk) a 5 micron dallo strato ossidato.

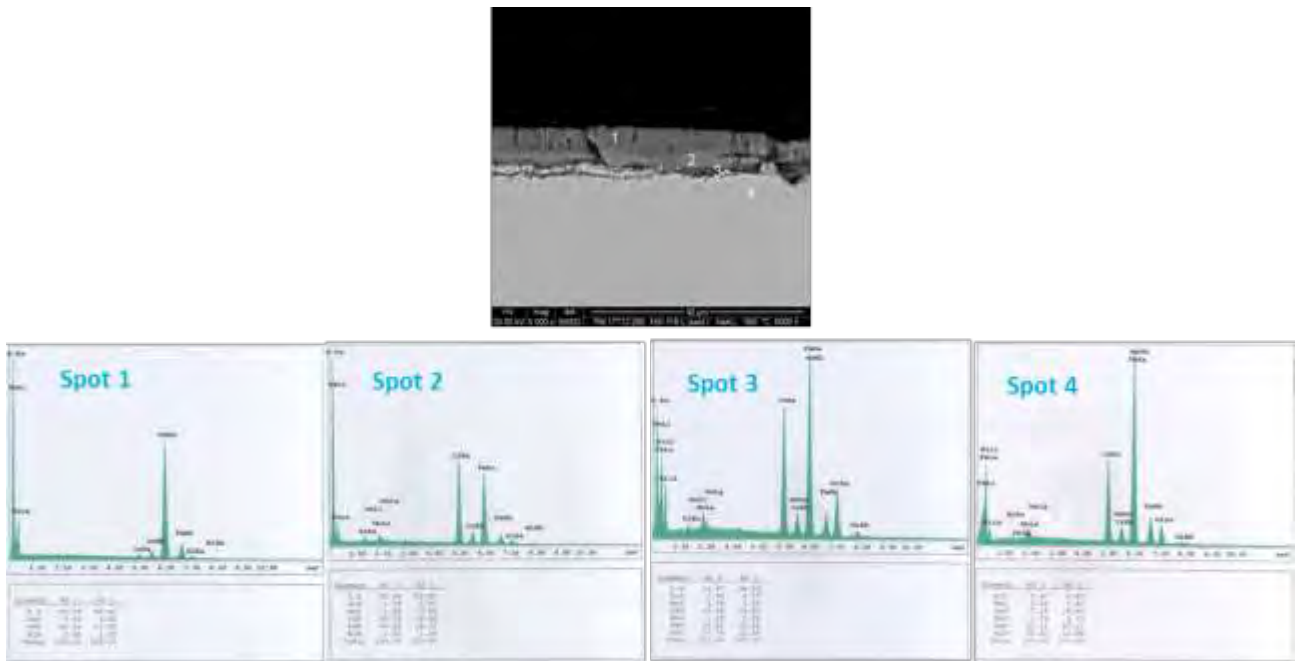


Figura 5. Acciaio 316 L, dopo 8000 ore a 550 °C: analisi EDS nei quattro punti indicati nell'immagine SEM in alto

3.2.3.2 Risultati per SS 430

La Fig. 6 riporta le immagini SEM della superficie del campione di 430 saldato. Si individuano due strati di ossido, di aspetto molto fragile. L'ossido è comunque sempre presente e con spessore omogeneo (7 micron, max 12 micron in piccolissime zone del campione, come si può vedere nell'ingrandimento in basso a sinistra di Fig. 6) sia nella ZTA che lontano dalla saldatura.

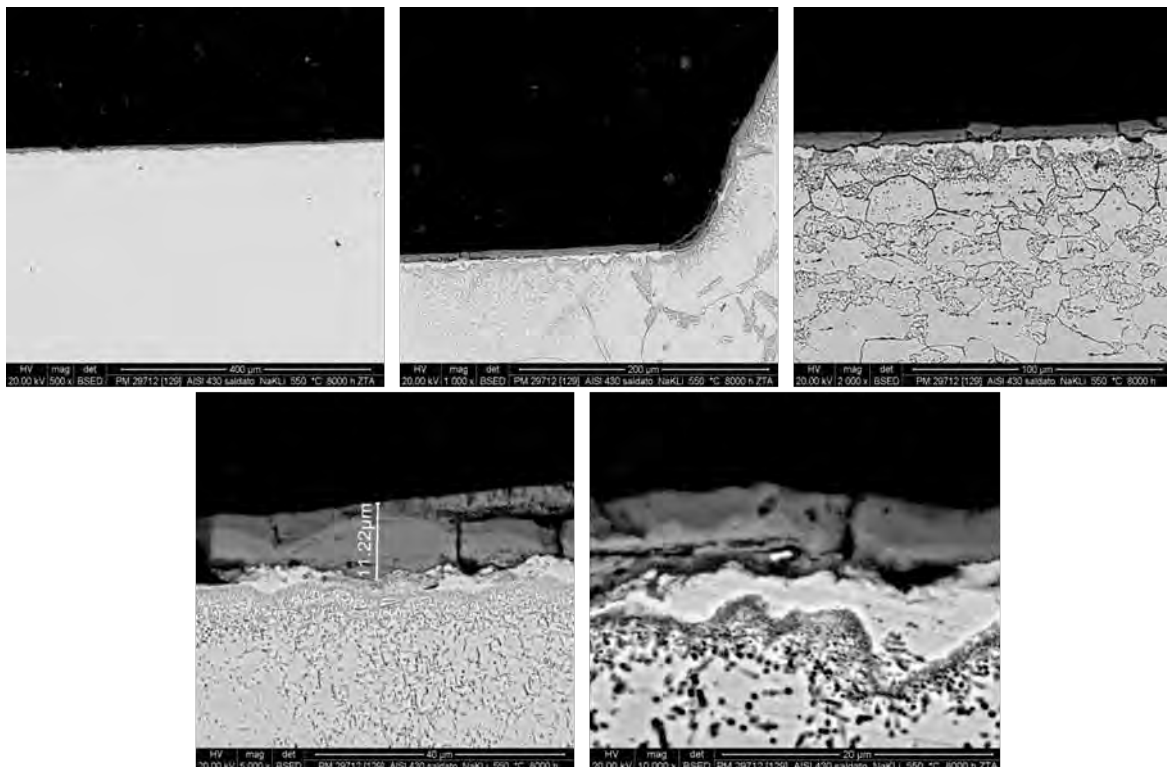


Figura 6. Acciaio 430, dopo 8000 ore a 550 °C: immagini SEM, ad ingrandimenti crescenti zona superficiale

