

**ESTABILIDADE DE UMA MISTURA DE SAIS FUNDIDOS CONTENDO LÍCIO PARA O
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA SOLAR TÉRMICA****Pedrosa F.*, Nogueira C.*, Marcelo T.*, Diamantino T.C.*, Figueira I.*, Bonk A.**, Bauer T.****

* Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, Portugal,
fatima.pedrosa@lneg.pt

** Institute of Engineering Thermodynamics, German Aerospace Center (DLR), Cologne, Germany

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5095>

RESUMO

Para o desenvolvimento das tecnologias de concentração solar térmica têm sido desenvolvidas misturas de sais, compostas principalmente por metais alcalinos/alcalino-terrosos, a serem utilizadas como meio de armazenamento de energia. A introdução de nitrato de lítio na mistura de nitratos de Na e K permite a diminuição do ponto de fusão da mistura, reduzindo assim os riscos de congelamento nas tubagens e tanques da instalação de armazenamento. Para avaliar a temperatura máxima de trabalho do sal ternário contendo lítio, foi efetuado o estudo da estabilidade térmica de uma mistura de sais fundidos de nitratos de Li-Na-K, em ensaios de longa duração (4000 h), ao ar, às temperaturas de 470 °C e 490 °C. As amostras retiradas ao longo do tempo foram caracterizadas por análise química, termogravimetria (TG/DTA-DSC) e por difração de raios-X (XRD) e comparadas com a mistura inicial (0 h), para avaliar a extensão da decomposição. Deste estudo concluiu-se que a mistura pode ser considerada termicamente estável até aos 470 °C, com baixa decomposição de nitratos e baixa formação de óxidos e carbonatos.

PALAVRAS-CHAVE: Sais de lítio, sal fundido, estabilidade térmica, armazenamento de energia

ABSTRACT

For the development of solar thermal concentration technologies, mixtures of salts composed mainly of alkali/alkaline earth metals have been developed, to be used as energy storage medium. Introduction of lithium nitrate in Na/K nitrate salt mixture allows decreasing the melting point of the mixture, thus reducing the risks of freezing in pipes and tanks of the storage plant. In order to evaluate the maximum working temperature of lithium-containing ternary salt, a study of the thermal stability of lithium, sodium and potassium nitrate mixture (Li-Na-K) was carried out using long term tests (4000 h), in air, at temperatures of 470 °C and 490 °C. Samples collected over time were characterized by chemical analysis, thermogravimetry (TG/DTA-DSC) and X-ray diffraction (XRD) and compared with the initial mixture (0 h) to assess the extent of decomposition. From this study it was concluded that the mixture can be considered thermally stable up to 470 °C, with low nitrate decomposition and low oxide and carbonate formation.

KEYWORDS: Lithium salts, molten salt, thermal stability, energy storage

INTRODUÇÃO

Os desafios da transição energética e a tendência crescente da eletrificação da economia implicam uma clara aposta no aumento da penetração de energias renováveis. Neste contexto, o armazenamento de energia desempenha um papel fundamental, providenciando despachabilidade ao sistema. De entre as diferentes tecnologias de produção de eletricidade a partir de fontes renováveis, as centrais solares de concentração (CSP – Concentrated Solar Power plants), onde a energia na forma de calor é transferida para sistemas de conversão (em eletricidade ou vapor, p.e.) através de um fluido, são as que mais facilmente podem incluir um sistema de armazenamento de energia. Apesar da CSP ser atualmente uma tecnologia muito cara para produção de eletricidade, a possibilidade de poder incluir armazenamento torna-a bastante interessante não só na produção de eletricidade, mas também para outras aplicações, como a produção de calor a preços competitivos para processos industriais contínuos. Por isso, é do maior interesse para países com elevado recurso solar, como Portugal, investigar novas formulações de fluidos com maior capacidade de armazenamento de calor e que possam ser utilizados a temperaturas bastante mais elevadas que os existentes atualmente.

A utilização de sais fundidos para o armazenamento de energia térmica na forma de calor sensível, nomeadamente através de misturas de nitratos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, tem conhecido progressos e tem sido aplicada com sucesso em instalações de CSP, permitindo elevados gradientes de temperatura (diferença entre as temperaturas máxima e mínima a que a mistura pode ser sujeita sem se degradar) e temperaturas máximas de operação próximas dos 500°C. O sal mais comum, o designado sal solar - 60% NaNO₃, 40% KNO₃ (p/p) - tem sido a mistura mais utilizada, mas o seu elevado ponto de fusão (240 °C) tem motivado o desenvolvimento de novas misturas binárias e ternárias com pontos de fusão mais baixos (e.g. próximos de 100 °C). À adição de nitrato de lítio a estas misturas está geralmente associada a diminuição da sua temperatura de fusão (Bauer et al., 2011), com vantagens ao nível do aumento do gradiente de temperatura e da diminuição dos riscos de solidificação.

