

# Ricerca di Sistema elettrico



Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Prove di circolazione delle miscele di sali fusi bassofondenti per applicazioni a media e ad alta temperatura, messa a punto di procedure operative per la gestione delle miscele e prove di compatibilità dei materiali (LA1.23)

V. Russo, G. Petroni, P. Di Ascenzi, E. M. Veca, G. Giorgi, A. C. Tizzoni,  
S. Sau, N. Corsaro, M. Giorgetti, W. Gaggioli

Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Prove di circolazione delle miscele di sali fusi bassofondenti per applicazioni a media e ad alta temperatura, messa a punto di procedure operative per la gestione delle miscele e prove di compatibilità dei materiali (LA1.23)

V. Russo, G. Petroni, P. Di Ascenzi, E. M. Veca, G. Giorgi, A. C. Tizzoni, S. Sau, N. Corsaro, M. Giorgetti, W. Gaggioli (ENEA)

Dicembre 2024

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: LA1.23

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile del Work Package: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Valeria Russo, ENEA

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

## Indice

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Risultati attesi .....   | 4  |
| 2     | Risultati ottenuti.....  | 5  |
| 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 |
| 7.1   | Test sperimentali di corrosione e definizione delle procedure operative .....                    | 10 |
| 7.2   | Prove compatibilità materiali con le miscele bassofondenti selezionate .....                     | 13 |
| 7.2.1 | Descrizione setup sperimentale prove di corrosione.....  | 13 |
| 7.2.2 | Post caratterizzazione delle miscele bassofondenti utilizzate per le campagne sperimentali ..... | 18 |
| 7.3   | Bibliografia.....  | 21 |
| 8     | Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....                         | 22 |
| 9     | Pubblicazioni scientifiche .....   | 23 |
| 10    | Eventi di disseminazione .....   | 24 |

## Indice delle figure

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Schema del circuito “MoSE” .....   | 11 |
| Figura 2 – Temperature e portata all’interno del circuito “MoSE” in fase di fermo impianto .....  | 11 |
| Figura 3 – Temperature e portata in fase di avvio impianto.....   | 12 |
| Figura 4 – Temperature in fase di fusione sali .....  | 13 |
| Figura 5 Condizioni reali dei cicli termici relative ai test di corrosione con la miscela quaternaria e l’acciaio al carbonio, sono riportate la temperatura in uscita dal serbatoio, ingresso/uscita dalla caldaia, e la portata nella sezione di prova. ....  | 14 |
| Figura 6 Condizioni reali dei cicli termici relative ai test di corrosione con la miscela ternaria e gli acciai austenitici, sono riportate la temperatura in uscita dal serbatoio, ingresso/uscita dalla caldaia, e la portata nella sezione di prova. ....  | 15 |
| Figura 7 Perdita di peso (post descaling) [mg/cm <sup>2</sup> ] dei provini di acciaio al carbonio saldati e non saldati dopo il test di corrosione con la miscela quaternaria. I punti iniziali blu e rosso (16 cicli), sono relativi al ciclo termico tra 150-300°C, i successivi punti sia al ciclo termico che all’isoterma a 300°C. .... | 16 |
| Figura 8 Velocità di corrosione [µm/year], secondo la relazione 1, per l’acciaio al carbonio saldato e non saldato, entrambi sottoposti rispettivamente a 16 cicli termici tra 150-300°C ed isoterma a 300°C. ....  | 16 |
| Figura 9 Perdita di peso (post descaling) [mg/cm <sup>2</sup> ] dei provini 347H e 304 saldati e non saldati dopo il test di corrosione con la miscela ternaria. I punti iniziali sono relativi al ciclo termico tra 350-500°C (15 cicli), i successivi punti sia al ciclo termico che all’isoterma a 500°C.....                              | 16 |
| Figura 10 Velocità di corrosione [µm/year], secondo la relazione 1, per gli acciai 347H e 304 saldati e non saldati sottoposti rispettivamente a 15 cicli termici tra 350-500°C ed isoterma a 500°C. ....   | 17 |
| Figura 11 -Analisi DSC per determinare il punto di liquidus della miscela ternaria campionata nel serbatoio del “MoSE” a fine campagna sperimentale.....  | 21 |

## Indice delle tabelle

|   |    |
|---|----|
| Tabella 1. Risultati delle analisi MP-AES per evidenziare eventuali impurezze nelle miscele quaternaria e ternaria legata alla corrosione dei metalli.....  | 20 |
| Tabella 2. Risultati delle analisi con cromatografia ionica per misurare la percentuale di nitrati presenti nella miscela quaternaria e in quella ternaria ed eventuale formazione di nitrii ed ossidi..... | 20 |

## 1 Risultati attesi

Il primo risultato atteso per la presente linea di attività LA1.23 era quello di ottenere la definizione di procedure ottimizzate per la gestione di determinate condizioni operative, sia ordinarie che di emergenza, che si presentano sugli impianti in scala industriale operanti a media e ad alta temperatura. In particolare, era previsto di testare il primo caricamento e la prima fusione per sistemi di stoccaggio di piccola taglia, il congelamento e successiva fusione della miscela.

Ulteriore risultato previsto era quello di condurre test di compatibilità dei materiali (acciai selezionati nella LA1.21) ponendoli a contatto con le due miscele bassofondenti (selezionate nella LA1.21) in condizioni simili a quelle reali di funzionamento. I risultati delle caratterizzazioni dei provini dei materiali sottoposti ai test sono oggetto della LA1.24 in carico all'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (UniRM2).

## 2 Risultati ottenuti

A seguito del primo riempimento e fusione con la **miscela quaternaria di sali fusi bassofondente selezionata per applicazioni a media temperatura (200-400 °C)** e successiva circolazione dei sali fusi all'interno del circuito sperimentale "MoSE", sono state acquisite le grandezze di interesse durante la prova (portate, temperature, pressioni) per valutare il comportamento del fluido a livello termico.

- Sono state effettuate le prove di corrosione dei materiali scelti nella linea di attività LA1.21, collocando i provini come definito in precedenza.
- Alla fine delle prove si è proseguito spegnendo la caldaia elettrica e tutti i sistemi ausiliari di riscaldamento ed è stata studiata e valutata la fase di congelamento della miscela all'interno di componenti e tubazioni.
- Si è quindi applicata la procedura per lo scongelamento dei sali definita nella linea di attività LA1.21 e si è osservato il comportamento attraverso il monitoraggio delle grandezze principali acquisite.

Successivamente, il circuito "MoSE" è stato svuotato e preparato per una nuova campagna di test, ed è stata caricata la **miscela ternaria di sali fusi bassofondente selezionata per le applicazioni ad alta temperatura (400-600 °C)**.

- Anche in questo caso sono state quindi eseguite le procedure di primo riempimento e fusione, e la miscela è stata fatta circolare all'interno del circuito, acquisendo tutte le grandezze di interesse durante la prova (portate, temperature, pressioni).
- Sono state quindi effettuate le prove di compatibilità dei materiali scelti nella linea di attività LA1.21, secondo le stesse procedure definite nella medesima linea LA1.21.
- Alla fine delle prove la caldaia elettrica e tutti i sistemi ausiliari di riscaldamento sono stati quindi spenti per studiare e valutare la fase di congelamento della miscela all'interno di componenti e tubazioni.
- Successivamente si sono scongelati i sali per studiarne il comportamento attraverso il monitoraggio delle grandezze principali acquisite.

Grazie ai risultati ottenuti nelle prove sperimentali, sono state aggiornate le procedure operative, nelle condizioni di funzionamento ordinarie e di emergenza testate, per impianti CSP a sali fusi a media e alta temperatura di esercizio.

