



L'utilizzo del glicerolo nella formulazione di fluidi per il trasferimento del calore

Paolo Bondioli

INNOVHUB – SSI – Div. SSOG



ASSOCIAZIONE
ITALIANA
PER LA RICERCA
INDUSTRIALE



Il Progetto Glicerolo

L'inizio:

Progetto di Ricerca Nazionale finanziato dal Ministero Sviluppo Economico (2010)

Scopo iniziale: utilizzare soluzioni di glicerolo per sostituire glicoli etilenico e propilenico nei *coolant fluids*

Driving forces (2010): prezzo, disponibilità, compatibilità Ambientale, rinnovabilità, fluidi già sul mercato in USA

Fleetguard

ES Compleat™ Glycerin
Sustainable, Long-Life Prediluted Antifreeze/Coolant

ES Compleat Glycerin prediluted coolant is a totally new and innovative heavy duty engine coolant made with glycerin, a raw material derived from renewable energy sources, such as a by-product of biodiesel manufacturing. Glycerin is used in place of ethylene glycol (EG) or propylene glycol (PG), ensuring environmental responsibility with green products that continue to provide superior engine protection.

Environmentally Responsible

- Uses non-toxic glycerin from renewable sources
- Contains no EG or PG
- Non-hazardous shipping classification