A estabilidade dos sais fundidos é uma questão importante ao projetar um sistema de armazenamento de calor sensível. Existem muitas formas de degradação do sal, como a decomposição e outras formas de transformação química (Olivares, 2012; Olivares e Edwards, 2013; Wang et al., 2012), a resultante da interação com os materiais de construção (Cheng et al., 2015) e a da interação com a atmosfera (Olivares, 2012; Olivares e Edwards, 2013). A estabilidade térmica dos sais de nitrato depende da temperatura, sendo os fenómenos de degradação mais pronunciados à medida que a temperatura aumenta.

Vários investigadores (Olivares et al., 2011; Vilada et al., 2018; Bonk et al., 2018) realizaram estudos de estabilidade térmica de misturas contendo lítio em várias atmosferas, verificando que em praticamente todas as condições a decomposição da mistura ocorre a temperaturas mais baixas que o sal solar, na ordem dos 400-500 °C.

Apesar de já terem sido desenvolvidos muitos estudos de estabilidade térmica, não existem estudos sistemáticos de longa duração, que são fundamentais para a sua validação como fluidos de armazenamento de energia em CSP. Além disso os ensaios de estabilidade térmica em pequena escala realizados por TG/DTA originam resultados diferentes comparados com os ensaios em maior escala e de longa duração (Vilada et al., 2018; Bonk et al., 2018). Este trabalho pretende assim contribuir para um melhor conhecimento do comportamento de misturas de sais de nitrato contendo lítio, através da realização de ensaios de longa duração.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente trabalho foi estudada a estabilidade térmica de uma mistura eutética de sais fundidos de nitratos de lítio, de sódio e de potássio, com a composição 30% LiNO₃, 18% NaNO₃, 52% KNO₃ (p/p).

Preparação da Mistura

Os sais utilizados na preparação da mistura Li-Na-K foram o LiNO₃ da VMR, o NaNO₃ da BASF e o KNO₃ da HAIFA, todos eles com uma pureza mínima de 99%. Os sais foram secos separadamente numa estufa a 110 °C até peso constante, pesados de acordo com a sua proporção na mistura e homogeneizados.

A mistura foi fundida gradualmente em cadinho de alumina numa mufla até 330°C e mantida a essa temperatura durante 48 horas, garantindo a libertação de toda a água adsorvida e a sua homogeneização. Posteriormente foi vertida para um molde de alumínio e colocada num excicador a arrefecer até solidificar completamente.

Ensaio Isotérmicos de Longa Duração a 470 °C e 490 °C

A estabilidade térmica da mistura Li-Na-K foi avaliada a 470 °C e a 490 °C durante 4000 h., tendo sido essas temperaturas escolhidas com base nos resultados da perda de massa observada na análise termogravimétrica (TG / DTA-DSC) da mistura Li-Na-K inicial (0 h).

A análise termogravimétrica foi realizada com amostras de cerca de 10 mg em cadinhos de 100 µl de alumina sob fluxo de ar sintético (~100 cm³min⁻¹). Devido à natureza altamente higroscópica dos sais, cada análise foi realizada em dois ciclos de aquecimento-arrefecimento consecutivos com uma velocidade de aquecimento de 2 Kmin⁻¹: o

primeiro ciclo aquecendo até 50 °C acima da temperatura de fusão para eliminar a água adsorvida seguido de arrefecimento até aproximadamente 40 °C, e o segundo ciclo com aquecimento até 550 °C.

Nos ensaios de estabilidade térmica utilizaram-se cerca de 60 g de amostras de Li-Na-K em cadinhos de alumina tapados, que foram aquecidos em mufla sob ar atmosférico, com controlo da temperatura da amostra com termopar. As amostras retiradas ao longo do tempo foram caracterizadas por análise química, análise térmica (TG/DTA-DSC) e por difração de raios-X e comparadas com a mistura inicial (0 h), para avaliar a extensão da decomposição.