Dalle analisi chimico fisiche effettuate sulle due miscele di sali bassofondenti a valle delle campagne sperimentali, si è potuto ottenere la caratterizzazione completa post-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); le due miscele di sali risultano non degradate termicamente, conservando così la loro composizione chimica e mantenendo invariate le loro proprietà. E' però interessante notare la presenza di ferro e cromo (VI) nei sali solidi a valle delle campagne sperimentali.

### 3 Prodotti attesi

In accordo con il capitolato, il prodotto atteso per la LA1.23 è un report che descrive e comprende, tra l'altro: (i) procedure ottimizzate per la gestione operativa, ordinaria e di emergenza, degli impianti CSP a sali fusi di scala commerciale; (ii) lista di acciai da testare per verificarne l'idoneità per l'utilizzo, in ambito industriale, in qualità di materiali da costruzione per la realizzazione di componenti e/o sottosistemi di impianti CSP a sali fusi bassofondenti.

## 4 Prodotti sviluppati

In accordo con il capitolato di Progetto, il prodotto sviluppato per la linea di attività LA1.23 corrisponde al presente report che, come previsto, descrive e comprende anche: (i) procedure ottimizzate per la gestione operativa, ordinaria e di emergenza, degli impianti CSP a sali fusi di scala commerciale; (ii) i risultati delle prove sperimentali di corrosione dinamica degli acciai selezionati, a contatto con le miscele di sali nitrati sia quaternaria che ternaria, al fine di valutarne l'impiego in componenti di impianto che lavorano a media e alta temperatura.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Tutte le attività di ricerca previste nella presente LA1.23 sono state eseguite e, pertanto, non si rilevano scostamenti tecnici sulle attività della LA1.23.

In merito agli scostamenti tecnici sui risultati/prodotti previsti nella LA1.23, si rileva quanto segue. Nella precedente LA1.21 è stata individuata una lista di acciai potenzialmente idonei per l'utilizzo, in ambito industriale, in qualità di materiali da costruzione per la realizzazione di componenti e/o sottosistemi di impianti CSP a sali fusi bassofondenti. In particolare, sulla base della letteratura sulla corrosione, sono stati selezionati: (i) acciaio al C A516 Gr. 70 (P355NH), come potenzialmente compatibile con la miscela Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub> (11/51/25/13 %p) per applicazioni a media temperatura; (ii) acciai austenitici AISI 304 e AISI 347H, come potenzialmente compatibili con la miscela Na/K/Li//NO<sub>3</sub> (23/57/20 %p) per applicazioni ad alta temperatura. Dalla maggior parte degli studi scientifici, condotti in condizioni statiche ed isoterme, si rilevava, infatti, la validità dell'utilizzo, in impianti CSP, di questi materiali da costruzione a contatto con miscele di sali nitrati contenenti litio e calcio. Tuttavia, a seguito dei test di corrosione effettuati, nell'ambito della LA1.23, in condizioni dinamiche sul circuito "MoSE" (ponendo a contatto provini dell'acciaio al C con la miscela quaternaria e dei 2 acciai austenitici con la ternaria), dall'analisi della morfologia e dalla caratterizzazione chimica dello strato di ossido formatosi sulla superficie dei provini testati, sono emerse evidenze di alterazioni superficiali dovute a fenomeni di corrosione. Pertanto, gli acciai A516 Gr. 70, AISI 304 e AISI 347H non sono risultati compatibili per la realizzazione di componenti e/o sottosistemi, operanti a media e alta temperatura, di impianti CSP che impiegano le 2 suddette miscele di sali fusi bassofondenti.

In merito agli scostamenti economici, i costi totali (escluse spese generali) sostenuti e rendicontati per l'esecuzione della LA1.23, pari a circa 97,6 k€, sono minori rispetto a quelli a preventivo, pari a circa 105,3 k€. Le principali motivazioni degli scostamenti sono:

- I costi di personale (cat. A) a consuntivo, pari a circa 64,9 k€, sono minori del preventivo, pari a 67,2 k€, in quanto ENEA ha sostenuto ma non ha potuto esporre a consuntivo, causa superamento del contributo totale massimo ammesso dal capitolato vigente di Progetto, ulteriori circa 6,7 k€ di costi di personale dovuti, tra l'altro, al nuovo inquadramento giuridico-economico, con passaggio da ricercatore (costo std. Liv. Medio) a primo ricercatore (costo std. Liv. Alto), di n° 6 unità di personale rendicontate nella LA1.23.
- I costi di esercizio (cat. C) a consuntivo, pari a circa 15,1 k€, sono minori del preventivo, pari a 18,1 k€, per una miglior quantificazione dell'importo stimato di acquisto nella procedura di affidamento dell'appalto relativo alla fornitura di materiale tecnico e di consumo per adeguamento e sperimentazione circuito MoSE.
- I costi per servizi di consulenza, acquisizione di competenze tecniche, brevetti (cat. D) a consuntivo, pari a circa 17,6 k€, sono minori del preventivo, pari a 20 k€, fondamentalmente per economie in fase di esecuzione dell'appalto.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Il circuito sperimentale "MoSE" del C.R. ENEA di Casaccia è stato riempito, in due campagne sperimentali distinte e successive, con le due miscele bassofondenti selezionate, seguendo le procedure descritte nella precedente LA 1.21.

A seguito dei riempimenti e delle fusioni delle miscele caricate sono state acquisite le grandezze di interesse durante le prove per valutare il comportamento dei fluidi a livello termico.

Sono stati quindi spenti, per studiare e valutare la fase di congelamento della miscela all'interno del circuito, la caldaia elettrica e i sistemi di riscaldamento, successivamente si sono scongelati i sali per studiarne il comportamento.

Per ambedue le miscele sono state effettuate le prove di compatibilità dei materiali scelti nella linea di attività LA1.21.

Le miscele di sali fusi sono state post-caratterizzate dopo i test di compatibilità: sono stati verificati i punti di fusione con metodi reometrici, la composizione chimica con cromatografia ionica e la purezza chimico-fisica con tecnica MP-AES.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1 Test sperimentali di corrosione e definizione delle procedure operative

La presente linea di attività riguarda la messa a punto delle procedure operative e di funzionamento relative ad alcune particolari operazioni (solidificazione e successiva fusione delle miscele) che avvengono in impianti solari a concentrazione che utilizzano una miscela di sali fusi come fluido termovettore.

Al fine di definire le procedure operative è stato utilizzato il circuito "MoSE" presente in Casaccia. All'interno della sezione di prova realizzata in precedenza sono presenti i provini di acciaio al carbonio da testare a corrosione con la miscela quaternaria. Durante l'esecuzione delle prove di compatibilità, in particolare nel momento dell'estrazione dei differenti gruppi di provini, si è provveduto a far solidificare la miscela di sali all'interno della parte di circuito non interessata dalle prove così da analizzare il fenomeno.

Sono state ricreate le condizioni più gravose che si possono manifestare in un impianto industriale, mancanza di alimentazione di tutti i sistemi di riscaldamento delle linee e mancanza di circolazione del fluido.

Nel dettaglio prima è stata spenta la pompa, senza drenare il circuito, quindi le tubazioni risultavano piene di miscela di sale stagnate, le tracciature sono state lasciate attive con la temperatura di intervento pari a 180°C, valore di sicurezza superiore a quello di solidificazione; dalla Figura 2 si può notare come nel momento in cui viene fermata la circolazione, tutti i valori di temperatura lungo il circuito scendono.