L'analisi EDS, mostrata in Fig. 7 per tre differenti zone, mostra assenza di cromo e nichel nello strato esterno dell'ossido (punto 1), così come una diminuzione di Cr è anche rilevata a 2 micron di distanza dallo strato esterno (punto 2); anche in questo caso, il dissolvimento del Cr (come cromato) nei nitrati fusi è riportato nella letteratura scientifica [7]. La composizione della matrice è quella aspettata a 5 micron dallo strato di ossido (punto 3).

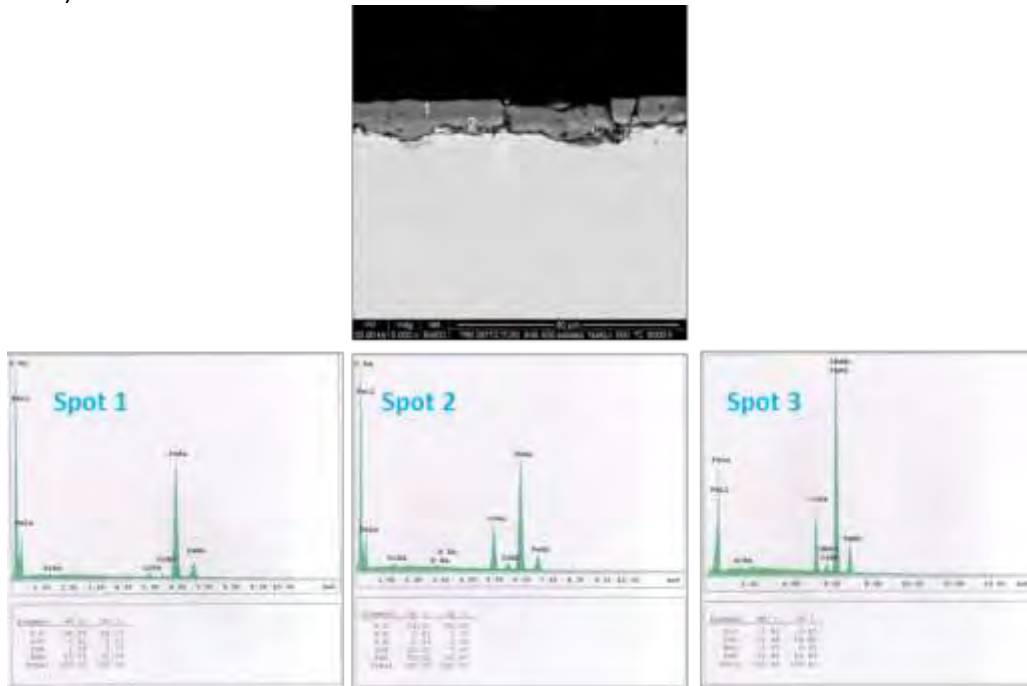


Figura 7. Acciaio 430, dopo 8000 ore a 550 °C: analisi EDS nei quattro punti indicati nell'immagine SEM in alto

3.2.4 Riepilogo risultati a 550 °C

Il comportamento del 316 L conferma quanto già riportato in letteratura per la miscela binaria senza litio, e dimostra che l'aggiunta di Li nel fluido ha un'influenza non significativa o comunque rilevabile. Le immagini SEM e l'analisi EDS evidenziano invece una minore solidità dello strato protettivo nel SS 430, che comunque, perlomeno in condizioni statiche, non sembra venire meno. Per verificare l'eventuale utilizzo di questo acciaio ferritico sarebbe necessario misurare la diminuzione di spessore nel tempo, considerando che una perdita annuale inferiore ai 20 micron/anno è riportata per gli acciai austenitici a contatto con il binario [4][8][9].

3.2.5 Prove a 590 °C per 8000 ore

3.2.5.1 Risultati per SS 316 L

Le immagini SEM sono mostrate in Fig. 8, lo strato di ossido è quasi dappertutto presente, ma con sfogliature longitudinali. Il comportamento fra la ZTA e lontano da essa non mostra differenze apprezzabili. Lo spessore dello strato passivante varia da 20 a 25 micron (Fig. 9).

