

Trabajo Fin de Grado
Ingeniería en Tecnologías Industriales

Estado del arte de los fluidos de transferencia de
calor en tecnología solar

Autor: Paula Roldán Galnares

Tutor: Cristina Prieto Ríos

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería en Tecnologías Industriales

Estado del arte de los fluidos de transferencia de calor en tecnología solar

Autor:
Paula Roldán Galnares

Tutor:
Cristina Prieto Ríos

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2019

Trabajo Fin de Grado: Estado del arte de los fluidos de transferencia de calor en tecnología solar

Autor: Paula Roldán Galnares

Tutor: Cristina Prieto Ríos

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis profesores

Agradecimientos

Nunca viene mal recordar a aquellos que hacen que te superes día a día con mucho cariño. Por ello quiero agradecer a mi familia, en concreto a mis padres y mi hermana, gracias a ellos soy quien soy y con su gran apoyo en estos años del Grado hoy puedo decir con orgullo que lo finalizo.

También dar las gracias a mis compañeros de clase que se han convertido en mis amigos y que no dudo que lo seguirán siendo durante muchos años.

Y por último, dar las gracias a mi tutora Cristina Prieto Ríos, que desde el primer momento aceptó con mucho entusiasmo y energía ser mi guía en este proyecto.

Resumen

Desde hace unos años atrás, se han focalizado un gran número de estudios en la posibilidad de aprovechar la energía solar térmica, especialmente en zonas cuyo clima es cálido. La energía solar térmica capta la energía del sol y lo transfiere al usuario gracias a un fluido de transferencia. El fluido de transferencia permite también el almacenamiento de la energía para su uso en aquellos momentos en los que no se dispone de recurso solar pero hay demanda del usuario. Los nuevos desarrollos tratan de encontrar el fluido de transferencia de calor que tenga las propiedades más adecuadas.

Actualmente el fluido usado para almacenar la energía térmica de alta temperatura es la sal solar, una mezcla binaria 60%p NaNO_3 y 40%p KNO_3 , que ha permitido la construcción de diversas plantas comerciales de generación eléctrica con tecnología de concentración solar, llegándose a alcanzar hasta 17,5 horas de almacenamiento energético gracias al almacenamiento de esta sal solar. La búsqueda de competitividad en esta tecnología ha llevado a evaluar la necesidad de mejorar los rangos de trabajo de los fluidos de transferencia así como sus propiedades fisicoquímicas.

El propósito de este proyecto es evaluar las alternativas que mejoren esta sal, optimizando sus propiedades fisicoquímicas: punto de fusión, estabilidad térmica y capacidad térmica, mediante el desarrollo de nuevas mezclas ternarias o cuaternarias con el objetivo de mejorar el rango de temperatura de trabajo.

Abstract

Over the last few years, a great number of studies have focused on the possibility of taking advantage of solar thermal energy, especially in areas with a warm temperate. Solar thermal energy captures the sun's energy and transfers it to the user thanks to a transfer fluid. The transfer fluid also allows the storage of energy for use at those times when there is no solar resource available but there is grid demand. The new developments try to find the heat transfer fluid that has the most suitable properties.

Currently the fluid used a storage media is called solar salt, a 60%w NaNO_3 and 40%w KNO_3 binary mixture. It has allowed the construction of various commercial plants, reaching up to 17,5 hours of energy storage thanks to the storage of this solar salt. The search for competitiveness in this technology has led to evaluate the need to improve the working ranges of transfer fluids as well as their physicochemical properties.

The purpose of this project is to review alternatives that improve this salt, optimizing its physicochemical properties: melting point, thermal stability and thermal capacity. This is achieved through the use of new ternary or quaternary mixtures in order to improve the working temperature range.

Índice

Agradecimientos	9
Resumen	11
Abstract	13
Índice	15
Índice de Tablas	17
Índice de Figuras	19
1. Introducción	21
1.1 Tipos de CSP	22
1.1.1. Sistemas de colector cilindro parabólico (CCP)	22
1.1.2. Concentradores lineales de Fresnel (CLFR)	24
1.1.3. Sistemas de receptor central (SRC)	24
1.1.4. Discos parabólicos (DP)	25
1.2 Ciclo de Rankine	26
1.3 Sistemas de almacenamiento de energía térmica, TES	27
1.3.1 Tipos de TES	28
2 Objetivos	31
3 Sales fundidas	33
3.1 Sistemas de almacenamiento de sales fundidas	33
3.2 Evolución de las sales fundidas	34
3.2.1 Adición de nitratos	34
3.2.2 Adición de carbonatos	38
3.2.3 Adición de cloruros	38
3.2.4 Adición de nanopartículas	39
4 Conclusión	43
Referencias	45

Índice de Tablas

Tabla 1. Condiciones de operación típicas de algunos tipos de receptores.

Tabla 2. Características del almacenamiento de calor sensible.

Tabla 3. Características del almacenamiento de calor latente.

Tabla 4. Características del almacenamiento termoquímico de calor.

Tabla 5. Comparación de un sistema de almacenamiento directo e indirecto.

Tabla 6. Mejoras e inconvenientes de las principales soluciones en desarrollo para nuevas mezclas de nitratos.

Tabla 7. Valores de las propiedades de la mezcla 32% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 24% NaNO_3 , 44% KNO_3 .

Tabla 8. Temperatura de fusión de distintas mezclas cuaternarias.

Tabla 9. Comparación de la sal solar con una mezcla ternaria de carbonato.

Tabla 10. C_p en fase líquida y sólida de las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal solar (T^a 473-588K).

Tabla 11. C_p en fase líquida y sólida de las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal KNO_3 (T^a 473-588K).

Tabla 12. Calor latente, capacidad total de TES y % TES en las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal solar.

Tabla 13. Calor latente, capacidad total de TES y % TES en las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal única.

Tabla 14. Mejora de la capacidad calorífica de los carbonatos ternarios al añadir SiO , CuO , Al_2O_3 o TiO_2 .

Índice de Figuras

Ilustración 1. Rango de temperatura de operación de varios HTF.

Ilustración 2. Instalación de captadores cilindro parabólico.

Ilustración 3. Concentradores lineales de Fresnel.

Ilustración 4. Sistema de receptor central.

Ilustración 5. Sistema de discos parabólicos.

Ilustración 6. Diagrama de temperatura (eje Y) y entropía (eje X) del ciclo de Rankine en fluidos secos, isentrópicos y húmedos.

Ilustración 7. Planta CSP con un sistema TES.

Ilustración 8. Producción de energía y coste de energía para una planta de CSP.

Ilustración 9. Sistema de almacenamiento de energía térmica directa con sales fundidas.

Ilustración 10. Sistema de almacenamiento de energía térmica indirecta con sales fundidas.

Ilustración 11. Análisis térmico de 20% LiNO_3 , 52% KNO_3 , 28% NaNO_3 .

Ilustración 12. Conductividad térmica de los materiales de nanopartículas y fluidos base utilizados en los nanofluidos.

Ilustración 13. Rango de temperatura de operación de varias sales.

1. INTRODUCCIÓN

“Invertiría mi dinero en el sol y la energía solar. ¡Qué gran fuente de energía! Espero que no haya que esperar a que se agote el petróleo y el carbón antes de poder aprovecharla al máximo.” Thomas Alva Edison, 1931.

Los Sistemas de Concentración de Energía Solar (CSP, Concentrated Solar Plant) son sistemas que aprovechan la energía solar mediante la concentración de la radiación directa. Están compuestos principalmente por cuatro elementos: un colector, un receptor, un sistema de transporte de fluidos y un bloque de generación de energía. La función del sistema colector es captar y concentrar la radiación solar sobre el receptor, donde esta energía se convierte en energía térmica que, finalmente se convierte en otra forma de energía apta para su utilización. En el receptor, el calor es recolectado por un transportador de energía térmica denominado fluido de transferencia de calor (HTF, heat transfer fluid).

El HTF se puede usar para impulsar directamente una turbina para producir energía o, más comúnmente, para generar vapor combinándose con un intercambiador de calor y un ciclo secundario. Estos HTF están relacionados directamente con el rendimiento y eficiencia de los sistemas CSP. Los requisitos cruciales para el concepto de fluido de almacenamiento son los siguientes:

- Bajo punto de fusión para reducir el riesgo de bloqueos congelados en las tuberías.
- Alto punto de ebullición.
- Alta estabilidad térmica y con ello una alta temperatura de operación.
- Baja presión de vapor a alta temperatura.
- Baja corrosión con aleaciones metálicas usadas para contener el fluido.
- Baja viscosidad.
- Alta conductividad térmica.
- Alta capacidad calorífica de almacenamiento de energía.
- Bajo coste: ya que se requiere mucha cantidad de HTF para operar en la planta, sobre todo si se usa como fluidos para el almacenamiento de energía térmica (TES, thermal energy storage).