Na análise química foram determinados os teores de nitratos e nitritos por cromatografia iónica e os teores de óxidos e carbonatos por titulação ácido-base.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Seleção da Temperatura Máxima de Trabalho

Os resultados obtidos por TG da mistura Li-Na-K ao ser aquecida até 550 °C com uma velocidade de 2 Kmin⁻¹ em ar sintético são apresentados na Figura 1.

A curva TG mostra uma perda de massa gradual a partir de 466 °C, começando essa perda a ser significativa para temperaturas superiores a 500-510 °C, o que indicia uma rápida decomposição da mistura. A 531 °C a mistura já havia perdido 3% da massa da amostra desidratada.

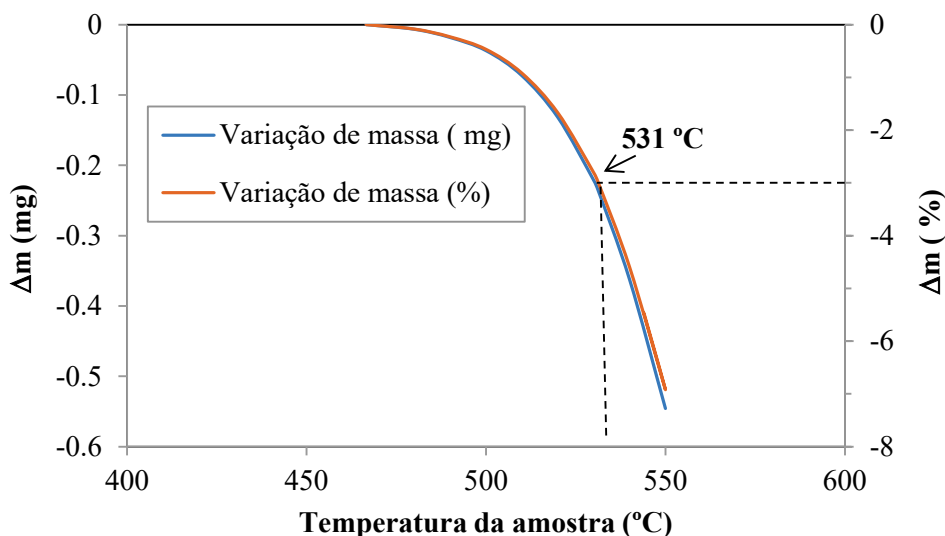


Fig. 1. Variação de massa da mistura em função da temperatura (análise TG).

Com base nestas perdas de massa e na taxa de decomposição do sal, escolheram-se as temperaturas de 470 e 490 °C para realizar o estudo da estabilidade térmica da mistura Li-Na-K.

Ensaio Isotérmico de Longa Duração a 470 °C e 490 °C

A estabilidade térmica da mistura Li-Na-K foi analisada através da análise química das amostras retiradas ao longo do tempo dos ensaios realizados a 470 e 490 °C, nomeadamente do seu teor em nitratos, nitritos, óxidos e carbonatos, e complementada pela análise de TG/DTA-DSC e por difração de raios-X (XRD).

Na Figura 2 encontra-se representado o teor de aniões para a mistura inicial e para a mistura após 4000 h a 470 °C e 490 °C, verificando-se que a 470 °C ocorre uma ligeira decomposição dos nitratos com formação de nitritos e óxidos. A 490 °C a decomposição já é evidente, com diminuição do teor de nitratos de 99,8% para cerca de 95% e formação de nitritos (2,1%) e carbonatos (2,6%). O teor de óxidos diminuiu substancialmente de 470 °C para 490 °C, o que, aliado ao aumento de carbonatos, evidencia que a 490 °C os óxidos que se tenham formado capturaram o CO₂ do ar originando a formação de carbonatos.