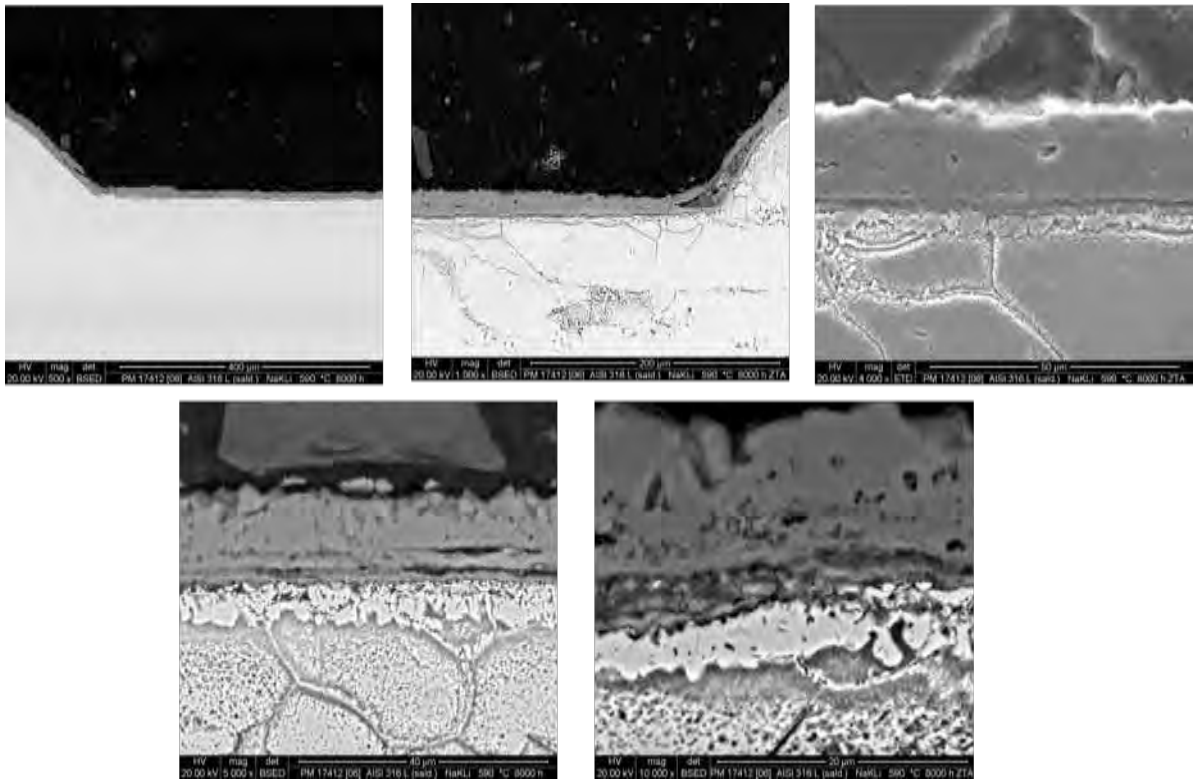


Figura 8. Acciaio 316 L, dopo 8000 ore a 590 °C: immagini SEM, ad ingrandimenti crescenti zona superficiale

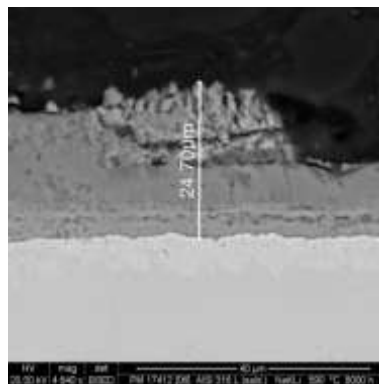


Figura 9. Acciaio 316 L, dopo 8000 ore a 590 °C: spessore dello strato superficiale ossidato

Le analisi EDS sono mostrate nella Figura 10, nello strato esterno dell'ossido (punto 1) si rileva assenza di cromo e poco Nichel, in quello interno (punto 2) diminuisce il cromo (rispetto alla matrice) al 13% e c'è poco Ni (6%). A 2 micron dall'ossido si evidenzia (zona più chiara, punto 3) una netta migrazione di Nichel dalla matrice, con una percentuale in peso del 26 % (e 7% di Cr), il punto 4 rappresenta la composizione del bulk a 5 micron dallo strato passivato.

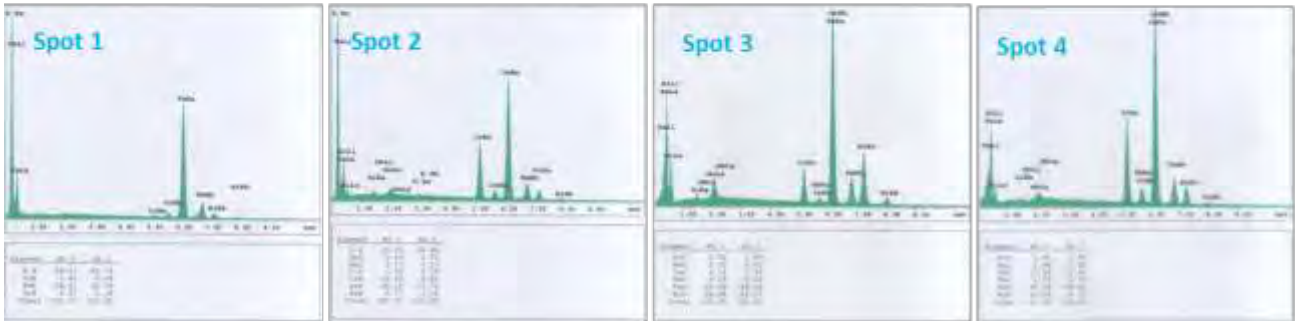
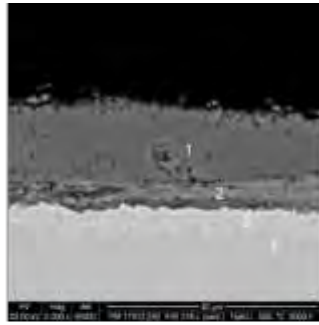


Figura 10. 316 L, dopo 8000 ore a 590 °C: analisi EDS nei quattro punti indicati nell'immagine SEM in alto

3.2.5.2 Risultati per SS 430

L'analisi SEM è riportata nella figura 11, l'ossido presenta evidenti fenomeni di spalling ed è spesso assente causa distacco e la superficie della matrice di acciaio mostra evidenti segni di danneggiamento.