Clasificando los HTF según el tipo de materiales se pueden diferenciar seis grupos principales: aire y otros gases, agua/vapor, aceites térmicos, aceites orgánicos, sales fundidas y metales líquidos. Como se aprecia en la ilustración 1, las sales fundidas soportan altas temperaturas de trabajo (más de 500°C). Por el motivo de esta propiedad junto a su baja presión de vapor, sus propiedades corrosivas y sus buenas propiedades físicas y térmicas a estas temperaturas, las sales fundidas han sido los HTF más utilizados como medio de almacenamiento en la tecnología de CSP de alta temperatura [1].

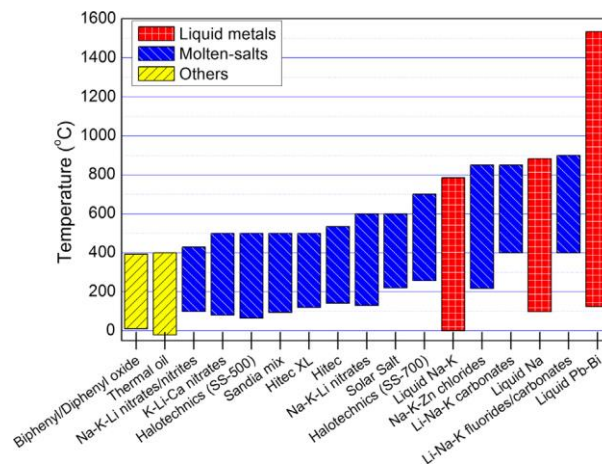


Ilustración 1. Rango de temperatura de operación de varios HTF [1].

1.1 Tipos de CSP

Entre las tecnologías CSP más comunes se encuentran: los sistemas de canal cilindro parabólico (CCP), los concentradores lineales de Fresnel (CLFR), los sistemas de receptor central (CRS) o sistemas de torre y los discos parabólicos (DP) o paraboloides de revolución. Los dos primeros concentran la radiación solar en una sola línea focal (concentración en dos dimensiones) mientras que los otros dos restantes lo hacen en un foco puntual (concentración en tres dimensiones), pudiendo alcanzar, por ello, estos últimos mayores relaciones de concentración.

1.1.1. Sistemas de colector cilindro parabólico (CCP)

Los CCP son captadores solares de concentración, que transforman la radiación solar directa en energía térmica, calentando un fluido de trabajo. El CCP consiste en un concentrador cilindro parabólico que refleja la radiación solar directa sobre la línea focal de la parábola, en la que se sitúa el receptor: el tubo absorbedor. Por el interior del tubo circula el HTF.

Estos sistemas suelen operar a temperaturas del orden de 400°C, donde el HTF usado en el campo solares un aceite térmico que degrada a temperaturas superiores a la indicada. Están compuestos por los siguientes elementos:

- Reflector cilindro parabólico
- Tubo absorbedor o receptor
- Sistema de seguimiento solar
- Estructura metálica

El sistema de seguimiento más común consiste en un dispositivo que gira los reflectores cilindro parabólicos del colector alrededor de un eje. Normalmente, los CCP se instalan de forma que su eje de giro quede orientado en la dirección Este-Oeste o Norte-Sur. La rotación del colector requiere un mecanismo de accionamiento, eléctrico o hidráulico que mueva al colector de acuerdo con la posición del Sol. El eléctrico es adecuado para colectores de tamaño pequeño o medio, mientras que el hidráulico está destinado a los colectores grandes.

El receptor lineal del CCP es uno de los elementos fundamentales, el cual convierte la radiación solar concentrada en energía térmica que transporta el fluido caloportador. Se encuentra en la línea focal del concentrador cilindro parabólico, conectado a la estructura mediante unos soportes metálicos. El receptor consiste en un tubo absorbedor que a su vez está compuesto por dos tubos concéntricos: uno interior metálico,

por el que circula el fluido que se calienta, y otro exterior, de vidrio. El tubo metálico lleva un recubrimiento selectivo que posee una elevada absorptividad, más del 90% y una baja emisividad en el espectro infrarrojo, menos del 30%, lo que le proporciona un elevado rendimiento térmico. Es necesario que exista un alto vacío en la cámara que queda entre el tubo interior metálico y la cubierta de vidrio, se debe a que gran parte de los recubrimientos se degradan en contacto con el aire cuando están calientes. El tubo de cristal que rodea al tubo interior metálico tiene doble función: reducir las pérdidas térmicas por convección en el tubo metálico y proteger de las incidencias meteorológicas su recubrimiento selectivo. Este tubo suele llevar un tratamiento antirreflexivo en sus dos caras para aumentar su transmisividad y, en consecuencia, el rendimiento óptico del colector. [2]

El objetivo del reflector cilindro parabólico es reflejar y proyectar la radiación solar de forma concentrada sobre el tubo absorbedor situado en la línea focal del reflector. Se trata en definitiva de un espejo curvado en una de sus dimensiones con forma de parábola, que concentra sobre su línea focal toda la radiación solar que atraviesa su plano de apertura.

Para llevar a cabo la reflexión, se usan películas de aluminio o de plata depositadas sobre un soporte que le da suficiente rigidez. Estos medios de soporte pueden ser chapa metálica, cristal o plástico. En el caso de chapa metálica, el mismo material tiene la doble función de reflectante y soporte. Para ello se suelen usar unas chapas de aluminio con una reflectancia especular de 80% aproximadamente. La ventaja de este sistema es su bajo coste. En el caso de plástico consiste en una película de plata o aluminio sobre una fina lámina de plástico. Por tanto, el medio de soporte que más se emplea es el vidrio. Sobre el vidrio se deposita una fina película de plata protegida por una película de cobre y otra de pintura.

El tipo de fluido de trabajo depende de la temperatura que se desee alcanzar, siendo el rango de temperatura ideal para trabajar con colectores cilindro parabólicos 150-400°C. Los principales fluidos térmicos son:

- Aceites o siliconas sintéticos
- Aceites minerales
- Sales fundidas
- Agua
- Aire
- Líquidos iónicos



Ilustración 2. Instalación de captadores cilindro parabólico [3].

1.1.2 Concentradores lineales de Fresnel (CLFR)

Los colectores basados en la tecnología Fresnel al igual que las centrales CCP, también concentran la radiación solar a lo largo de una línea. Estos colectores basan la generación eléctrica en la concentración de la radiación solar a lo largo de un tubo absorbedor situado a varios metros de altura.

El sistema se compone por largas filas paralelas de espejos de anchura relativamente pequeña que pueden girar alrededor de su eje longitudinal. Los espejos pueden ser planos o curvados y concentran la radiación solar en un receptor central fijo suspendido a una cierta altura sobre el plano de los espejos en la dirección del eje de rotación de los espejos.

El elemento principal del receptor es el tubo absorbedor, muy parecido al del CCP. Por el interior del tubo circula agua/vapor. Actualmente se encuentran en una fase de desarrollo inferior a los otros tipos de tecnologías, pero por su simplicidad y bajo coste está experimentando un rápido desarrollo. Además, suele ser atractiva cuando el terreno es reducido.

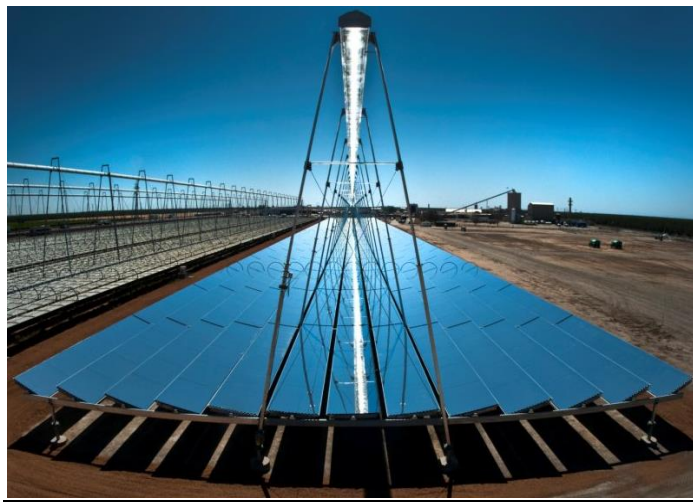


Ilustración 3. Concentradores lineales de Fresnel. [4]

1.1.3 Sistemas de receptor central (SRC)

Los sistemas de receptor central se componen por un grupo de concentradores individuales llamados helióstatos, que dirigen la radiación solar concentrada hacia un receptor central, situado generalmente a una cierta altura sobre el suelo en una torre. Estos sistemas pueden operar por encima de los 1000°C.