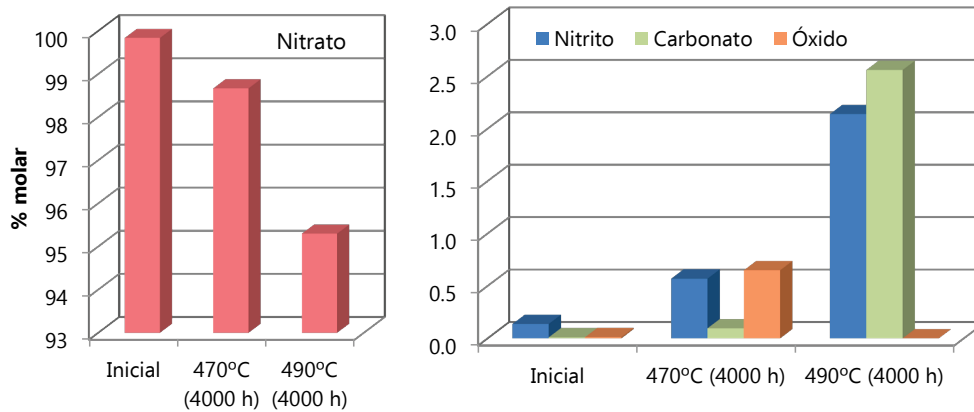


Fig. 2. Teor de aniões na mistura inicial e após 4000 h a 470 e 490 °C.

As curvas DTA-DSC de fluxo de calor da mistura após 4000 h a 470 e a 490 °C (Figura 3), estão de acordo com o observado na análise química: enquanto que a 470 °C aparentemente só ocorre um pequeno desvio do ponto de fusão da mistura, a 490 °C verifica-se a existência de dois picos de fusão (não resolvidos), confirmando que a mistura eutética inicial de nitratos se torna numa mistura de nitratos e nitritos à medida que a temperatura aumenta.

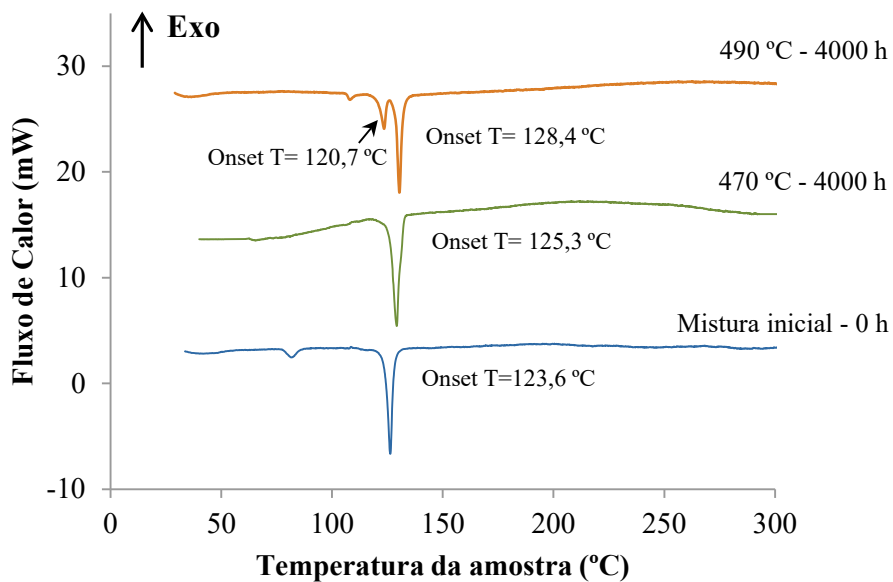


Fig. 3. Curva de fluxo de calor (DTA-DSC) da mistura Li-Na-K (0 h) e após 4000h a 470 e 490°C.

Na Figura 4 estão representados os difractogramas da mistura inicial e do sólido cristalino remanescente que ficou no fundo do cadinho após o ensaio isotérmico a 490 °C.