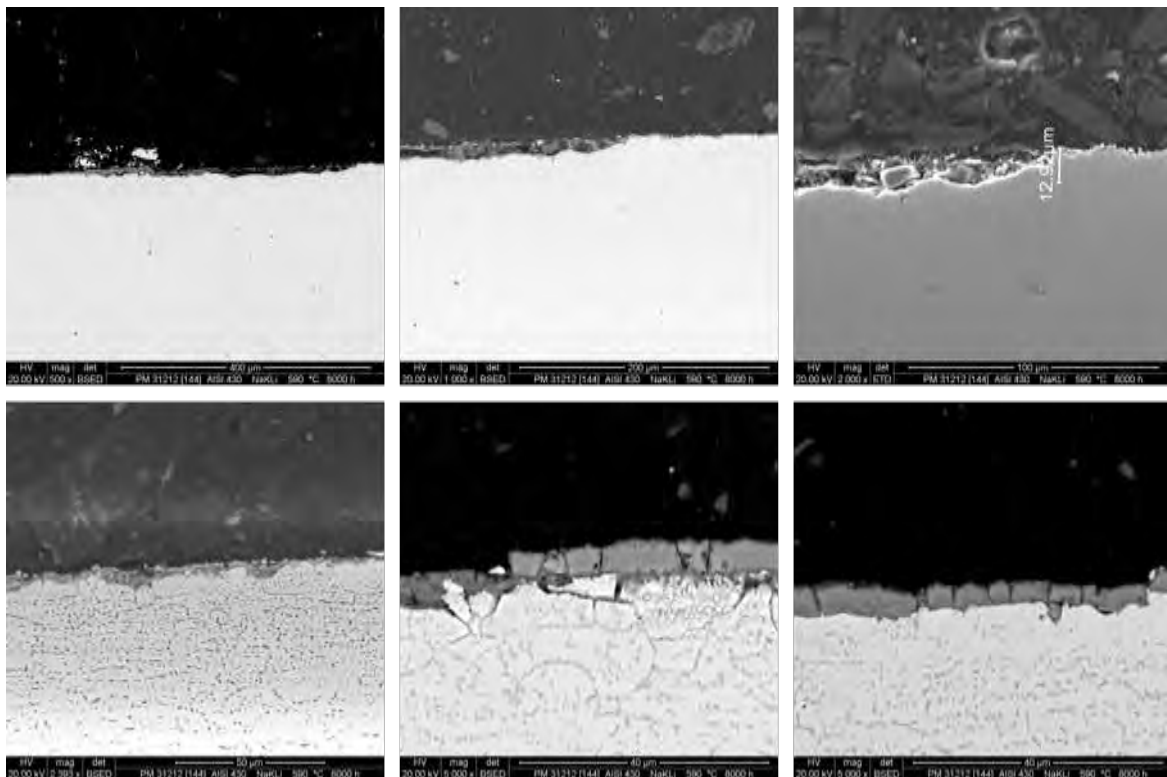


Figura 11. SS 430, dopo 8000 ore a 590 °C: immagini SEM, ad ingrandimenti crescenti zona superficiale

Le misure EDS (Fig. 12) mostrano l'assenza di cromo sulla superficie ed una sua parziale deplezione anche a tre micron da essa (punti 1 e 2).

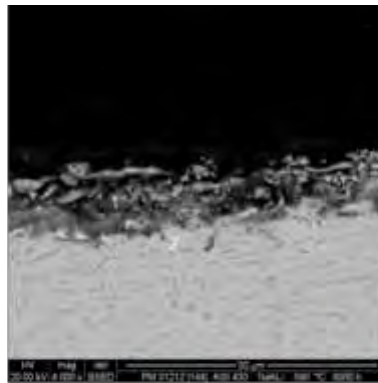


Figura 12. SS 430, dopo 8000 ore a 590 °C: analisi EDS sui due punti indicati nella figura in alto

3.2.6 Riepilogo risultati a 590 °C

La tipica temperatura massima di lavoro di un impianto solare a concentrazione è di 550 °C per cui un livello di 590 °C potrebbe essere solo raggiunto per brevi periodi durante eventuali picchi di temperatura, comunque l'utilizzo di nitrati alcalini fusi come fluidi per recupero di calore può essere interessante anche ad alte temperature. Anche a 590 °C i dati sul 316 L trovano riscontro nella letteratura scientifica, confrontando con quelli già ottenuti per la miscela binaria senza litio [8][9], e confermano che per un uso prolungato a contatto con sali fusi sopra i 550 °C dovrebbero essere utilizzati acciai speciali [9].

3.3 Studio di compatibilità in condizioni statiche fra la miscela di nitrati ternaria contenente calcio e due acciai: SS 430 e T91

3.3.1 Procedura sperimentale

Per le prove di compatibilità con il ternario con il calcio, sono stati testati per 1000 (le risorse per questa annualità non hanno consentito prove a più lunga durata, che sono comunque auspicabili per il futuro) ore a 400 °C l'AISI 430 ed un acciaio a basso contenuto di cromo, il T91, interessante visto il relativo basso costo. In figura 13 sono mostrati l'apparato sperimentale e l'aspetto dei provini dopo il periodo di prova. La temperatura effettiva è stata misurata con una termocoppia inserita circa al centro del fuso (circa 500 g), visto il fenomeno di stratificazione termica di questi materiali, si può solo misurare una temperatura media, che può variare, a seconda del livello verticale del fluido di più o meno 15 °C. Alla fine del periodo di prova, i provini sono stati lavati in acqua ed analizzati al SEM/EDS.