Poiché le tracciature del piping sono rimaste accese, in alcuni punti del circuito la temperatura si è mantenuta superiore al valore di solidificazione, in altri punti invece è scesa al di sotto di questo valore; questo avviene in particolare in corrispondenza dell'ingresso in caldaia e dell'uscita dall'aeroterma. In questi punti, abbiamo delle forti dispersioni termiche dovute alla presenza delle barre di rame per il collegamento dei cavi elettrici utilizzati per il riscaldamento per effetto Joule della caldaia e dell'aeroterma; quindi, nonostante la tracciatura elettrica sia comunque accesa, il calore non riesce a compensare le dispersioni e quindi in questi tratti si ha la solidificazione del sale all'interno della tubazione. Al fine di evitare questa situazione è possibile aumentare il valore della temperatura di intervento delle tracciature relative ai tratti di piping di interesse.

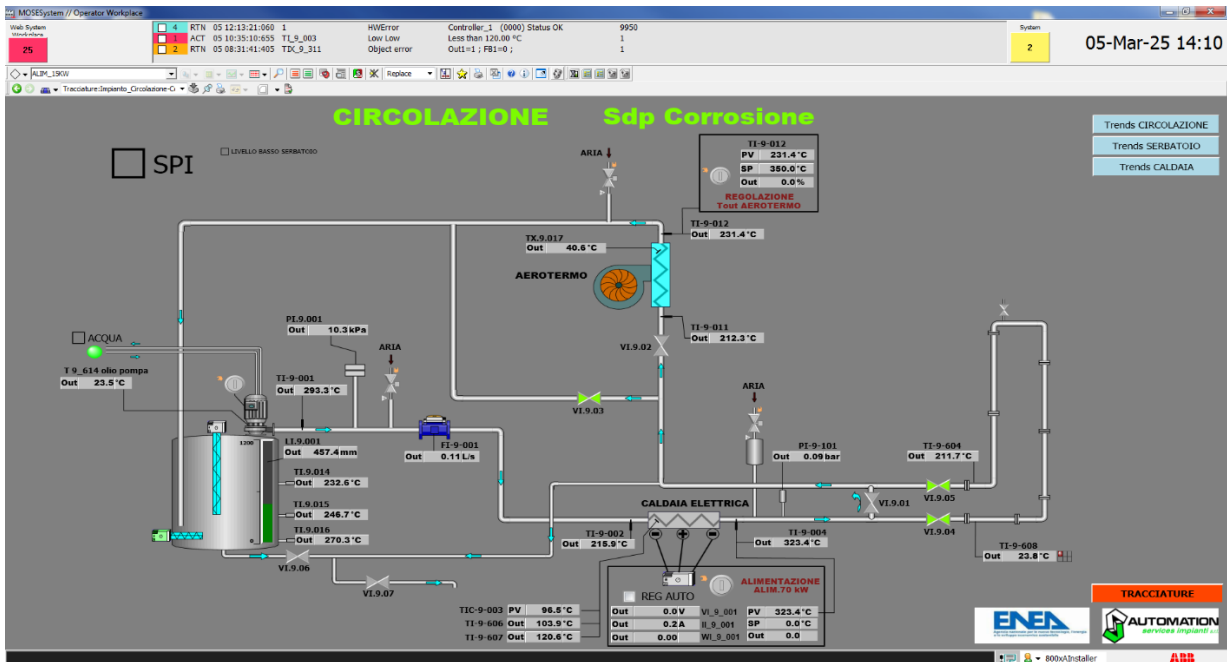


Figura 1 - Schema del circuito "MoSE"

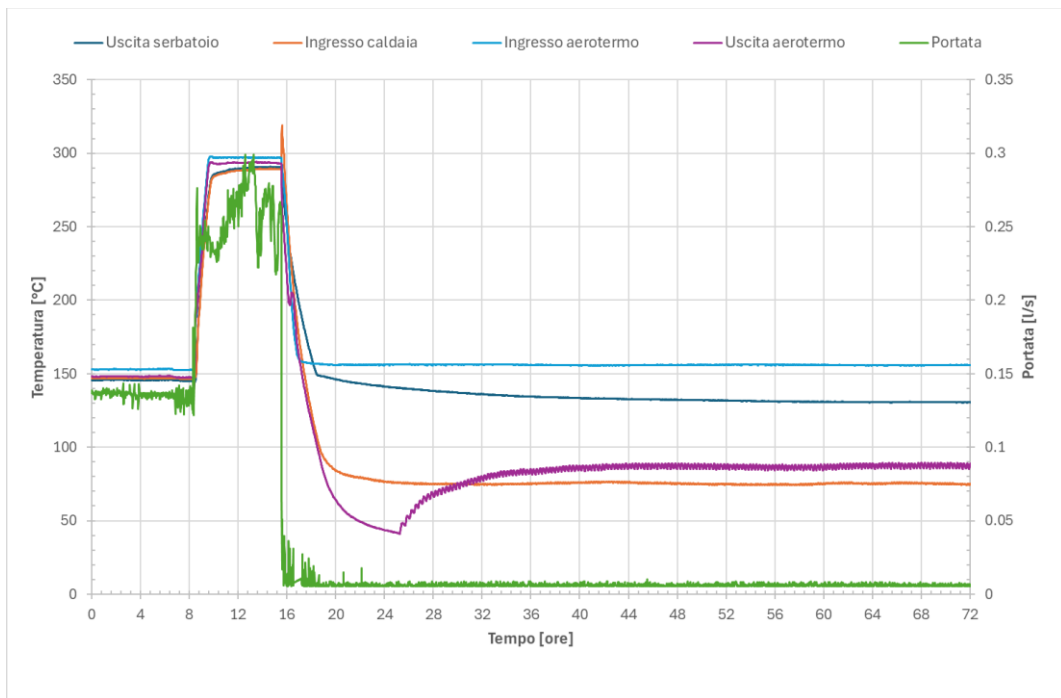


Figura 2 - Temperature e portata all'interno del circuito "MoSE" in fase di fermo impianto

Una volta spente tutte le tracciate la miscela si solidifica nell'intero circuito.

Un'attenta analisi del processo di solidificazione è essenziale per capire bene quali siano i punti nei quali si hanno maggiori dispersioni termiche e dove quindi i sali tendono a solidificare prima, in questo modo poi, in una successiva fase di fusione, è possibile effettuare una miglior regolazione delle temperature di intervento delle tracciate.

Dopo aver solidificato tutto il sale all'interno delle tubazioni del circuito "MoSE", si è proceduti al riavvio dell'impianto.

Prima di tutto si riaccendono tutte le tracciature e si impostano le temperature di intervento pari al valore di sicurezza per la solidificazione ( $180^{\circ}\text{C}$ ), dopo un primo innalzamento delle temperature del circuito si arriva ad una condizione in cui i valori raggiungono lo stato stazionario (prima parte di Figura 3). Abbiamo quindi una parte del circuito in cui i sali sono sicuramente allo stato liquido (Uscita serbatoio ed Ingresso Aerotermo) ed una parte, coincidente con le zone a maggior dispersione termica individuate in precedenza, che invece presenta una temperatura ancora al di sotto di quella di fusione del sale (Ingresso caldaia e Uscita aerotermo). Prima di poter mettere in circolazione la miscela di sali bisogna essere sicuri che tutto il circuito sia ad una temperatura maggiore di quella di solidificazione così che tutto il sale residuo all'interno è sicuramente allo stato liquido; quindi, vengono alzate ulteriormente le temperature di intervento delle tracciature installate sui tratti di piping ancora freddi (parte centrale di Figura 3).

Una volta quindi che tutto il circuito si trova ad una temperatura superiore alla temperatura di fusione si accende la pompa e la portata inizia fluire nell'impianto.