Los componentes de estos sistemas son:

- El campo de helióstatos
- El receptor
- El sistema de control
- La torre

El helióstato es junto con el receptor el componente más característico, se encarga de captar la radiación solar y redirigirla hacia el receptor. Está compuesto por una estructura soporte, mecanismos de movimiento y un sistema de control. Las superficies reflectantes más empleadas hasta hoy son a base de espejos de vidrio.

El receptor es el dispositivo donde se convierte la radiación solar concentrada en energía térmica. A lo largo de estos años se han propuesto y ensayado un gran número de receptores de diversas características geométricas y operativas con distintos fluidos de trabajo.

Tipo Absorbente	Tubos		Absorción directa	Volumétrico	
				Metálico	Cerámico
Tipo de Fluido ->	Agua/ Vapor	Sodio Líquido	Sales fundidas	Aire	
Flujo (MW/m^2):					
Promedio:	0.1-0.3	0.4-0.5	0.4-0.5	0.5-0.6	0.5-0.8
Pico:	0.4-0.6	1.4-2.5	0.7-0.8	0.8-1.0	0.9-1.6
Temperatura salida Fluido ($^{\circ}C$)	490-525	540	540-565	700-800	800-1200

Tabla 1. Condiciones de operación típicas de de algunos tipos de receptores [2].

La torre tiene la función de servir de soporte al receptor, situada a una cierta altura sobre el nivel de campo de helióstatos para reducir las sombras y bloqueos entre éstos, y a diversos elementos auxiliares.



Ilustración 4. Sistema de receptor central [5].

1.1.4 Discos parabólicos (DP)

Los sistemas de discos parabólicos (DP) se componen de un reflector o conjunto de reflectores con forma de paraboloide de revolución, otro reflector situado en el foco de dicho paraboloide y un sistema de generación eléctrica compacto formado por un motor o turbina más un alternador.

Los discos parabólicos destacan por su alto rendimiento, su autonomía y su modularidad. Su elevado coste y su insuficiente fiabilidad hacen que sea más complicada su entrada al mercado de generación eléctrica. La radiación solar concentrada por el paraboloide incide sobre el receptor, donde se convierte en energía térmica que permite generar electricidad en el sistema generador.

Los componentes de los discos parabólicos son:

- Concentrador
- Receptor
- Sistema de generación
- Estructura soporte y mecanismo de seguimiento al sol en dos ejes

El tamaño del concentrador depende tanto de la potencia nominal como de la energía a generar en un periodo de tiempo para unas determinadas condiciones de radiación solar y rendimientos asociados de los elementos que constituyen el sistema.

El receptor tiene doble función: absorber la radiación solar reflejada por el concentrador y transferir la energía absorbida al fluido de trabajo de la máquina térmica asociada.

El sistema generador está constituido por un ciclo termodinámico de potencia o máquina térmica y el generador que transforma la energía mecánica en electricidad.



Ilustración 5. Sistema de discos parabólicos. [6]

1.2 Ciclo de Rankine

El ciclo de Rankine es el ciclo de energía más común y competitivo para producir electricidad a partir de energía solar térmica. El sistema térmico solar de Rankine está formado por un colector, un almacenamiento de energía térmica y el ciclo de Rankine. Se pueden usar fluidos orgánicos o el agua, este último es mejor cuando se opera a altas temperaturas.

La energía térmica del sol se usa por medio de un colector solar que actúa como evaporador para calentar el fluido de trabajo del ciclo de Rankine directamente (Direct Steam Generation, DSG) o indirectamente con un fluido caloportador (HTF).

La adecuada selección de un fluido de trabajo para los ciclos de Rankine solar es imprescindible para tener un buen rendimiento y coste. Se distinguen tres tipos de fluidos de trabajo según la curva de vapor saturado en el diagrama de temperatura-entropía, que determina el estado del fluido que ingresa a la turbina.

El primer tipo son los fluidos húmedos, que se caracterizan por una pendiente negativa de la curva de vapor de saturación. Estos fluidos deben sobrecalentarse antes de ingresar a la turbina para evitar que el fluido entre en la región de dos fases durante la expansión en la turbina, ya que la formación de líquido causa graves problemas para las palas de esta. El segundo tipo son los fluidos isentrópicos, que tienen esencialmente una pendiente vertical de su curva de vapor de saturación. Los isentrópicos, no necesitan sobrecalentamiento ya que la corriente que sale de la turbina es vapor saturado o sobrecalentado. El tercer tipo son los fluidos secos, cuya curva de saturación de vapor tiene una pendiente positiva. Los fluidos secos tampoco necesitan sobrecalentamiento antes de la turbina, ya que siempre sale de la turbina en un estado sobrecalentado.

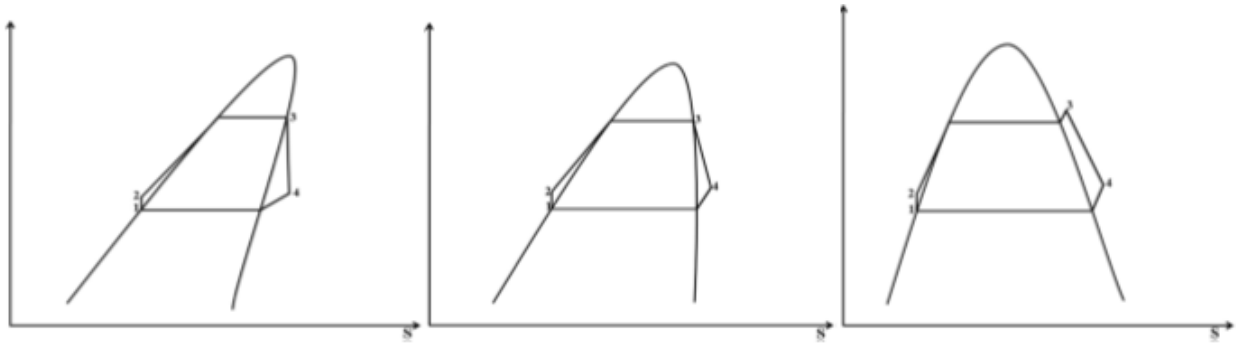


Ilustración 6. Diagrama de temperatura (eje Y) y entropía (eje X) del ciclo de Rankine en fluidos secos, isentrópicos y húmedos. [7]

1.3 Sistemas de almacenamiento de energía térmica, TES

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica (TES) se emplean para almacenar calor durante los períodos de luz solar y liberarlo durante los períodos de radiación solar débil o nula. Podrían ser fundamental para lograr un futuro bajo en carbono.

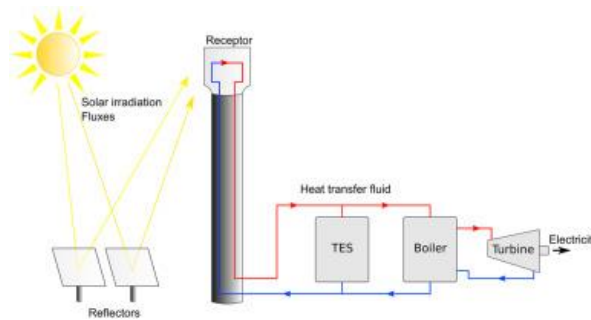


Ilustración 7. Planta CSP con un sistema TES. [8]

Alrededor de la mitad de las plantas que actualmente están en funcionamiento integran un sistema TES. La capacidad de almacenamiento promedio ha aumentado de manera constante de 3 a más de 15 horas para las plantas actualmente en operación. Económicamente, el sistema TES permite un aumento en la duración de la producción de electricidad. [9].

En la ilustración siguiente, se muestra la variación de los precios de la electricidad dependiendo de la demanda. Los períodos más grandes de la intensidad solar no corresponden a los períodos más caros de la electricidad. La adición de un TES permite el almacenamiento de calor durante períodos de alta intensidad solar y proporciona producciones durante períodos de alto coste de electricidad.