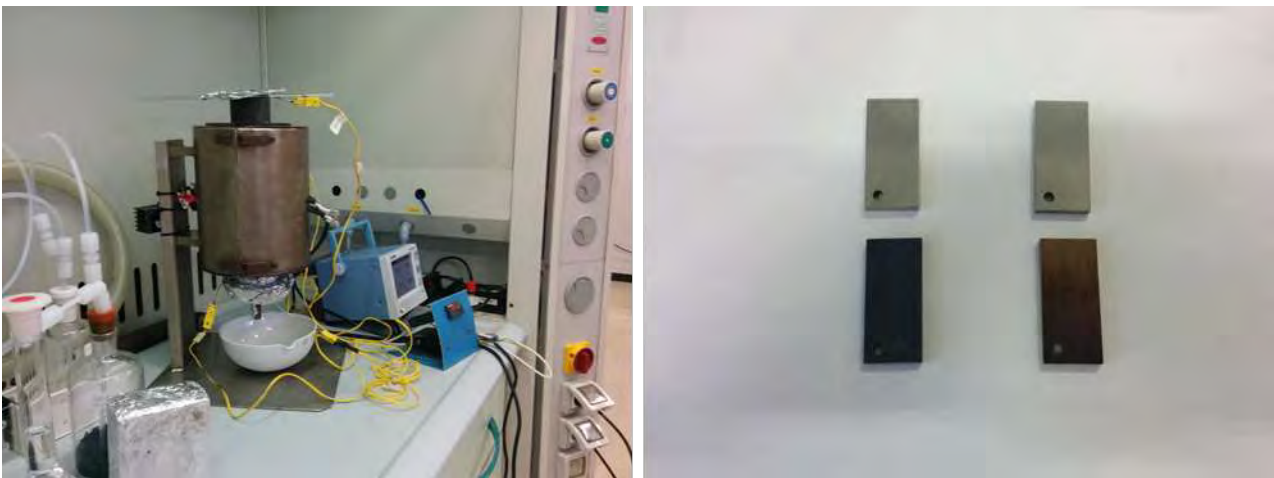


Figura 13. Set-up sperimentale (a sinistra) per le prove di compatibilità fra il ternario con il calcio e due tipi di acciaio (AISI 430 e T91); a destra è mostrato l'aspetto dei provini (sotto, sinistra T91, destra SS 430) dopo l'estrazione dal serbatoio ed il lavaggio, confrontati con due provini non usati (sopra)

3.3.2 Descrizione acciaio T91

Si tratta di un acciaio a più basso contenuto di cromo rispetto ad un'inossidabile (che contiene almeno il 12% di cromo), ma comunque ne contiene in quantità non bassa (circa 9%). Può essere definito come un caso intermedio fra acciai economici a contenuto di cromo minore del 5% (in genere denominati "carbon steels") e acciai inox più pregiati. Nonostante qualche difficoltà rispetto alla saldatura, dove un pre riscaldamento è necessario, la caratterizzazione della sua resistenza alla corrosione è interessante in quanto rappresenta un eventuale primo passo per lo studio a temperature uguali od inferiori a 400 °C di leghe economiche a basso contenuto di cromo.

La tabella 5 descrive la composizione tipica dell'acciaio T91.

Tabella 5. Composizione T91

Elemento	p%	
	Min	Max
C	0,08	0,12
Mn	0,3	0,6
Mo	0,85	1,05
Ni	-	0,4
V	0,18	0,25
Cr	8	9,5
S	-	0,01
Si	0,2	0,5
P	-	0,02
N	0,03	0,07
Al	-	0,04
Nb	0,06	0,1

3.3.3 Prove a 400 °C per 1000 ore

All'inizio della prova i provini sono stati immersi a 400 °C per 12 °C, quindi raffreddati e tenuti a temperatura ambiente per circa 24 ore; viste le caratteristiche igroscopiche del nitrato di calcio, questo ha comportato per gli acciai un periodo di contatto con i nitrati in ambiente umido. Quindi, il fuso con all'interno i provini è stato riportato gradualmente a 400 °C, e il sistema è stato lasciato in queste condizioni per 1000 ore. Questa operazione è stata effettuata per simulare la situazione nella quale le pareti interne di un serbatoio di storage termico si trovano per un certo periodo di tempo a contatto con il ternario ed acqua durante il periodo di start-up (riempimento e riscaldamento) di questo sistema di stoccaggio di calore.

3.3.3.1 Risultati per SS 430

Il provino presenta una differenza in peso, rispetto a prima dell'immersione, di circa lo 0.08% in meno, dovuto ad una certa perdita dello strato esterno ossidato, che comunque si presenta visivamente abbastanza omogeneo ed adeso su tutti i lati del campione di acciaio. L'analisi superficiale SEM/EDS (Figura 14) mostra una percentuale di cromo praticamente identica, o di poco inferiore, a quella nominale per la lega ed una certa omogeneità nella composizione della superficie; questo potrebbe significare un dissolvimento del cromo (come cromato) significativamente minore nei sali fusi a queste temperature, rispetto a quanto accertato per prove a 550 °C o più (vedi paragrafo 3.2 e [7]).