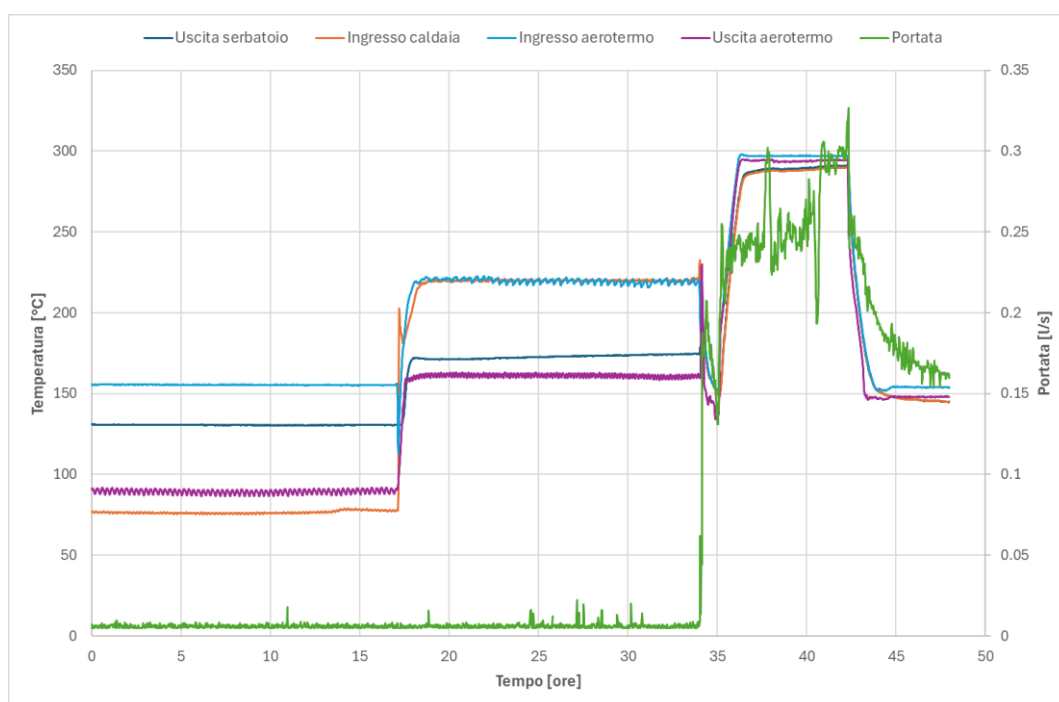


Figura 3 – Temperature e portata in fase di avvio impianto

Bisogna inizialmente controllare il valore della portata perché, se nel circuito c'è ancora qualche punto freddo, il valore di portata scende bruscamente e quindi bisogna fermare la circolazione e proseguire con il riscaldamento del circuito alzando ancora di più le temperature di intervento delle tracciature nei tratti più freddi.

Una volta che tutta la miscela è fusa i valori delle temperature di intervento delle tracciature del circuito vengono settati al valore di mantenimento pari a  $145^{\circ}\text{C}$ .

Durante la fase di fusione della miscela dei sali l'innalzamento della temperatura deve essere eseguito in modo graduale, soprattutto sugli impianti di taglia industriale, in quanto i sali solidificandosi presentano una contrazione volumetrica, quindi nella successiva fase di fusione si espandono nuovamente creando delle possibili tensioni qualora non ci sia lo spazio sufficiente, salendo quindi gradualmente con la temperatura il processo di cambiamento di fase avviene molto lentamente evitando quindi la creazione di tensioni all'interno del circuito.

Una volta completate le prove di compatibilità tra la miscela di sali quaternaria e l'acciaio al carbonio, il circuito è stato completamente drenato, svuotato e lavato al fine di renderlo pronto per la successiva campagna sperimentale. Sono stati quindi inseriti i nuovi provini saldati e non di acciaio austenitico da testare con la nuova miscela ternaria di sali per applicazioni ad alta temperatura (400-600°C).

Per il caricamento della miscela e la sua prima fusione è stata seguita la stessa procedura già impiegata per l'utilizzo della miscela quaternaria, procedura che può essere utilizzata per serbatoi di piccole/ medie dimensioni.

Come nel caso precedente è stato avviato l'impianto ed eseguite le prove di corrosione, quando è stato estratto il primo set di provini è stata drenata la sezione di prova, ma la restante parte del circuito è rimasta piena di sale fermo; quindi, sono state spente le tracciatore e si è osservato la diminuzione di temperatura che ha poi portato alla solidificazione della miscela all'interno del piping. Successivamente, una volta ripristinata la sezione di prova, sono state accese nuovamente le tracciatore.

È stata quindi eseguita la stessa procedura utilizzata con la precedente miscela stando solo attenti al settaggio delle temperature di intervento delle tracciatore, in questo caso il punto di fusione presenta una temperatura pari a 145°C.

In Figura 4 viene mostrato l'andamento delle temperature di una parte di circuito durante la fase di fusione della miscela ternaria.

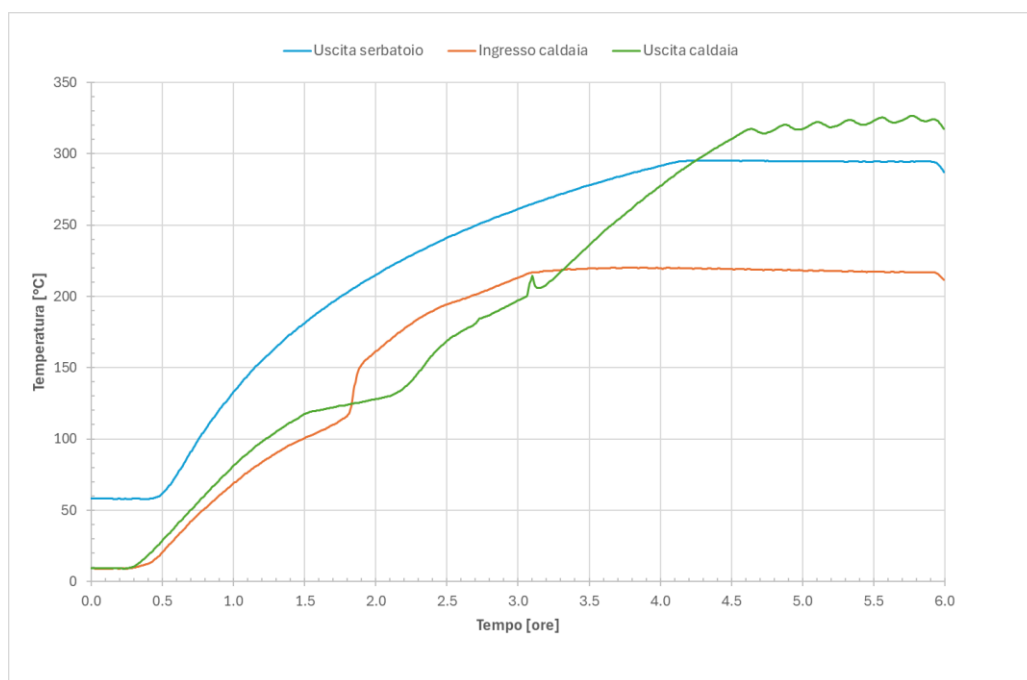


Figura 4 - Temperature in fase di fusione sali

## 7.2 Prove compatibilità materiali con le miscele bassofondenti selezionate

### 7.2.1 Descrizione setup sperimentale prove di corrosione

L'obiettivo delle prove sperimentali di corrosione dinamica è stato quello di verificare la compatibilità degli acciai A516 Gr.70, SS347 H e SS304 con un mezzo di accumulo termico, quale la miscela quaternaria e ternaria di sali contenenti rispettivamente nitrato di calcio e di litio.