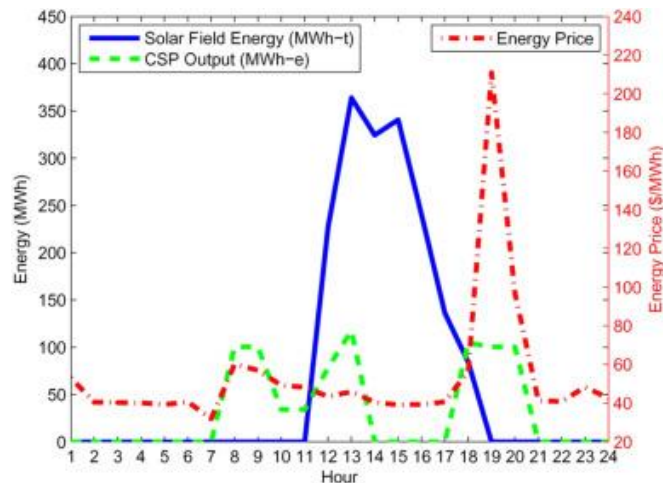


Ilustración 8. Producción de energía y coste de energía para una planta de CSP. [8]

Los sistemas TES constan principalmente de tres partes: el material de almacenamiento, el equipo de transferencia de calor (si es indirecto, concepto indicado en el siguiente apartado) y el tanque de almacenamiento. El material de almacenamiento de energía térmica almacena la energía térmica en forma de calor sensible, calor latente de fusión o vaporización, o en forma de reacciones químicas reversibles. El equipo de transferencia de calor suministra o extrae el calor del material de almacenamiento. El tanque de almacenamiento contiene el material de almacenamiento aislante. Dependiendo del tipo de almacenamiento, hay varios requisitos que deben ser considerados para asegurar la longevidad y un adecuado almacenamiento. Estos requisitos [8] son:

- Alta densidad energética en el material de almacenamiento.
- Buena transferencia de calor entre el fluido de transferencia de calor (HTF) y el material de almacenamiento.
- Bajo costo.
- Estabilidad mecánica y química del material de almacenamiento.
- Reversibilidad completa para un gran número de ciclos de carga y descarga.
- Bajas pérdidas térmicas.
- La compatibilidad química entre HTF, equipos de transferencia de calor y material de almacenamiento.
- Bajo impacto ambiental.

1.3.1 Tipos de TES

Hoy en día, existen tres tipos de sistemas TES disponibles:

-Almacenamiento de calor sensible

La energía térmica se almacena o libera al elevar o disminuir la temperatura de un material de almacenamiento. No hay ningún tipo de cambio de fase durante la carga o descarga. La cantidad de calor almacenado depende del producto de la masa, el calor específico y la variación de temperatura del material de almacenamiento. Las propiedades más importantes de este tipo de almacenamiento son: densidad, calor específico del material de almacenamiento, temperatura de operación, conductividad térmica y difusividad, estabilidad química y termoquímica de los materiales y el costo.

Coste	Materiales de bajo coste
Densidad de energía	Baja
Área ocupada	Alta
Temperatura de almacenamiento del material	Alta
Retroalimentación tecnológica	Gran retroalimentación experimental Mayoría de las plantas de CSP en operación
Flexibilidad de carga/descarga	Cambia en poco tiempo
Transferencia de calor	Alta
Ventajas	Gran feedback comercial y experimental Fácil implementación
Desventajas	Pérdidas de calor durante el almacenamiento Densidad de energía baja Alto punto de congelación para sales solares Temperatura de descarga variable

Tabla 2. Características del almacenamiento de calor sensible.

-Almacenamiento de calor latente

La energía térmica es almacenada o liberada por un material cuando su fase cambia a una temperatura constante. No existe ninguna reacción química durante la carga o descarga. La cantidad de calor que se almacena es generalmente el calor latente del cambio de fase (calor latente de fusión para una transición sólido-líquido y calor latente de vaporización para una transición líquido-vapor).

Coste	Materiales de bajo coste
Densidad de energía	Media
Área ocupada	Media
Temperatura de almacenamiento del material	Alta
Retroalimentación tecnológica	Se necesita más trabajo de I+D
Flexibilidad de carga/descarga	Cambia en poco tiempo
Transferencia de calor	Lenta

	Baja conductividad térmica
Ventajas	Temperaturas de carga/ descarga constantes Densidad de energía media
Desventajas	Baja conductividad térmica

Tabla 3. Características del almacenamiento de calor latente.

-Almacenamiento termoquímico de calor

Este tipo de almacenamiento se basa en reacciones químicas reversibles, que se caracterizan por un cambio en la configuración molecular de los reactivos (combinación o descomposición). El calor solar se emplea para impulsar una reacción química endotérmica y luego se almacena en forma de potencial químico. Durante la descarga, el calor almacenado puede recuperarse mediante la reacción exotérmica inversa, a veces agregando un catalizador. Las ventajas del almacenamiento termoquímico se basan en su alta densidad de energía (hasta 10 veces mayor que en el almacenamiento latente) y en la larga duración del almacenamiento indefinidamente a temperatura ambiente. Como resultado, es una opción muy atractiva y bastante competitiva en términos económicos.

Coste	Materiales de bajo coste
Densidad de energía	Alta
Área ocupada	Baja
Temperatura de almacenamiento del material	Alta
Retroalimentación tecnológica	Sin realimentación
Flexibilidad de carga/descarga	Cambia dentro de un tiempo medio
Transferencia de calor	Lenta Baja conductividad térmica
Ventajas	Posibilidad de almacenar energía durante un largo período sin pérdidas de calor Alta densidad de energía
Desventajas	Reversibilidad incompleta Almacenamiento de productos gaseosos Necesidad de calor y mejora de transferencia de masa

Tabla 4. Características del almacenamiento termoquímico de calor.

2 OBJETIVOS

Aunque la tecnología de CSP está siendo conocida e implementada a nivel internacional, los costes de generación de la misma no son competitivos si la comparamos con otras fuentes renovables como la fotovoltaica o la eólica, cuyos precios se han reducido más del 200% en los últimos años. Sin embargo, la gestionabilidad del almacenamiento térmico de la CSP sí mejora la competitividad de las energías de concentración. Y de ahí la importancia también de reducir los costes de la CSP optimizando a su vez el sistema de almacenamiento.

La hoja de ruta de la tecnología de CSP busca aumentar la temperatura de operación en la CSP para aumentar la eficiencia del ciclo térmico y reducir costes de generación. El propósito de este trabajo es encontrar una nueva mezcla de sales fundidas que permita mejorar la temperatura de trabajo del ciclo, mejorar sus propiedades termofísicas, que sea competitiva en el mercado y que permita reducir los costes. La mayor temperatura de trabajo mejora la eficiencia del ciclo y reduce coste de campo solar. La mejora de las propiedades físico-químicas frente a las actuales sales utilizadas conlleva reducción en coste de equipos.

El objetivo de este proyecto es hacer una revisión de los estudios que se han llevado a cabo en este sentido. El estado del arte realizado analiza nuevas mezclas de carbonatos, nitratos y cloruros como nuevos HTF para la CSP. Adicionalmente se ha analizado el desarrollo con nanopartículas, donde la adición de las mismas sobre las mezclas anteriores busca la mejora de propiedades.

Por tanto, a la finalización del trabajo, se pretende llegar a la conclusión de cuál o cuáles de estas mezclas son las más adecuadas como fluido caloportador.

3 SALES FUNDIDAS

La sal solar es el material de almacenamiento más extendido en aplicaciones comerciales de CSP debidosobretudo a sus buenas propiedades físicas y térmicas y su coste razonable. Podrían utilizarse como almacenamiento directo e indirecto dependiendo el tipo de planta seleccionada.

A altas temperaturas, las sales fundidas son candidatos atractivos porque tienen ventajas en términos de alta capacidad de calor, alta densidad, alta estabilidad térmica, costo relativamente bajo y baja presión de vapor. En general, las sales fundidas se usan en aplicaciones industriales relacionadas con el tratamiento térmico, las reacciones electroquímicas y la transferencia de calor. La aplicación de sales requiere la consideración del límite de temperatura más bajo definido por la temperatura de fusión. Un inconveniente importante que se puede producir es la congelación no deseada durante la operación en las tuberías, en el intercambiador de calor y en los tanques de almacenamiento. Para que evitar que esto se produzca, se desarrollan mezclas de sal con una baja temperatura de fusión. A temperaturas elevadas, las estabilidades salinas y los aspectos de corrosión juegan un papel importante.

3.1 Sistemas de almacenamiento de sales fundidas

En la actualidad, el almacenamiento de sal fundida de dos tanques es el más económico para las plantas de CSP y cuentan con gran capacidad térmica. Este sistema de almacenamiento consiste básicamente en dos tanques llenos de sal fundida a distintos niveles de temperatura y llenado. El primer sistema de almacenamiento de sal fundida de dos tanques más grande se demostró en el Proyecto Solar Two en los Laboratorios Nacionales Sandia 2, encargado en 1996 con una planta de energía de torre [10]. Los dos tipos principales de almacenamiento son los sistemas indirectos y directos, mencionados anteriormente.

a) Sistema de almacenamiento de energía térmica directa con sales fundidas

En este tipo de sistema, la sal es tanto fluido de transferencia de calor como medio de almacenamiento.