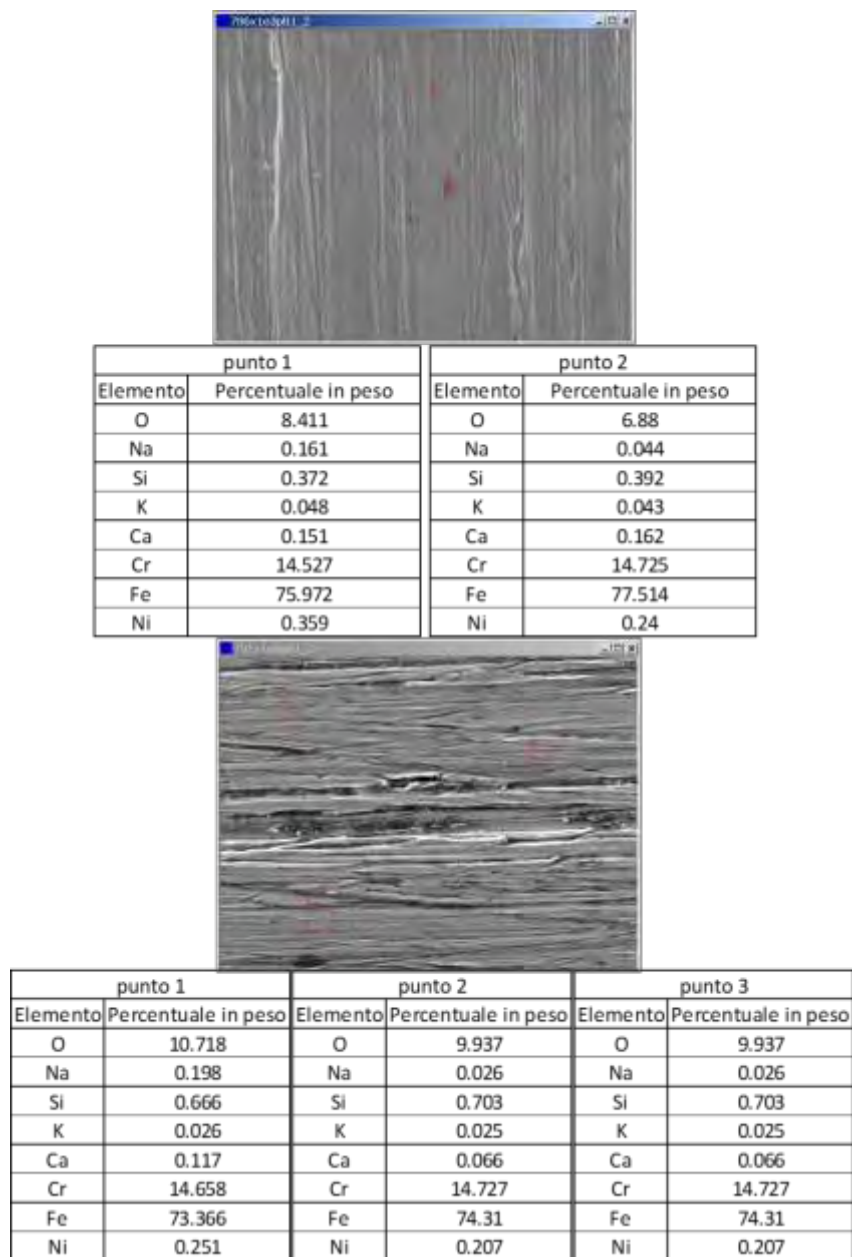


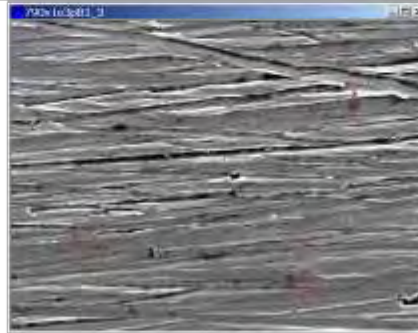
Figura 14. SS 430, dopo 1000 ore a 400 °C: analisi EDS sui due punti indicati nella figura in alto

3.3.3.2 Risultati per T91

Anche in questo caso un ossido abbastanza stabile ed uniforme risulta visivamente ricoprire il provino. La differenza in peso rispetto all'inizio è praticamente trascurabile, presumibilmente, un parziale descaling dell'ossido è stato compensato da un relativo maggiore spessore dello stesso. La Figura 15 mostra l'analisi EDS su alcuni punti della superficie. Rispetto al SS 430 c'è una minore omogeneità, evidenziata da punti a più alta percentuale di ossigeno, e dunque presentanti un maggiore grado di ossidazione, la percentuale in cromo (e molibdeno) corrisponde abbastanza a quella nominale del bulk, confermando quanto discusso nel precedente paragrafo, cioè un probabile minore potere solubilizzante rispetto al cromo e molibdeno (come molibdato) dei nitrati fusi a questa temperatura.



punto 1		punto 2		punto 3		punto 4	
Elemento	Percentuale in peso	Elemento	Percentuale in peso	Elemento	Percentuale in peso	Elemento	Percentuale in peso
O	12.369	O	3.861	O	27.085	O	38.034
Na	0.156	Na	0.157	Na	0.155	Na	0.131
Si	0.249						
K	0.021	K	0.066	K	0.04	K	0.042
Ca	0.284	Ca	0.067	Ca	0.991	Ca	3.093
Cr	7.288	Cr	8.157	Cr	5.677	Cr	5.732
Fe	78.453	Fe	86.866	Fe	65.707	Fe	52.053
Ni	0.319	Ni	0.245	Ni	0.165	Ni	0.139
Mo	0.861	Mo	0.581	Mo	0.179	Mo	0.775



punto 1		punto 2		punto 3	
Elemento	Percentuale in peso	Elemento	Percentuale in peso	Elemento	Percentuale in peso
O	7.312	O	6.813	O	11.417
Si	0.53	Si	0.397	Si	3.224
Cr	8.542	Cr	8.757	Cr	7.867
Fe	82.714	Fe	83.2	Fe	76.53
Ni	0.205	Ni	0.153	Ni	0.246
Mo	0.697	Mo	0.68	Mo	0.715

Figura 15. SS T91, dopo 1000 ore a 400 °C: analisi EDS sui due punti indicati nelle figure in alto, rappresentanti, dall'alto in basso, ingrandimenti crescenti

3.3.3.3 Considerazioni sui risultati ottenuti

I risultati ottenuti confermano la possibilità di utilizzare leghe di relativo basso costo come materiali da costruzione per sistemi di storage e trasporto termico che lavorano a temperature non superiori a circa 400 °C. Risultati molto simili erano già stati riportati in letteratura per miscele quaternarie contenenti litio e calcio nitrato [2]. Questo ribadisce la possibilità di contenere i costi di impianti di cogenerazioni elettrica lavoranti a queste temperatura, così compensando una minore efficienza rispetto alla generazione di energia elettrica rispetto a cicli operanti a 550-600 °C.

Sarà importante nel prossimo futuro sia aumentare i tempi di contatto sia testare l'impiego di materiali con percentuali di cromo ancora minori.

3.4 Compatibilità fra miscele di nitrati ternarie e fluidi di lavoro per cicli ORC

3.4.1 Considerazioni preliminari sulle reazioni fra nitrati e fluidi ORC

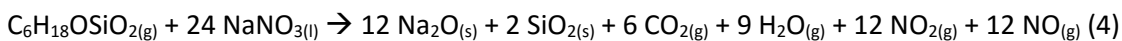
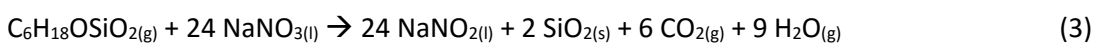
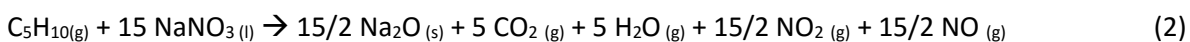
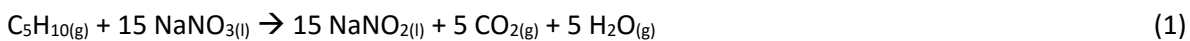
In questi report si sono considerate miscele di nitrati basso fondenti come fluidi da utilizzare sia per lo stoccaggio che per il trasporto del calore da caldaie a biomasse a cicli ORC. E' quindi necessario prevedere possibili interazioni fra i fluidi di lavoro usati per gli ORC e i nitrati ternari, dovute a rotture o perdite negli scambiatori di calore coinvolti.