I provini di acciaio sono stati esposti inizialmente a cicli termici e successivamente ad isoterme. I test di corrosione sono stati effettuati nella sezione di prova del circuito "MoSE". Per le prove di compatibilità dell'acciaio al carbonio con la miscela quaternaria, sono stati effettuati 16 cicli termici nell'intervallo di temperatura 150-300°C, la durata di un ciclo è di 18 ore, di cui 102 ore alla temperatura massima del ciclo.

Per estrapolare il tempo di test su base annua per il calcolo della velocità di corrosione, il tempo è stato linearizzato considerando 16 cicli per la durata di un ciclo, equivalenti a 288 ore. Successivamente la temperatura è stata mantenuta in condizioni isoterme per 858 ore. Dopo i cicli termici è stato estratto il primo set di provini di acciaio al carbonio, il secondo è stato estratto dopo 384 ore ed il terzo set di provini dopo 474 ore. La velocità dei sali nella sezione di prova è pari a 1.6 m/sec.

Le stesse condizioni operative sono state impiegate per i test di corrosione degli acciai austenitici immersi nella miscela ternaria. I cicli termici sono stati effettuati nell'intervallo 350-500°C, i cicli eseguiti sono 15 e la durata di un ciclo è pari a 20 ore, di cui 95 h alla temperatura massima del ciclo. Il tempo complessivo in condizioni isoterme è pari 878 ore.

I provini testati sono 20 per l'acciaio al carbonio, e 52 per gli acciai austenitici.

In Figura 5 e Figura 6 sono riportati i cicli termici relativi ai test con la miscela quaternaria Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub>, e ternaria Na/K/Li//NO<sub>3</sub> rispettivamente per le prove di compatibilità con l'acciaio al carbonio e gli acciai 347 H e 304.

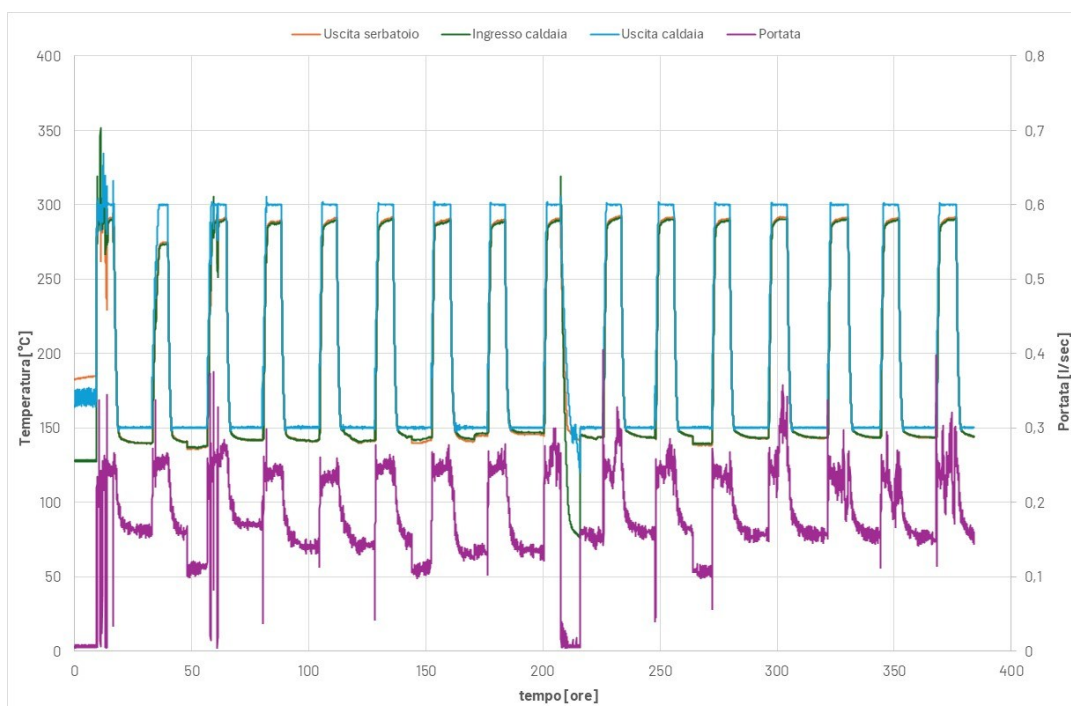


Figura 5 Condizioni reali dei cicli termici relative ai test di corrosione con la miscela quaternaria e l'acciaio al carbonio, sono riportate la temperatura in uscita dal serbatoio, ingresso/uscita dalla caldaia, e la portata nella sezione di prova.

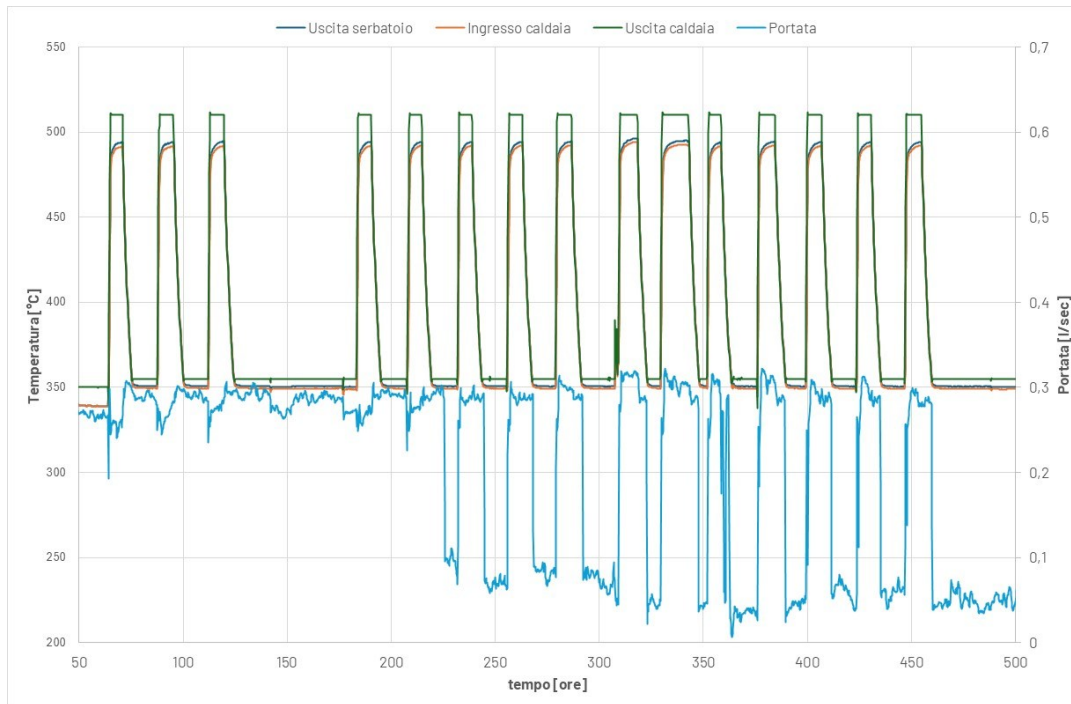


Figura 6 Condizioni reali dei cicli termici relative ai test di corrosione con la miscela ternaria e gli acciai austenitici, sono riportate la temperatura in uscita dal serbatoio, ingresso/uscita dalla caldaia, e la portata nella sezione di prova.