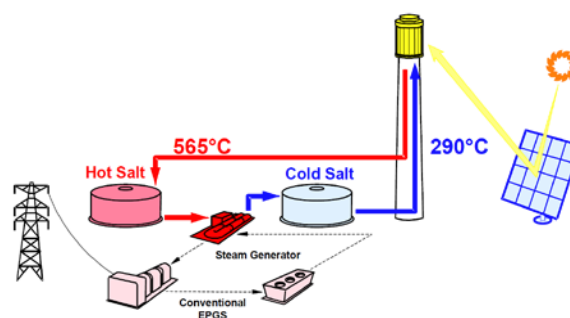


Ilustración 9. Sistema de almacenamiento de energía térmica directa con sales fundidas. [10]

b) Sistema de almacenamiento de energía térmica indirecta con sales fundidas

En un sistema de almacenamiento indirecto, el almacenamiento térmico se desacopla del bucle HTF del receptor solar a través de un intercambiador de calor.

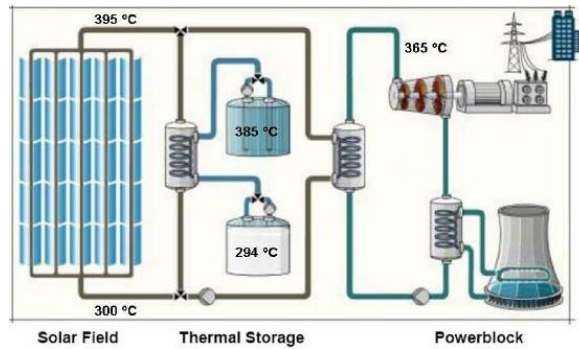


Ilustración 10. Sistema de almacenamiento de energía térmica indirecta con sales fundidas. [10]

A continuación, se muestra una tabla que compara un sistema directo (central eléctrica comercial de la torre Gemasolar, Andalucía, 2011) con un sistema indirecto (planta de energía solar térmica Andasol 1, Andalucía, 2009) [11].

	GEMASOLAR	ANDASOL 1
Capacidad térmica	~1000 MWh	1010 MWh
Masa	8500 toneladas	28500 toneladas
Temperatura del tanque frío	290°C	292°C
Temperatura del tanque caliente	~565°C	386°C

Tabla 5. Comparación de un sistema de almacenamiento directo e indirecto.

Podemos observar que ambos sistemas tienen similares capacidades térmicas. Por otro lado, la masa de sal del sistema de almacenamiento directo es considerablemente menor en comparación con el sistema indirecto. Esto se debe al hecho de que la capacidad de un almacenamiento de sal fundida es proporcional a la diferencia de temperatura entre el tanque caliente y el frío. Es decir, la diferencia de baja temperatura entre el tanque frío y el caliente del sistema indirecto descrito conduce a un sistema TES de gran tamaño [10].

3.2 Evolución de las sales fundidas

Las sales fundidas mezcladas, como ya hemos mencionado, son un medio destacado tanto para la transferencia de calor como para el almacenamiento de energía solar térmica. Las actuales investigaciones y experimentos se centran en obtener nuevas mezclas de sales fundidas, agregando nitratos o carbonatos o mejorarlas con la adición de nanopartículas (tamaños de partículas menores de 100 nm), las cuales favorecen el calor específico de las sales fundidas.

3.2.1 Adición de nitratos

Las mezclas de nitratos se utilizan principalmente por su bajo punto de fusión, bajo coste unitario, alta capacidad térmica, alta estabilidad térmica, presión de vapor despreciable y alta densidad de almacenamiento de energía. El medio de almacenamiento más popular es la sal solar, la cual tiene un punto de fusión de 220°C.

Un elevado número de autores ha trabajado en distintas soluciones para bajar el punto de fusión de las sales

fundidas aportando sales ternarias y cuaternarias, algunos de ellos se muestran en la tabla adjunta:

Autor(es)	Aportaciones	
Michel et al.	44% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 44% KNO_3 12% NaNO_3	Inconveniente: alta viscosidad debido al NaNO_3 Punto de fusión: 144°C
Varios	60% KNO_3 22% LiNO_3 18% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Punto de fusión: 112°C Valores de viscosidad razonables
Knies y Lotz	83,7% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 16,3% LiNO_3	Punto de fusión: 75,6°C
Lotz et al.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ LiNO_3 KNO_3 ó NaNO_3	Punto de fusión: 55°C Menor estabilidad térmica
Raade et al.	Introdujo CsNO_3 a mezclas ya conocidas	Reduce el punto de fusión (~70°C) Inconveniente: alto precio de CsNO_3
Varios	Uso del nitrito	Aumenta la estabilidad térmica
	HITEC: 40% NaNO_2 7% NaNO_3 53% KNO_3	Propiedades térmicas muy buenas. Inconveniente: oxidación de los nitritos a más de 350°C, se necesita un gas inerte
Bradshaw et al.	Adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a la sal binaria $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ analizando la concentración de nitritos	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: bajo coste y reduce bastante el punto de fusión de la mezcla Inconveniente: no usar a más de 520°C porque se forman vidrios durante su enfriamiento
Siegel et al	Adición de LiNO_3	Mejora el rango de temperatura de operación Inconveniente: alto coste (más bajo que CsNO_3)
	17,3% NaNO_3 59,4% KNO_3 23,3% LiNO_3	Tiene el punto de fusión más bajo, punto eutéctico de la mezcla NaNO_3 , KNO_3 y LiNO_3
Xu et al.	9,5% NaNO_3 52,8% KNO_3	Temperatura eutéctica 98,3°C Menor estabilidad térmica a 450°C

	27,6% LiNO_3 10,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Olivares et al.	30% LiNO_3 18% NaNO_3 52% KNO_3	Punto de fusión de la mezcla eutéctica: 120°C
Fernández et al.	10% LiNO_3 20% NaNO_3 60% KNO_3 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	El contenido de LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ no es más del 10% debido al alto costo Punto de fusión: 107,7°C

Tabla 6. Mejoras e inconvenientes de las principales soluciones en desarrollo para nuevas mezclas de nitratos. [12] [13] [14]

Una de las conclusiones que se extrae tras los numerosos estudios revisados es que las sales fundidas ternarias o cuaternarias de sales de nitratos tienen menores puntos de fusión que las mezclas binarias aunque son menos económicas. También al comparar los precios de las mezclas, se llega al resultado de que las mezclas cuanto más litio contienen, mayor es su coste.

- Efecto de la adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y LiNO_3 en sales fundidas

Los aditivos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y LiNO_3 son los mejores candidatos para añadir a la sal solar y así mejorar sus propiedades. Se debe a su capacidad para reducir el punto de fusión ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) y mejorar la estabilidad térmica de las mezclas (LiNO_3). Estas características hacen que se conviertan en candidatos para ser incluidos en las mezclas de sales fundidas y así sustituir a las sales solares binarias y a los aceites sintéticos usados actualmente.

- Influencia de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en las sales fundidas

Además de reducir el punto de fusión, como se ha mencionado anteriormente, el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mejora el costo económico de las mezclas, siendo el componente con menor precio en el mercado.

Ajustando las relaciones en peso de los componentes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 y KNO_3 se puede conseguir la sal ternaria óptima que pueda sustituir a la sal solar, como es el caso de la proporción 32:24:44 [15].

Punto de fusión	80°C
Conductividad térmica	1-3 W/mK
Coste	626 \$/tonelada métrica (aceptable)
Temperatura límite superior	600°C
Viscosidad	Muy pequeña a la temperatura normal de funcionamiento

Tabla 7. Valores de las propiedades de la mezcla 32% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 24% NaNO_3 , 44% KNO_3 [15].

- Influencia de LiNO_3 en las sales fundidas

El LiNO_3 tiene la gran ventaja de mejorar el rango de estabilidad térmica de las sales, pero también presenta un gran inconveniente, su alto coste. Es más caro que el nitrato de potasio, calcio y sodio. Por esta causa no es usado en ninguna aplicación comercial aún.

Autores como Bradshaw y Meeker establecieron que las mezclas que contienen nitrato de litio producen concentraciones más altas de iones de óxido a temperaturas más altas que las sales binarias, lo que incrementa la cantidad de mezclas que contienen este componente. Esto sugiere que una buena elección del contenido de litio además de ayudar a reducir el punto de fusión, reduce el poder corrosivo de la sal correspondiente debido a la alta concentración de iones de óxido.