Un'analisi sperimentale di queste reazioni verrà eventualmente effettuata nel prossimo periodo e descritta nella prossima relazione, in questo paragrafo si riporta un'analisi termodinamica preliminare.

Senza entrare nel dettaglio del funzionamento degli ORC, vari tipi di fluidi di lavoro possono essere utilizzati a seconda del livello termico dell'applicazione considerata. In ordine di temperatura di ebollizione e critica, sono usati: refrigeranti fluorati (p.e. R245fa, C₃H₃F₅), alcani (p.e. ciclo pentano), aromatici (p.e. toluene), oli silicici. A questo stadio non verranno considerati fluidi inorganici.

Per studiare il comportamento termodinamico di eventuali contatti fra fluidi di lavoro e nitrati si prendono in considerazione un composto basso ed uno (relativamente) alto bollente, rispettivamente ciclo pentano (C₅H₁₀) ed un olio silicico. I calcoli sono qui effettuati considerando il sodio nitrato come altro reagente, come rappresentativo dei nitrati alcalini. Riguardo l'olio silicico, è problematico trovare dati termodinamici riguardo i vari prodotti commerciali disponibili, per cui si utilizza come esempio una molecola rappresentativa di un monomero, l'esametilsilossano (C₆H₁₈OSiO₂).

Le reazioni redox bilanciate, considerando un'ossidazione completa degli organici, sono le seguenti:



La situazione più probabile è un passaggio del fluido di lavoro dentro i nitrati fusi, che si trovano praticamente a 1 bar di pressione; essendo i sali nello stato liquido da 120 °C in su, il ciclo pentano si troverà allo stato gassoso, il dimetil silossano si considera come rappresentativo di un polimero silicico che dovrebbe anche trovarsi allo stato gassoso ad 1 bar e già sopra i 150 °C.

I dati termodinamici per reagenti e prodotti sono stati presi dalla letteratura [10][11], solo valori a temperatura ambiente sono stati trovati per gli organici [11][12], e le entalpie ed energie libere di formazione sono state estrapolate usando la legge di Kirchhoff per calcolare la variazione di entalpia con la temperatura e la relazione di Gibbs Helmholtz per stimare l'energia libera di formazione.

In fig. 16 sono mostrati gli andamenti dell'energia di Gibbs e dell'entalpia di reazione da 120 a 320 °C.

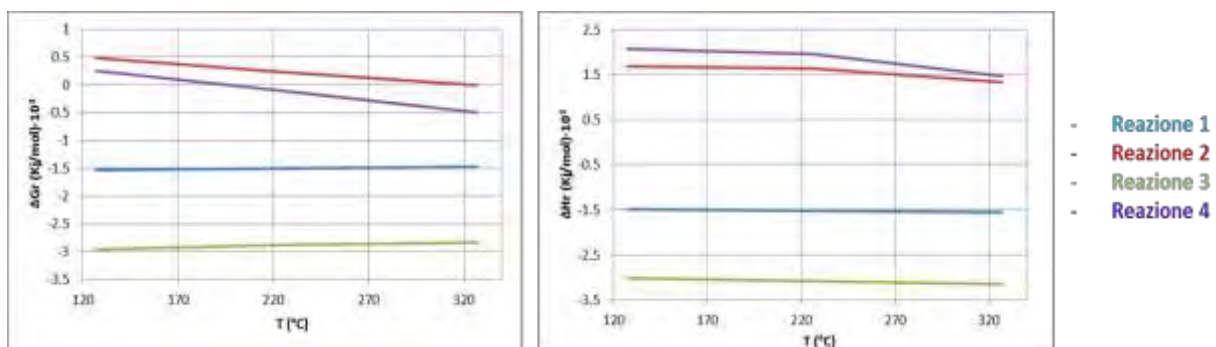
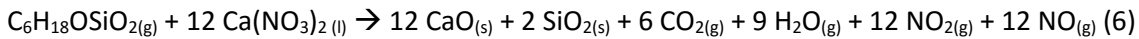


Figura 16. Energia libera di Gibbs (a sinistra) ed entalpia (a destra) calcolati per quattro possibili reazioni fra fluidi di lavoro ORC e NaNO₃

La reazione 2 è endotermica ed esoergonica, la 4 è ugualmente endotermica ma il ΔGr diventa negativo sopra circa 200 °C. Le reazioni 1 e 3 sono fortemente esotermiche e nettamente favorite termodinamicamente, in condizioni di equilibrio i prodotti di reazioni dovrebbero essere il nitrito più acqua e anidride carbonica.

La stessa situazione può essere realistica per miscele contenenti nitrati di potassio e di litio, ma nel caso del nitrato di calcio, le reazioni più probabili, vista la prevista minore stabilità del nitrito di calcio rispetto alla formazione di ossido di calcio, sono presumibilmente le seguenti:



In fig. 17 sono mostrati gli andamenti dell'energia di Gibbs e dell'entalpia di reazione da 120 a 320 °C per le reazioni 5 e 6 [10][11][12]. La reazione 5 risulta lievemente endotermica, ma entrambe le reazioni sono termodinamicamente spontanee.