Lo strato di ossido che si forma sulla superficie dei provini, viene rimosso tramite descaling chimico svolto secondo norma ISO 17245:2015, C.3.4 per l'acciaio al carbonio, e ISO 8407:2021-01 per il 347H e 304. La velocità di corrosione ( $\mu\text{m}/\text{year}$ ) è stata calcolata secondo la relazione 1, dove  $\Delta m$  è la differenza di peso iniziale (mg) del provino e il peso finale [mg] post descaling,  $\rho$  è la densità dell'acciaio ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ),  $t$  il tempo di immersione,  $S$  è la superficie del provino ( $\text{cm}^2$ ), 87600 è un fattore di conversione.

$$CR = \frac{87600 \Delta m}{\rho t S} \quad 1$$

I risultati sperimentali per gli acciai oggetto di studio sono riassunti in Figura 7-Figura 10. La velocità di corrosione è superiore per l'acciaio al carbonio saldato, per poi intorno alle 1000 ore diminuire, anche gli acciai della serie 300 saldati e non saldati, presentano un comportamento simile. La velocità di corrosione è più alta per bassi tempi di esposizione ai sali, e tende a diminuire nel tempo a seguito della formazione della scaglia di ossido protettiva. Come tendenza generale, gli acciai nickel-cromo hanno una resistenza superiore alla corrosione. L'acciaio al carbonio non saldato presenta una velocità di corrosione leggermente più alta ( $26 \mu\text{m}/\text{year}$ ), rispetto al saldato ( $23.2 \mu\text{m}/\text{year}$ ), gli acciai austenitici, sia saldati che non saldati, hanno velocità inferiori ( $6-7 \mu\text{m}/\text{year}$ ).

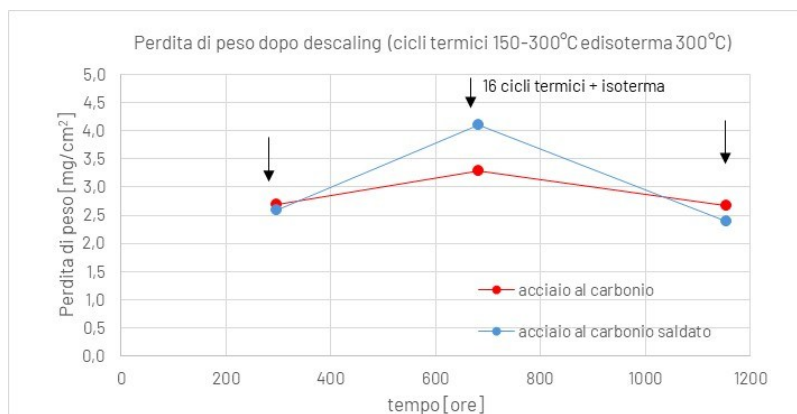


Figura 7 Perdita di peso (post descaling) [mg/cm<sup>2</sup>] dei provini di acciaio al carbonio saldati e non saldati dopo il test di corrosione con la miscela quaternaria. I punti iniziali blu e rosso (16 cicli), sono relativi al ciclo termico tra 150-300°C, i successivi punti sia al ciclo termico che all' isoterma a 300°C.

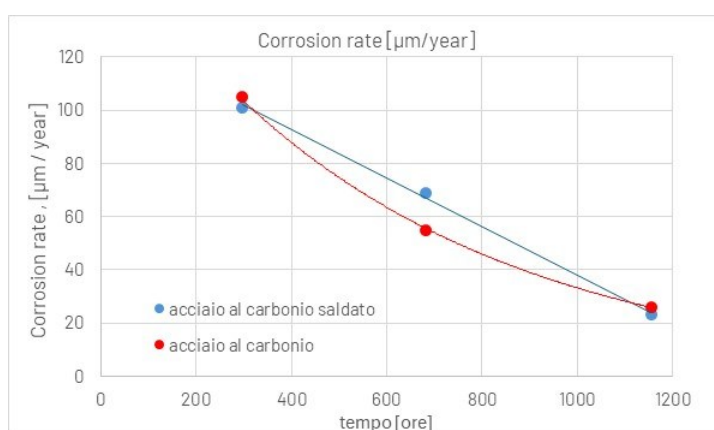


Figura 8 Velocità di corrosione [µm/year], secondo la relazione 1, per l'acciaio al carbonio saldato e non saldato, entrambi sottoposti rispettivamente a 16 cicli termici tra 150-300°C ed isoterma a 300°C.

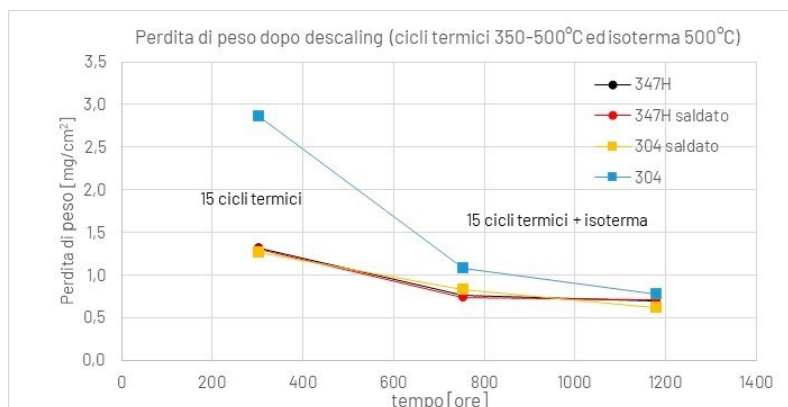


Figura 9 Perdita di peso (post descaling) [mg/cm<sup>2</sup>] dei provini 347H e 304 saldati e non saldati dopo il test di corrosione con la miscela ternaria. I punti iniziali sono relativi al ciclo termico tra 350-500°C (15 cicli), i successivi punti sia al ciclo termico che all' isoterma a 500°C.

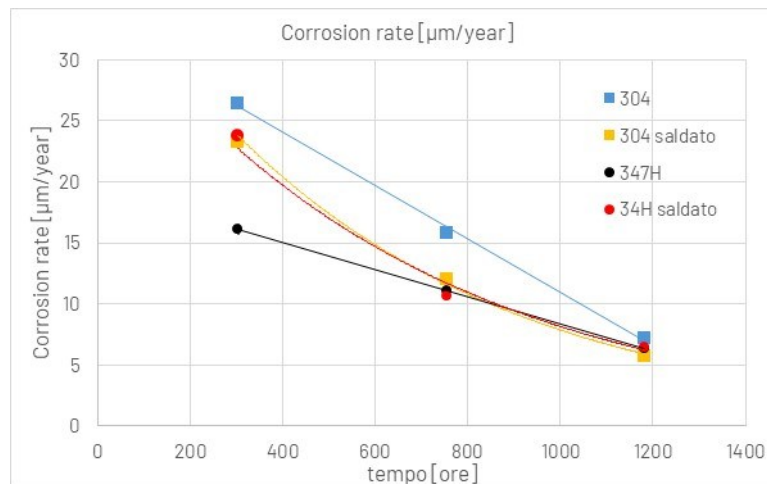


Figura 10 Velocità di corrosione [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ], secondo la relazione 1, per gli acciai 347H e 304 saldati e non saldati sottoposti rispettivamente a 15 cicli termici tra 350-500°C ed isoterma a 500°C.

Nella letteratura scientifica non sono presenti studi che riportino risultati sperimentali per i tre acciai testati nelle stesse condizioni dinamiche, di miscele e di temperatura adottate in questo lavoro, tali da poter confermare o meno la sperimentazione effettuata.

La maggior parte degli studi presenti in letteratura, condotti in condizioni statiche ed isoterme, conferma la validità dell'utilizzo di questi materiali da costruzione in impianti a concentrazione solare, a contatto con miscele di sali nitrati contenenti litio e calcio.