De un estudio hecho con una mezcla de 20% LiNO_3 , 52% KNO_3 , 28% NaNO_3 se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la siguiente ilustración [16].

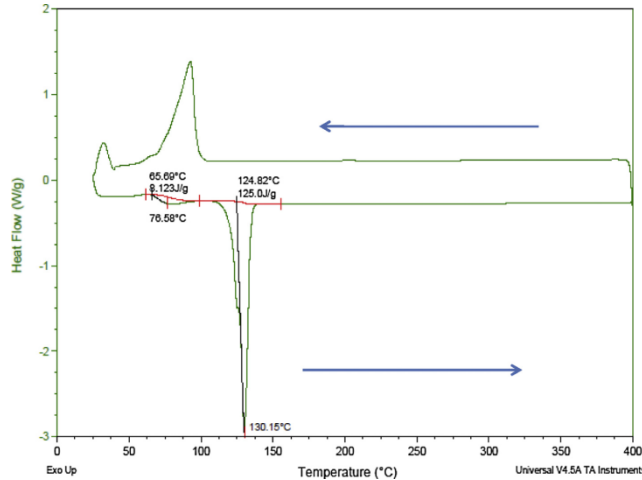


Ilustración 11. Análisis térmico de 20% LiNO_3 , 52% KNO_3 , 28% NaNO_3 . [16]

Se observa una señal inicial a $76,5^\circ\text{C}$ que corresponde a una pérdida de agua y de peso de la mezcla, junto con la señal correspondiente a la fusión de la mezcla a $130,15^\circ\text{C}$.

Este estudio se asemeja a otro en el cual también la mezcla ternaria, sometida a ciclos, va perdiendo peso debido a la eliminación de la humedad y en el que se demuestra la excelente estabilidad térmica de este tipo de muestras [17].

Al incorporar estos dos componentes a la vez (LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) se consiguen muy buenos resultados que los hacen aptos para tecnologías solares que emplean colectores parabólicos y de torres.

Una mezcla ternaria compuesta por ambos es 30% LiNO_3 , 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 60% KNO_3 , la cual tiene un gran rango de trabajo ($132\text{-}571^\circ\text{C}$) y capacidad de calor mayor que la de las dos mezclas mencionadas antes que tienen solo uno de estos componentes.

También, las mezclas cuaternarias, tienen un futuro prometedor. Un ejemplo de ellos es la mezcla formada por LiNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 y NaNO_3 [18].

NaNO_3	KNO_3	LiNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Temperatura de fusión
20%p	48%p	22%p	10%p	$122,6^\circ\text{C}$
22%p	40%p	23%p	15%p	$117,8^\circ\text{C}$

10%p	50%p	20%p	20%p	118,8°C
14%p	48%p	13%p	25%p	111,8°C
10%p	60%p	10%p	20%p	113,8°C
10%p	50%p	20%p	20%p	97,8°C
10%p	40%p	30%p	20%p	97,1°C
10%p	30%p	40%p	20%p	112,7°C

Tabla 8. Temperatura de fusión de distintas mezclas cuaternarias.

Como podemos observar en la tabla de arriba, resulta interesante estudiar estas mezclas cuaternarias ya que con ellas se alcanzan puntos de fusión menores. Por tanto, habría que ver si sale rentable alcanzar estos valores a pesar de tener mayores costes.

3.2.2 Adición de carbonatos

Las mezclas de carbonatos tienen una estabilidad más alta que los nitratos, razón por la que se está explorando la posibilidad de usar mezclas de carbonato alcalino en el campo de almacenamiento térmico a alta temperatura en plantas CSP. El hecho de ampliar el almacenamiento térmico a más de 700°C permitiría el aumento de la eficiencia de conversión de calor a electricidad con una reducción equivalente en los costos de capital. Esta estabilidad térmica está demostrada que depende de la atmósfera del gas. Un inconveniente que presenta las mezclas de carbonatos, a diferencia de las mezclas de nitratos, es su alta temperatura de fusión (~400°C). [19]

La mezcla ternaria de Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y K_2CO_3 ha sido objeto de estudios como un buen candidato para reemplazar a la actual sal solar. Aunque de las sales de carbonato no se pueden encontrar muchos datos experimentales de propiedades termofísicas (calor específico, conductividad térmica, densidad, viscosidad dinámica, etc), se ha demostrado que las mezclas más ricas en K_2CO_3 muestran valores de calor específico más altos (hasta 4,90J/gK) [19]. La temperatura de descomposición de otras mezclas ternarias analizadas está entre 800 y 850°C y que el rango de temperatura de líquido está entre 400 y 750°C. Sin embargo, el impacto en coste de los carbonatos sigue siendo un hándicap en la viabilidad de estos fluidos. A continuación, se muestra una tabla comparativa de ambos en la que destaca la gran diferencia de precio de la mezcla de carbonato debido al componente de Litio.

Fluido	Cp (J/gK)	Punto de fusión	Punto de descomposición	Coste de energía
Sal solar	1.5	240°C	600°C	8.8 \$/kWh
32% Li_2CO_3 , 33% Na_2CO_3 y 35% K_2CO_3	1.7	397°C	662°C	26.1 \$/kWh

Tabla 9. Comparación de la sal solar con una mezcla ternaria de carbonato. [20]

3.2.3 Adición de cloruros

De cara a aumentar la temperatura de trabajo de los HTF, los principales laboratorios del mundo están trabajando en mezclas de cloruros. Estos permiten temperaturas de trabajo superior a los 700°C con un coste de las sales menor que las sales actuales. Sin embargo la alta corrosividad de las sales de cloruros limitan su implantación en proyectos comerciales.

Uno de los estudios que se llevan a cabo [21] identifica la sal de cloruro ternaria de NaCl, KCl y MgCl₂ como un prometedor material de almacenamiento térmico para almacenar energía sensible en sistemas CSP que requieren temperaturas mayores a 600°C. Esta mezcla tiene una temperatura de fusión de 387°C y la ventaja más destacada es que suelen tener un coste de material menor que el de la sal solar convencional. Los actuales desarrollos se centran en los materiales necesarios para su uso y en la inhibición de los mecanismos de corrosión.

3.2.4 Adición de nanopartículas

Otro método estudiado para mejorar la transferencia de calor y eficiencia energética de las plantas CSP es agregar nanopartículas a las sales fundidas, formando los denominados nanofluidos. La misión de estos nanofluidos es maximizar la conductividad térmica y la capacidad de calor específica a la vez que minimiza su efecto sobre la viscosidad. Con esta modificación de las propiedades se reduce el coste asociados a los tanques de almacenamiento y al área de los intercambiadores de calor, reduciendo el coste de la CSP. Sin embargo, en ocasiones resulta perjudicial añadir nanopartículas, debido a que puede influir en las propiedades del material (entalpía de cambio de fase, corrosión, erosión...). Por tanto, hay que estudiar cada combinación de sal y nanopartículas por separado, ya que no existe un patrón de comportamiento [22].

La temperatura del nanofluido, la concentración de la fase sólida, el tamaño de las nanopartículas y la forma de las nanopartículas son algunos de los parámetros que influyen en la mejora de la conductividad térmica. Después de estudios realizados se demostró que al aumentar el tamaño de las nanopartículas disminuye la conductividad, que al aumentar la temperatura aumenta la conductividad y que al aumentar la concentración de la fase sólida mejora también la conductividad. El efecto que produce la forma (cúbicas, de varillas, esféricas...) no tiene un norma general, depende del tipo [23] [24].

A continuación en la ilustración se muestra la conductividad térmica de algunos materiales sólidos. Siendo MWCNT nanotubos de carbono de paredes múltiples.

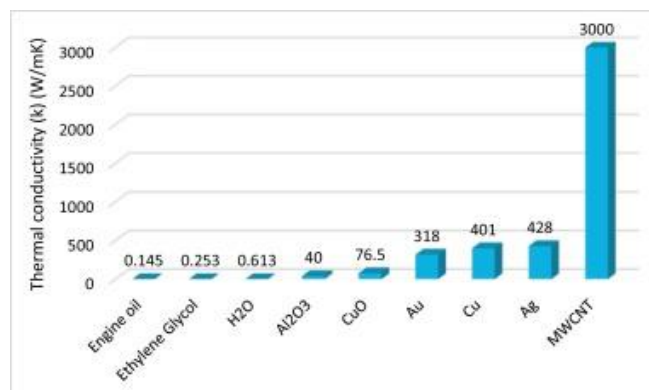


Ilustración 12. Conductividad térmica de los materiales de nanopartículas y fluidos base utilizados en los nanofluidos. [25]

a) Nanopartículas añadidas a los nitratos

Desde hace unos años, las nanopartículas se han propuesto para resolver los bajos valores de calor específico y conductividad térmica de las sales fundidas de nitrato. Se han estudiado las sales fundidas de nitrato simple, binario y ternario, pero no existe un patrón fijo acerca del comportamiento al añadir los aditivos. [26]

En un trabajo experimental realizado en 2018, se agregaron nanopartículas de Fe₂O₃, CuO y TiO₂ con diferentes concentraciones en peso (0,5%, 1% y 1,5%) a la sal KNO₃ y a la sal solar binaria, para estudiar qué efecto causaban sobre la capacidad calorífica específica, el calor latente y la conductividad térmica. [27]

Se obtuvo que, para el aumento del calor específico de la fase líquida y fase sólida, el mejor candidato era el Fe₂O₃ en cualquier proporción tanto para la sal binaria como para la sal individual. Los peores valores eran los

del TiO_2 , sobre todo en fase líquida donde el Cp de la sal mezclada empeoraba.