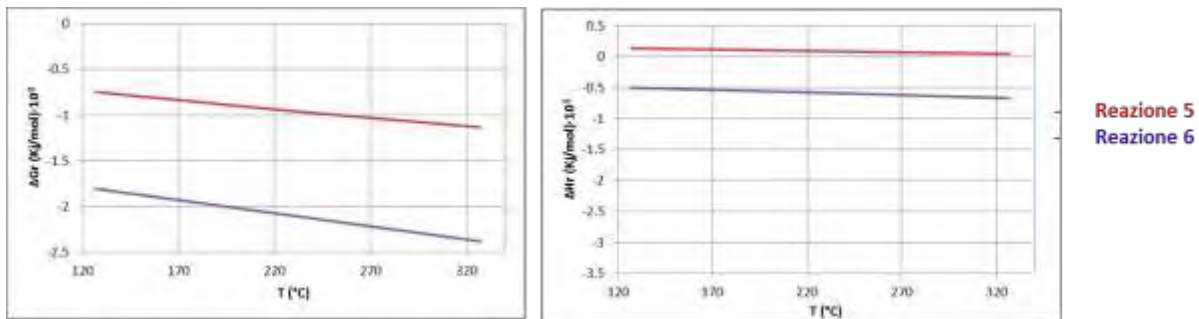


Figura 17. Energia libera di Gibbs (a sinistra) ed entalpia (a destra) calcolati per due possibili reazioni fra fluidi di lavoro ORC e $Ca(NO_3)_2$

Queste considerazioni preliminari confermano la prevista reattività fra i fluidi organici utilizzati per i cicli ORC e forti ossidanti come i nitrati fusi. Chiaramente, non è possibile a questo stadio fare nessuna previsione sull'effettiva velocità di queste reazioni; per questo motivo sarebbe necessario nel prossimo futuro effettuare delle prove sperimentali che simulano nella maniera più realistica possibile una fuoriuscita di un fluido di lavoro ORC dentro i sali fusi a caldo.

4 Conclusioni

Le attività sviluppate durante questa annualità sono state sia di tipo sperimentale (prevalentemente) che di riordino dei dati riportati nelle scorse relazioni e di considerazioni di natura termodinamica.

L'attività sperimentale è stata pressoché completamente dedicata a studi di compatibilità (corrosione) fra ternari di nitrati metallici bassofondenti e leghe da utilizzare per parti di sistemi cogenerativi (tubi, serbatoi, scambiatori di calore). In particolare, si è lavorato a temperature vicine al limite di stabilità termico dei ternari considerati.

Riguardo il ternario con il litio, viste le alte temperature considerate (550 e 590 °C) sono stati testati due acciai inox, uno austenitico, l'SS 316 L, ed uno ferritico, cioè l'SS 430, entrambi per 8000 ore. I risultati a 550 °C mostrano una buona resistenza per entrambi i materiali, a 590 °C l'austenitico si fa decisamente preferire, comunque, la necessità di usare leghe speciali sopra i 550 °C risulta confermata. Prove a temperature minori, sotto i 450 °C, saranno necessarie nel prossimo futuro per verificare la possibilità di utilizzare leghe, meno costose e pregiate, a basso contenuto di cromo, in situazione di media e bassa entalpia.

Il ternario con il calcio presenta, come evidenziato negli scorsi report, un limite di temperatura di utilizzo di poco superiore ai 400 °C. In questo caso si è lavorato a questa temperatura per 1000 ore testando l'SS 430 assieme ad una lega a contenuto di cromo medio basso, cioè il T91, considerato come step intermedio prima del test diretto di veri "carbon steels". I risultati sono incoraggianti, confermano quanto suggerito dalla, poca, letteratura scientifica al riguardo, e confermano l'interesse ad effettuare prove di corruzione per periodi con lunghi ed estendendo il range di materiali testati.

I dati riguardo le proprietà dei ternari con il calcio ed il litio sono stati raggruppati e delle relazioni empiriche sono fornite per il calcolo dei rispettivi parametri termofisici rispetto alla temperatura.

Infine, si sono considerati, per adesso da un punto di vista di modellazione termodinamica, gli effetti di possibili interazioni fra fluidi di lavoro per ORC e le miscele ternarie, che potrebbero avvenire nel caso di perdite o rotture nei sistemi di scambio termico. Come prevedibile, vista la natura fortemente ossidante dei nitrati, un contatto fra questi due tipi di sostanze può potenzialmente portare a reazioni violentemente esotermiche, accompagnate dallo sviluppo di gas, possibilmente anche tossici (NOx). Chiaramente, prove in condizioni le più realistiche possibili saranno da effettuare nel prossimo futuro in maniera da individuare la reale cinetica di queste reazioni, e poter stabilire dei reali criteri di rischio.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Dati ENEA
- [4] Bradshaw R.W., Goods S.H. - Corrosion Resistance of Stainless Steels During Thermal Cycling in Alkali Nitrate Molten Salts - SANDIA report SAND2001-8518, September 2001
- [5] 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
- [6] Carling R.W., Kramer C.M., Bradshaw R.W., Nissen D.A., Goods S.H., et al. - Molten nitrate salt technology development status report - SANDIA report SAND80-8052, March 1981
- [7] Fernandez A.G., Lasanta M.I., Perez Molten F. J. - Molten Salt Corrosion of Stainless Steels and Low-Cr Steel in CSP Plants - *Oxid Met* (2012) 78:329–348
- [8] Bradshaw R.W., Carling R.W. - Overview of the chemical and physical properties of molten alkali nitrate salts and their effect on materials used for solar central receivers - SANDIA report SAND87-8005, May 1988
- [9] Tortorelli P.F., DE Van J.H. - Thermal Convection Loop Study of the Corrosion of Fe-Ni-Cr Alloys by Molten NaNO_3 - KNO_3 - Oak Ridge National Laboratory- report ORNL TM-8298 - 1982
- [10] K.H. Stern - High temperature properties and Thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions - (2001), CRC Press
- [11] Lide D R, Frederikse H P R. CRC Handbook of Chemistry and Physics - 75th Ed. CRC Press., London (1994)
- [12] <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/entropies-organic>