In conclusione, relativamente a questi test di corrosione, che sono stati effettuati invece in condizioni dinamiche dei sali, i materiali A516 Gr.70, SS304 e SS347 H non sono risultati compatibili per la realizzazione in componenti di impianto nell'intervallo di temperature 150-300°C e 350-500°C, con riferimento sia alla miscela quaternaria che con la miscela ternaria.

Questo perché dall'analisi della morfologia dello strato di ossido formatosi sulla superficie dei provini testati, e della sua caratterizzazione chimica, in carico all'Università di Tor Vergata (LA1.24), sono emerse evidenze di alterazioni superficiali dovute a fenomeni di corrosione.

Come ulteriore conferma della differenza di risultati tra prove di corrosione statiche e dinamiche, si riporta una analisi della bibliografia presa come riferimento.

In condizioni dinamiche Chaves et al. [1] hanno studiato la corrosione degli acciai ATSM A 335 (9% cromo) e VM12-SHM (12% cromo) a contatto con la miscela  $42\text{Ca}/15\text{Na}/43\text{K}/\text{NO}_3$ , con velocità dei sali di 3 m/sec per 2000 h in isoterma a 550°C. Da un'analisi dettagliata la degradazione del sale ha rivelato la formazione di fasi solide, come ossido di calcio e carbonato che potrebbero causare problemi operativi come incrostazioni, erosione e ostruzione delle tubazioni. Queste degradazioni hanno reso sia le leghe che il sale inadatti all'uso nella costruzione di impianti CSP nelle condizioni studiate.

In condizioni statiche a 390° per 2000 h, Fernández et al. [2] hanno valutato la compatibilità di due miscele ternarie  $20\text{Li}/28\text{Na}/52\text{K}/\text{NO}_3$  e  $11\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/31\text{Li}/58\text{K}/\text{NO}_3$ , con un acciaio al carbonio A1 ed uno a basso contenuto di cromo T22. I risultati con la miscela a base di litio indicano che l'uso dell'acciaio al carbonio A1 non è raccomandato perché mostra una corrosione severa dove lo strato di ossido raggiunge lo spessore di 71.9  $\mu\text{m}$  mentre il T22 è raccomandato perché offre una maggiore resistenza a seguito della formazione di uno strato (6.959  $\mu\text{m}$ ) di ossido protettivo di cromo ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). L'uso del nitrato di calcio mitiga l'effetto corrosivo dei sali grazie al minore

contenuto di cloruro dato dalla sua maggiore purezza ed alla capacità di produrre spinelli di Fe e Mg.

Sempre Fernandez [3] ha confermato un comportamento idoneo degli acciai AISI 304 e 430, per l'impiego in impianti CSP dove la temperatura di stoccaggio sia pari a 390°C, sulla base dei test di corrosione svolti in condizioni statiche con una miscela ternaria contenente nitrato di calcio 48Ca/7Na/45K/NO<sub>3</sub> a 390°C per 2000 h.

Dorcheh [4] ha analizzato la resistenza alla corrosione di cinque materiali diversi nella miscela di nitrato sodio e potassio 40K/60Na/NO<sub>3</sub> fino a 5000 h in condizioni statiche a 600 °C. I risultati sperimentali hanno dimostrato che gli acciai ferritici a basso tenore di cromo non offrono resistenza a lungo termine. Per gli acciai inossidabili ad alto tenore di Cr SS316 e SS347 H la formazione della scaglia di ossido ha una dipendenza dal tempo pari a  $t^{1/2}$ , questo indica che, la crescita dei prodotti della corrosione è un processo controllato da fenomeni di diffusione nello strato di ossido. Inoltre, la scaglia di ossido è multistrato e composta da fasi diverse quali Ni, magnetite ed un ossido di spinello (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> all'interfaccia ossido/substrato dell'acciaio. In questa regione è possibile osservare la formazione di nitruri di cromo ai confini dei grani, questo fornisce un'indicazione di sensibilizzazione nella lega e favorisce la corrosione intergranulare.

Presso il laboratorio del Centro Ricerche Enea di Brasimone [5], sono state fatte delle prove di corrosione per gli acciai 316 Ti e 430 a contatto con una miscela ternaria contenente nitrato di litio 30Li/53K/18Na/NO<sub>3</sub> in condizioni statiche per 2000 h in isoterma a 550°C.

Dai risultati è stato rilevato che, entrambi i materiali anche nelle zone termicamente alterate non presentavano fenomeni di corrosione di tipo intergranulare e di tipo pitting. L'acciaio AISI 316 Ti ha mostrato nel complesso un comportamento migliore rispetto all'AISI 430, il cui strato di ossido se pur compatto e adeso ha presentato una certa fragilità. Pur essendo stati esclusi fenomeni di corrosione non accettabili, si era reso comunque necessario continuare le prove di corrosione per tempi più lunghi.

Inoltre, in altri test sperimentali [6] sono stati testati due acciai inox, uno austenitico l'SS316 L, ed uno ferritico SS430, immersi nel ternario con il litio in condizioni statiche a 550 e 590 °C per 8000 h. 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 della durata di 1000 h a temperatura di 400 °C con il ternario con il calcio per l'SS 430 ed il T91 (lega a basso contenuto di cromo) hanno suggerito l'interesse ad effettuare prove di corrosione per periodi con lunghi ed estendendo il range di materiali testati.

## 7.2.2 Post caratterizzazione delle miscele bassofondenti utilizzate per le campagne sperimentali

Riguardo la stabilità termica dei nitrati alcalini e alcalino-terrosi [7], dopo il loro utilizzo nell'impianto "MoSE", il meccanismo di decomposizione si può schematizzare come descritto di seguito:

- 1 step.  $MNO_3 \rightleftharpoons MNO_2 + 1/2 O_2$  dove M= Na, K, Li

La reazione è reversibile, quindi è possibile ottenere nuovamente nitrati (MNO<sub>3</sub>) dalla combinazione di nitriti (MNO<sub>2</sub>) e ossigeno.

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

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

- 2 step.  $MNO_3 \rightarrow MO + 1/2 N_2 + 3/2 O_2$

In questo caso la reazione non è reversibile. Gli ossidi alcalini ( $M_2O$ ) possono accumularsi aumentando il punto di fusione del sale e reagiscono rapidamente formando idrossidi e carbonati alcalini che tendono ad essere non solubili nei nitrati e possono causare occlusioni di tubazioni e valvole.

Per la post caratterizzazione delle due miscele bassofondenti selezionate, sono state effettuate varie analisi mediante l'utilizzo di specifica strumentazione.

Per la **determinazione dei punti di congelamento** della miscela quaternaria contenente calcio è stato utilizzato un reometro AR 2000ex, come descritto nella precedente LA 1.21. Per la miscela ternaria è stato invece utilizzato un calorimetro differenziale Mettler Toledo DSC1.

**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 % 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.

**Per quantificare la presenza di ossidi** è stato utilizzato un Titolatore Excellence T5 (Mettler Toledo). I risultati mostrati sono una media delle prove effettuate sui singoli prelievi effettuati sulle miscele.

La miscela di sali selezionata per applicazioni a media temperatura (200-400°C) è il sistema quaternario Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub>. Questa 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.

Per applicazioni ad alta temperatura (400-600°C) è stato scelto il sistema ternario Na/K/Li//NO<sub>3</sub>, che presenta il punto di liquidus intorno ai 145°C.