En las siguientes tablas (6 y 7) podemos observar valores promedios del calor específico para cada caso y el aumento o disminución de este calor específico al añadir las nanopartículas (en verde los que han experimentado una mejora del Cp).

	Sal solar		+ Fe_2O_3			+ CuO			+ TiO_2		
	-	0,5%p	1%p	1,5%p	0,5%p	1%p	1,5%p	0,5%p	1%p	1,5%p	
Promedio Líquido	1.37	1.394	1.4	1.383	1.377	1.343	1.38	1.25	1.34	1.17	
Incremento	-	1.75%	2.19%	0.95%	0.51%	-1.97%	0.73%	-8.76%	-2.19%	-14.6%	
Promedio Sólido	1.43	1.57	1.56	1.58	1.53	1.52	1.54	1.35	1.453	1.45	
Incremento	-	9.8%	9.1%	10.5%	7%	6.3%	7.7%	-5.6%	1.6%	1.4%	

Tabla 10. Cp en fase líquida y sólida de las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal solar ($T^{\circ}473\text{-}588\text{K}$).

	KNO ₃	+ Fe_2O_3		+ CuO		+ TiO_2	
	-	0.5%p	1%p	0.5%p	1%p	0.5%p	1%p
Promedio Líquido	1.19	1.26	1.28	1.187	1.205	1.222	1.167
Incremento	-	5.9%	7.56%	-0.25%	1.261%	2.69%	-1.93%
Promedio Sólido	1.078	1.15	1.12	1.154	1.043	0.98	1.046
Incremento	-	6.68%	3.9%	7.05%	-3.25%	-9.09%	-2.97%

Tabla 11. Cp en fase líquida y sólida de las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal KNO₃ ($T^{\circ}473\text{-}588\text{K}$).

La temperatura de fusión disminuye con la adición de nanopartículas en todos los casos. La temperatura de fusión de la sal binaria con las nanopartículas disminuye en 5K, pasa de 503K a 498K aproximadamente. En el caso de la sal KNO₃ disminuye alrededor de 1K. La disminución de esta temperatura de fusión se debe a la transferencia de calor sobre la muestra de nanosal y al tamaño del agrupamiento de estas nanopartículas.

El calor latente es afectado por la dispersión de las nanopartículas en la sal fundida. Junto con el calor sensible es la cantidad total de energía del sistema de almacenamiento. En la tabla 8 y 9 se observa que se consigue el mayor calor latente con el aditivo de 1%p Fe_2O_3 en el caso de la sal solar y con el aditivo de 0,5%p Fe_2O_3 en el caso de la sal única.

	Calor latente (kJ / kg)	Capacidad total de TES (kJ / kg)	% TES
Sal pura	107.03	466.83	-
Sal + 0,5%p Fe_2O_3	109.27	482.27	3,31%

Sal + 1%p Fe ₂ O ₃	119.09	492.69	5,54%
Sal + 1,5%p Fe ₂ O ₃	115.25	486.65	4,25%
Sal + 0,5%p CuO	118.08	485.28	3,95%
Sal + 1%p CuO	122.5	482.3	3,31%
Sal + 1,5%p CuO	110.32	478.72	2,55%
Sal + 0,5%p TiO ₂	95.41	426.41	-8,66%
Sal + 1%p TiO ₂	100.37	455.55	-2,42%
Sal + 1,5%p TiO ₂	89.65	410.65	-12,03%

Tabla 12. Calor latente, capacidad total de TES y % TES en las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal solar.

	Calor latente (kJ / kg)	Capacidad total de TES (kJ / kg)	% TES
Sal de KNO ₃	93.89	331.47	-
Sal de KNO ₃ + 0,5%p Fe ₂ O ₃	96.41	348.91	5,26%
Sal de KNO ₃ + 1%p Fe ₂ O ₃	94.08	345.28	4,17%
Sal de KNO ₃ + 0,5%p CuO	95.14	340.78	2,81%
Sal de KNO ₃ + 1%p CuO	94.42	329.65	-0,55%
Sal de KNO ₃ + 0,5%p TiO ₂	91.02	321.02	-3,15%
Sal de KNO ₃ + 1%p TiO ₂	92.9	324.66	-2,05%

Tabla 13. Calor latente, capacidad total de TES y % TES en las nanopartículas en diferentes concentraciones en peso añadidas a la sal única.

En cuanto a la conductividad térmica, tanto las nanopartículas CuO como las Fe₂O₃ muestran que las concentraciones más bajas dan valores de conductividad más altos. Sin embargo, por norma general la conductividad térmica aumenta al aumentar la concentración de partículas, por lo que no es un dato informativo este resultado [28].

b) Nanopartículas añadidas a los carbonatos y cloruros

Para poder conseguir mayor eficiencia en las centrales, se necesitan mayores temperaturas de operación. Debido a que los nitratos son inestables a temperaturas superiores a los 600°C, hay nuevos candidatos a HTF en estudio, como las mezclas ya comentadas de cloruros y carbonatos, pero cada uno presenta nuevos inconvenientes relacionados con la corrosión, los costes y algunas propiedades térmicas que requieren ser estudiadas más a fondo [26]. A continuación se muestra en la ilustración el rango de temperatura de operación de las sales, en la cual se ve que las de carbonato y cloruro tienen un rango grande.

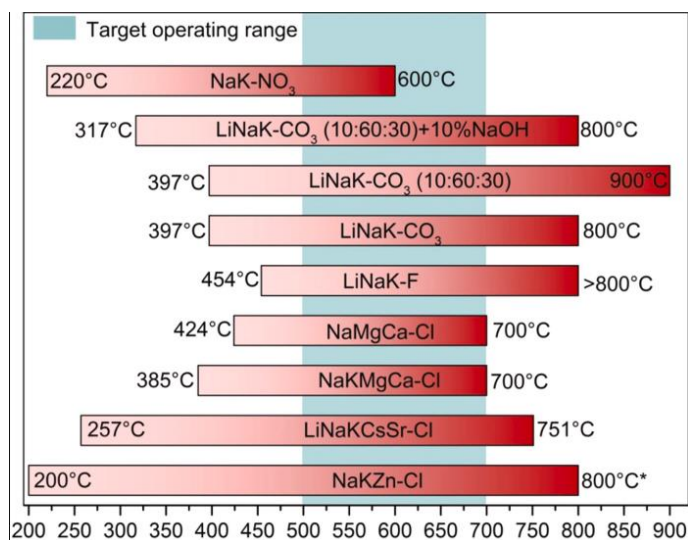


Ilustración 13. Rango de temperatura de operación de varias sales. [29]

A los carbonatos ternarios que presentan un punto de fusión relativamente bajo (~410,5°C) y una temperatura de funcionamiento alta (los carbonatos binarios tienen peores valores) también se le han añadido nanopartículas para observar sus mejoras [29]. Actualmente, las nanopartículas de SiO₂, son las más eficaces, mejorando la capacidad calorífica de los carbonatos desde un 70-113% en un rango de 500-540°C [29]. Con un cloruro eutéctico (34%p BaCl₂, 13%p NaCl, 40%p CaCl₂, 13%p LiCl), también objeto de estudio, se consiguió un menor aumento del calor específico al añadir este aditivo (14,7%) [29].

Mejora de capacidad calorífica en un rango de 500-540°C	
SiO ₂	70-113%
CuO	50,6-73,9%
Al ₂ O ₃	50,6-66,5%
TiO ₂	31,1-56,5%

Tabla 14. Mejora de la capacidad calorífica de los carbonatos ternarios al añadir SiO₂, CuO, Al₂O₃ o TiO₂.

4 CONCLUSIÓN

Debido a la mayor demanda de energía relacionada con el crecimiento de la población mundial, es necesario buscar una alternativa que no afecte de manera negativa al planeta.