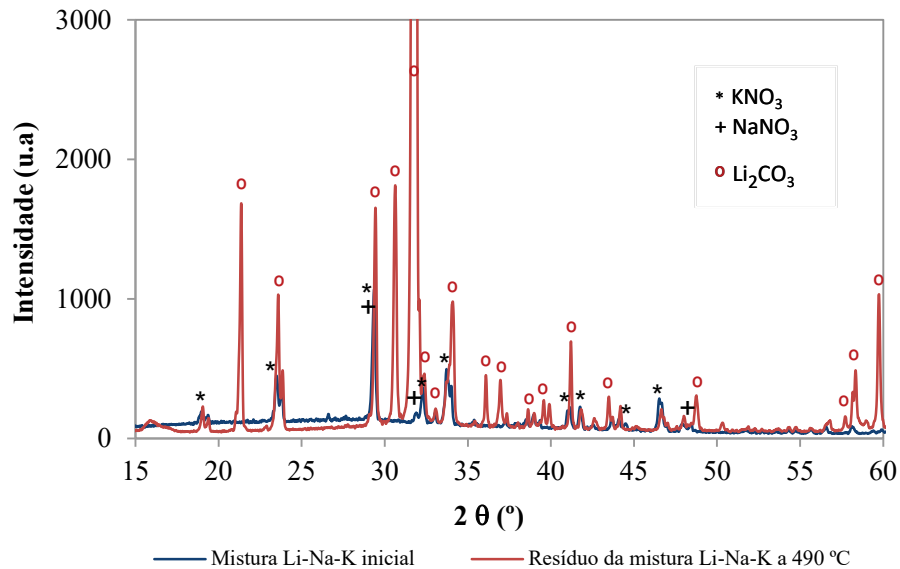


Fig. 4. Comparação dos difractogramas obtidos por XRD da mistura Li-Na-K inicial e do resíduo obtido após ensaio isotérmico a 490 °C.

Na mistura inicial só se identificaram as fases correspondentes aos nitratos de sódio e de potássio, não se detectando as fases correspondentes ao nitrato de lítio, possivelmente devido à baixa cristalinidade ou então à formação de soluções sólidas com os iões Li a substituir o sódio e potássio na rede cristalina do sal. No fim do ensaio a 490 °C, a fase principal identificada é o carbonato de lítio, detetando-se igualmente as fases dos nitratos de sódio e de potássio. Este resultado aliado ao teor de carbonato da análise química permite constatar a decomposição parcial e seletiva do nitrato de lítio em carbonato de lítio de acordo com as equações.



Apesar da formação de nitritos, as suas fases não foram identificadas por XRD possivelmente devido a apresentarem uma baixa cristalinidade ou aos seus teores serem inferiores ao limite de deteção do equipamento.

CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi avaliar a mistura Li-Na-K (30-18-52 (%p/p)) em termos de estabilidade térmica e decomposição.

Após a seleção da faixa de temperaturas a utilizar nos ensaios de longa duração por meio de TG/DTA-DSC, os testes isotérmicos foram realizados a 470 e 490 °C até às 4000 h.

As principais conclusões podem ser resumidas da seguinte forma:

- a mistura Li-Na-K pode ser considerada termicamente estável até 470 °C, com baixa decomposição dos nitratos e baixa formação de óxidos e carbonatos;
- o nitrato de lítio é o constituinte menos estável da mistura;
- a decomposição seletiva do nitrato de lítio em carbonato ao longo do tempo foi observada a 490 °C, conforme a sequência $\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$
- a temperatura de máxima de trabalho proposta para a mistura Li-Na-K é de 470 °C, e a mínima é de 150 °C (aproximadamente 30 °C acima do ponto de fusão).
- Comparativamente ao Sal Solar (mistura mais utilizada) o Li-Na-K apresenta uma gama de temperatura de trabalho superior (ΔT de 320 °C face ao ΔT de 280 °C do Sal Solar).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto NEWSOL financiado pela União Europeia através do programa de investigação e inovação H2020 (Contrato No. 720985) e da Infraestrutura de Investigação INIESC - Research Infrastructure on Solar Energy Concentration (ALT20-03-0145-FEDER-022113) financiada pelos Fundos Nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e co-financiada pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional do Programa Operacional Regional de Lisboa.

REFERÊNCIAS

- Bauer, T.; Laing, D.; Tamme, R. (2011). Recent progress in alkali nitrate/nitrite developments for solar thermal power applications. In: Molten Salts Chemistry and Technology - MS9, 5-9 June, Trondheim, Norway. 1-10.
- Cheng, W.; Chen, D.; Wang, C. (2015). High-temperature corrosion of Cr-Mo steel in molten $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ eutectic salt for thermal energy storage. *Sol Energy Mat Sol Cells* 132, 563-569.
- Olivares, R. (2012). The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres. *Sol Energy* 86, 2576-2583.
- Olivares, R. I.; Edwards, W. (2013). $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres. *Thermochim Acta* 560, 34-42.
- Wang, T.; Mantha, D.; Reddy, R.G. (2012). Thermal stability of the eutectic composition in $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ternary system used for thermal energy storage. *Sol Energy Mat Sol Cells* 100, 162-168.
- Villada, C.; Bonk, A.; Bauer, T.; Bolívar, F. (2018). High-temperature stability of nitrate/nitrite molten salt mixtures under different atmospheres, *Applied Energy* 226 107-115.
- Bonk, A.; Sau, S.; Uranga, N.; Hernaiz, M.; Bauer, T. (2018). Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants, *Progress in Energy and Combustion Science* 67, 69-87.