Le analisi di **cromatografia ionica e MP-AES** sono state eseguite per rilevare la presenza, anche a concentrazioni molto basse, di nitriti e metalli pesanti nelle miscele dopo i test di corrosione effettuati, ed i risultati delle analisi sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1. Risultati delle analisi MP-AES per evidenziare eventuali impurezze nelle miscele quaternaria e ternaria legata alla corrosione dei metalli

|    | <b>Miscela Pura</b>               | <b>Dopo Test</b>                  | <b>Miscela Pura</b>            | <b>Dopo Test</b>               |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|    | <b>Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub></b> | <b>Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub></b> | <b>Na/K/Li//NO<sub>3</sub></b> | <b>Na/K/Li//NO<sub>3</sub></b> |
|    | %peso                             | %peso                             | %peso                          | %peso                          |
| Fe | 0.00009                           | 0.0012                            | 0.000009                       | 0.00030                        |
| Ni | -                                 | -                                 | -                              | -                              |
| Cr | -                                 | 0.00010                           | -                              | 0.00018                        |
| Mo | -                                 | -                                 | -                              | -                              |

La composizione chimica (presenza di nitriti e nitrati), analizzata con cromatografia ionica e la presenza di ossidi analizzati con la titolazione acido base sono mostrate in Tabella 2.

Tabella 2. Risultati delle analisi con cromatografia ionica per misurare la percentuale di nitrati presenti nella miscela quaternaria e in quella ternaria ed eventuale formazione di nitrii ed ossidi.

|                 | <b>Miscela Pura</b>               | <b>Dopo Test</b>                  | <b>Miscela Pura</b>            | <b>Dopo Test</b>               |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                 | <b>Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub></b> | <b>Na/K/Ca/Li//NO<sub>3</sub></b> | <b>Na/K/Li//NO<sub>3</sub></b> | <b>Na/K/Li//NO<sub>3</sub></b> |
|                 | %peso                             | %peso                             | %peso                          | %peso                          |
| NO <sub>3</sub> | 69.92                             | 57.55                             |                                | 67.00                          |
| NO <sub>2</sub> | -                                 | LOD                               | -                              | 0.80                           |
| Ossidi          | -                                 | 0.00875                           |                                | 0.0231                         |

In Figura 11 è riportata l'analisi in DSC della miscela ternaria per determinarne il punto di liquidus, mentre le misure reometriche per la miscela quaternaria, che permettono la determinazione dei punti di liquidus di una miscela contenete calcio, come descritto, non hanno portato a risultati riproducibili su diversi test.

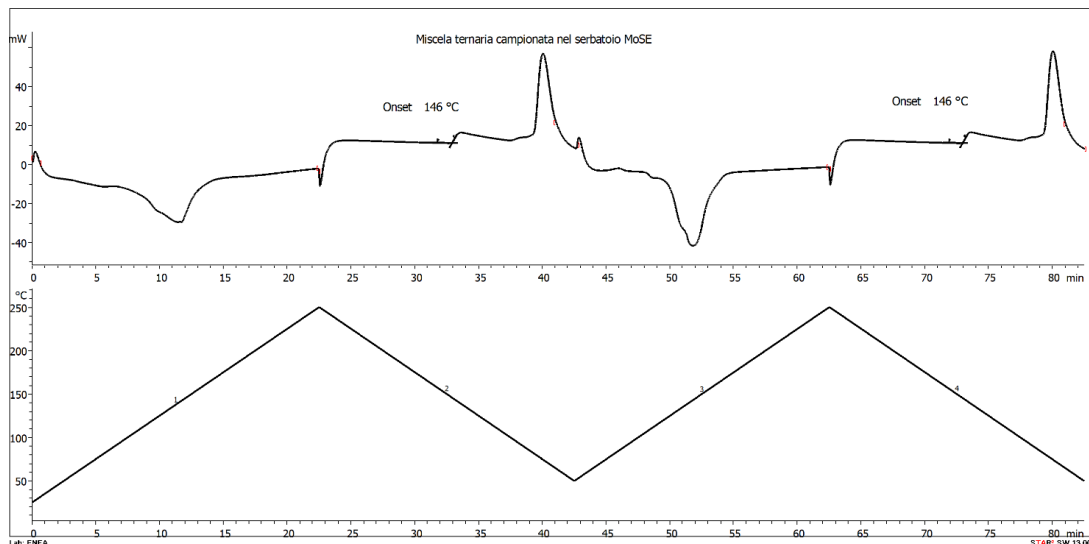


Figura 11 -Analisi DSC per determinare il punto di liquidus della miscela ternaria campionata nel serbatoio del "MoSE" a fine campagna sperimentale.

A conclusione dei test di compatibilità ad alta temperatura con la miscela ternaria, e a media temperatura con la miscela quaternaria, vista la trascurabile presenza di ossidi e nitriti nelle stesse a seguito dei test condotti, è stato comunque possibile assumere che le miscele, circolate all'interno di un loop chiuso, **non abbiano cambiato la loro composizione**, e quindi i punti di fusione e le proprietà termo fisiche siano rimaste invariate.

Si osserva invece la presenza di cromo e di ferro, inizialmente trascurabili, nelle miscele, dovuta ad un meccanismo di lisciviazione dei provini metallici e dal contatto con i materiali dell'impianto stesso. La presenza di cromo (VI) nel sale solido rende comunque la manipolazione successiva delle miscele maggiormente delicata, in quanto leggermente superiore ai limiti di legge italiani consentiti (0.1 mg/kg).

### 7.3 Bibliografia

- [1] **Chaves, J., Lasanta, M. I., de Miguel, M. T., García-Martín, G., & Pérez, F. J.** (2025). Dynamic pilot plant test comparison between two ferritic-martensitic alloys in ternary eutectic molten salt. *Results in Engineering*, 104343.
- [2] **Fernández, A. G., & Pérez, F. J.** (2016). Improvement of the corrosion properties in ternary molten nitrate salts for direct energy storage in CSP plants. *Solar Energy*, 134, 468-478.
- [3] **Fernández, A. G., Galleguillos, H., Fuentealba, E., & Pérez, F. J.** (2015). Corrosion of stainless steels and low-Cr steel in molten  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$  eutectic salt for direct energy storage in CSP plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 7-13.
- [4] **Dorcheh, A. S., Durham, R. N., & Galetz, M. C.** (2016). Corrosion behavior of stainless and low-chromium steels and IN625 in molten nitrate salts at 600 C. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144, 109-116.
- [5] **E. Veca, M. Agostini, P. Tarquini.** *Prove di corrosione di vari acciai in miscele ternarie di nitrati fusi.* 2013, Report RdS/PAR2013/249.
- [6] **S. Sau, N. Corsaro, A. Tizzoni, M. Agostini, A. Masci.** *Nitrati fusi come fluido termovettore in caldaie alimentate a biomasse. Compatibilità di materiali con sali ternari contenenti litio e calcio.* 2014, Report RdS/PAR2014/160.
- [7] **S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, T. Delise, E. Mansi, G. Giorgi, D. Pasqualitto.** 2021 *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: valutazione della stabilità chimica di nuove miscele di sali fusi bassofondenti.* Report RdS/PTR(2021)/080.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nell'ambito della presente linea di attività LA1.23 è stato sottoscritto un contratto per "Servizi di assistenza tecnica specialistica". Le attività svolte con esito positivo nell'ambito del predetto contratto sono:

- Svuotamento circuito "MoSE";
- Lavaggio circuito "MoSE";
- Verifica funzionale del circuito e di tutti i componenti;
- Riempimento circuito "MoSE" con nuova miscela di sali.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono state realizzate pubblicazioni scientifiche aventi per oggetto i risultati della LA1.23.

## 10 Eventi di disseminazione

I risultati della LA1.23 sono stati presentati nell'“Evento di disseminazione finale del Progetto 1.9 «Solare termodinamico» PTR 2022-2024 della Ricerca di Sistema”, tenutosi a Roma il 16 Dicembre 2024.