La cantidad de energía que llega del Sol a la Tierra en una hora es igual al consumo anual del planeta, es por ello que la energía solar es una solución prometedora de energía limpia. Numerosos estudios se han centrado en encontrar el fluido caloportador (HTF) que presente mejores propiedades para llevar a cabo la transferencia de energía, captada por los distintos concentradores solares, al sistema de almacenamiento correspondiente (TES).

De todos los tipos de HTF que hay, por motivo de su gran capacidad de conservar el calor a temperaturas elevadas, las sales solares son los fluidos que más destacan en este campo. La sal solar es el fluido usado desde los comienzos (1937) como medio de almacenamiento térmico y transferencia de calor.

Sin embargo, para poder reducir el coste de la energía de concentración, es necesario mejorar este HTF hacia nuevos fluidos que permitan mejorar el rango de trabajo. Es prioritario mejorar la temperatura de trabajo para mejorar la eficacia de ciclo, mientras se busca bajar el punto de fusión para reducir los costes.

Por ello en este proyecto, se ha tratado de encontrar la mezcla que pueda sustituir a la sal solar añadiéndole a ésta compuestos como nitrato de calcio y nitrato de litio. Agregando estos compuestos se consigue una reducción del punto de fusión (menos de 200°C) pero, esto no es lo único que hay que evaluar, es importante también conocer las propiedades térmicas de las mezclas formadas (viscosidad, densidad, capacidad calorífica, estabilidad térmica...) y el coste total. También resultan interesantes y adecuadas las mezclas cuaternarias formadas por los componentes de la sal solar y los dos últimos nombrados.

Otras mezclas estudiadas son las de carbonatos, las cuales tienen un amplio campo desconocido aún, que podría sustituir a las sales de nitrato. Un inconveniente que presentan en comparación con estas últimas es la alta temperatura de fusión que alcanzan (~400°C) y su elevado coste. Sin embargo, tienen un rango de temperatura de líquido mejor: carbonatos de 400-750°C y nitratos de 228-580°C. Su mayor temperatura de uso mayor permite su uso en ciclos de potencia supercríticos de mayor rendimiento que los actuales ciclos Rankine.

Las mezclas de cloruros, al igual que los carbonatos, mejoran el rango de trabajo de las sales solares y presentan la ventaja adicional de tener menor coste que las sales actuales y que los carbonatos. Sin embargo su alta corrosividad limita su uso y demanda más desarrollo para su viabilidad comercial.

Otra propuesta analizada es la adición de nanopartículas para conseguir una mejora de la conductividad y del calor específico. El mejor nanofluido, de los que se han visto para las sales de nitrato, es el óxido de hierro que aumenta siempre el calor específico de la sal con concentraciones de 0,5%p, 1%p y 1,5%p. También están los carbonatos y cloruros, los cuales están en desarrollo y de los que no se conoce mucho aún, pero sí está determinado que las nanopartículas de óxido de silicio mejoran el calor específico si se añaden a éstos.

Este trabajo podría continuarse haciendo una modelización de planta, con un análisis de los costes de generación de cada mezcla de sal fundida que mejore el rango de trabajo. Este estudio concluiría cuál de las nuevas mezclas identificadas en este estudio es más rentable para que se convierta en la mejor candidata comercial.

El futuro de las sales fundidas es muy amplio, lo que hay que conseguir es que las mezclas de almacenamiento sean cada vez más económicas, ya que hoy en día es el principal inconveniente del uso de este tipo de energía.

REFERENCIAS

- [1] K.Vignarooban, XinhaiXu, A.Arvey, K.Hsu and A.M.Kannan, “Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review,” 2015.
- [2] Manuel Silva Pérez, “Sistemas termosolares de concentración: aprovechamiento de la energía solar en media y alta temperatura. ,” 2002.
- [3] S. E. Concepts, “Instalación de captadores cilindro-parabólicos con seguimiento solar,” 2018.
- [4] H. Hashem, “El crecimiento de la energía solar en India liderado por la FV pone la mirada en los proyectos CSP,” 2015.
- [5] G. d. España, “SSPS-CRS,” [Online]. Available: https://www.psa.es/es/instalaciones/receptor_central/crs.php.
- [6] “Stirling, un motor cuyo 'combustible' es sólo calor,” *Híbridos y eléctricos*, 2013.
- [7] O. Aboelwafaa, S.-E. K. Fateena, A. Solimanb and I. M. Ismail, “A review on solar Rankine cycles: Working fluids, applications, and cycle modifications,” 2018.
- [8] U. Pelay, L. Luo, Y. Fana, D. Stitou and M. Rood, “Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants,” *ELSEVIER*, 2017.
- [9] L. F. Cabeza, *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Elsevier Science & Technology , 2014.
- [10] T. Bauer, “Overview of molten salt storage systems and material development for solar thermal power plants,” *Institute of Technical Thermodynamics*, pp. 1,2.
- [11] R. S and G. E, “Tower technology cost reduction approach after Gemasolar,” *ELSEVIER*, 2015.
- [12] Y.-t. Wu, Y. Li, N. Ren and C.-f. Ma, “Improving the thermal properties of NaNO₃-KNO₃ for concentrating solar,” *ELSEVIER*, 2017.
- [13] O. Rene I. and E. William, “LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres.,” 2013.
- [14] W. Michel, “Heat transfer liquid of potassium nitrate lithium nitrate and 0 to 38% calcium nitrate,” Patente , [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US5244592A/en>.
- [15] C. Y.Y. and Z. C.Y., “Thermophysical properties of Ca(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃ mixtures for heat transfer and thermal storage,” *ELSEVIER*, 2017.
- [16] A. Fernández, S. Ushak, H. Galleguillos and F. Pérez, “Development of new molten salts with LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ for energy,” *ELSEVIER*, 2014.

- [17] W. Tao, M. Divakar and G. Ramana, "Thermal stability of the eutectic composition in $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ternary system used for thermal energy storage," *ELSEVIER*, 2012.
- [18] "Effect of lithium nitrate and calcium nitrate composition on the thermal properties of quaternary molten salts mixture for heat transfer application," International Conference on Materials Physics and Mechanics 2017 .
- [19] S. Frangini and A. Masi, "Carbonatos fundidos para aplicaciones energéticas avanzadas y sostenibles: Parte II. Revisión de literatura reciente.," 2016.
- [20] F. Sonia, P. Cristina, G.-G. Pau, R. Alfonso, S.-J. Pedro Enrique and L. A. Pérez-Maqueda, "Molten carbonate salts for advanced solar thermal energy power plants: Cover gas effect on fluid thermal stability.," 2018.
- [21] M. Gowtham, V. Mahesh, G.-V. Judith and C. Joe, "Assessment of a novel ternary eutectic chloride salt for next generation high-temperature sensible heat storage.," 2018.
- [22] P. K. Madathil, N. Balagi, P. Saha, J. Bharali and P. V. Rao, "Preparation and characterization of molten salt based nanothermic," *ELSEVIER*, 2016.
- [23] M. H. Ahmadi, A. Mirlohi and M. A. N. y. R. Ghasempour, "A review of thermal conductivity of various nanofluids," *ELSEVIER*, 2018.
- [24] S. R. M. and F. Veeresh, "Review on Thermal Conductivity of Nanofluids," *ELSEVIER*, 2017.
- [25] Nurettin Sezer, Muataza Atieh and Muammer Koç, "A comprehensive review on synthesis, stability, thermophysical properties and characterization of nanofluids," *ELSEVIER*, 2019.
- [26] Á. G. Fernández, J. Gomez-Vidal, E. Oró, A. Kruizenga, A. Solé and L. F. Cabeza, "Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review," *ELSEVIER*, 2019.
- [27] A. Awad, H. Navarro, Y. Ding and D. Wen, "Thermal-physical properties of nanoparticle-seeded nitrate molten," *ELSEVIER*, 2018.
- [28] R. Saidur, K. Leong and H. Mohammad, "A review on applications and challenges of nanofluids," *ELSEVIER*, 2011.
- [29] Tai and S. L. Liu, "The enhanced specific heat capacity of ternary carbonates nanofluids with different nanoparticles," *ELSEVIER*, 2017.
- [30] Autor, "Este es el ejemplo de una cita," *Tesis Doctoral*, vol. 2, no. 13, 2012.
- [31] O. Autor, "Otra cita distinta," *revista*, p. 12, 2001.
- [32] L. L. X. H. G. F. Guruprasad Alva, "Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications," *ELSEVIER*, 2017.
- [33] K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsua and A. M. Kannan, "Heat transfer fluids for concentrating solar power systems- A review," 2015.