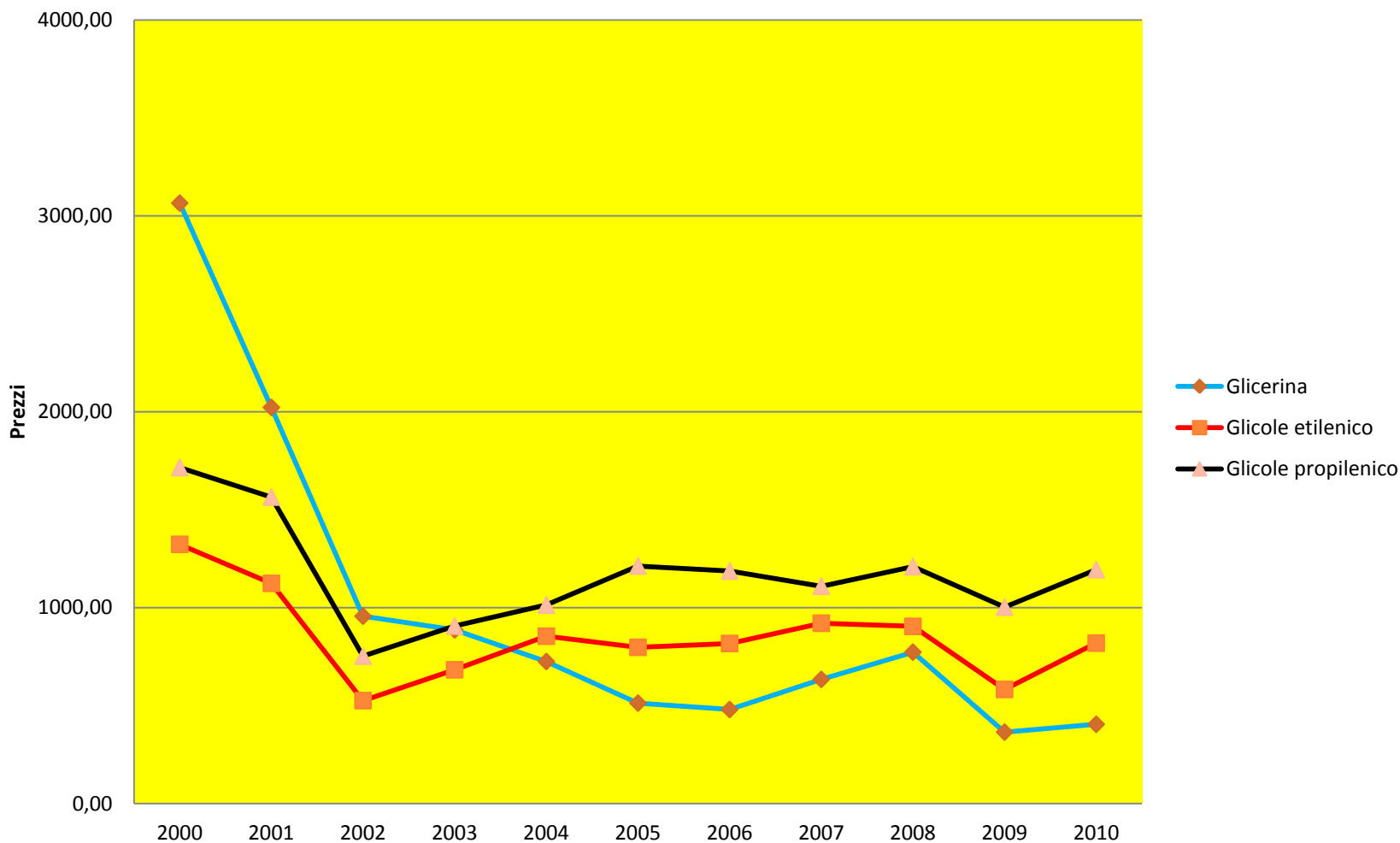
REAL™ Performance

- Extended service interval of 150,000 miles, 250,000 km or 4000 hrs
- Freeze protection to -39°F (-32°C)
- Best liner pitting, corrosion, aluminum and solder protection for longer system life
- Compatible with gaskets, elastomers and other non-metals in the engine
- Suitable for all Diesel, Gasoline and Natural Gas engines

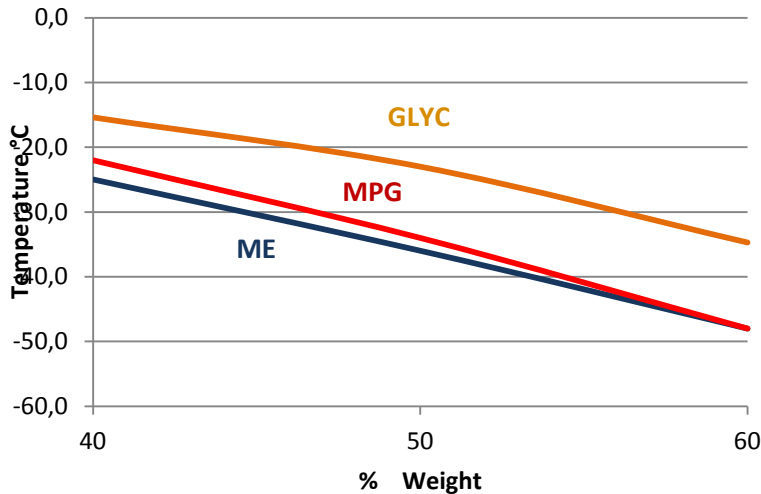
Simplified Maintenance

- Pre-mixed, NO mixing required
- Easy field testing with specially designed test strips and refractometers

Evoluzione prezzi dei polialcoli

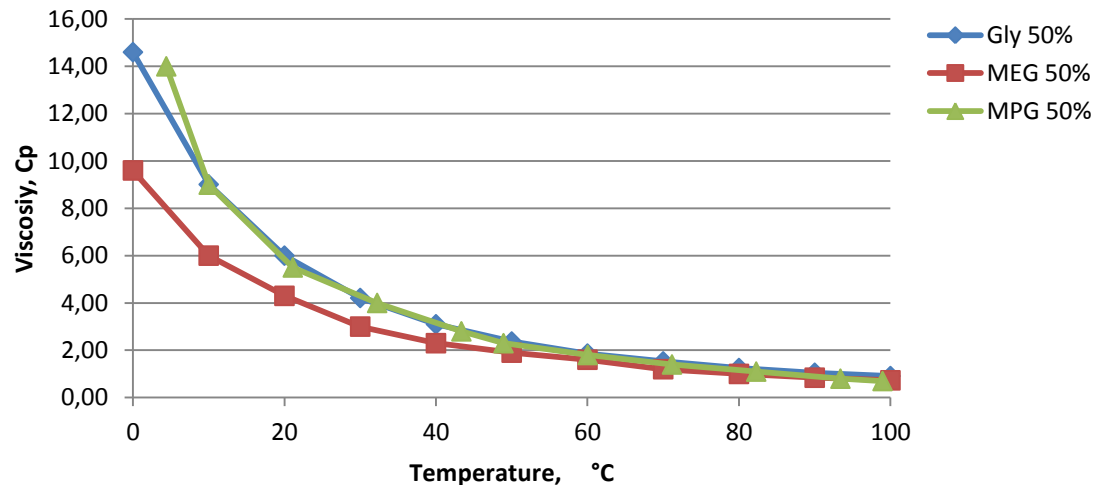


Nessuno è perfetto (source Billy Wilder, Some like it hot, USA 1959)



Il glicerolo possiede caratteristiche peggiorative in termini di viscosità e freezing point

Source
Maura Sala
Workshop on Glycerol Marketing,
Uses and Chemistry
Milano 18-19 Ottobre 2012



CAMPI DI APPLICAZIONE IPOTIZZATI

- Automotive



- Aviazione

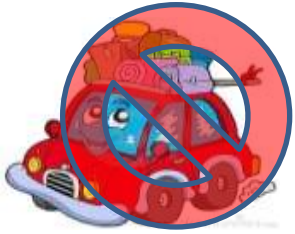


- Ferrovie



- Applicazione a perdere in linea generale

.... Dopo due anni di attività



- * No automotive
- * No aviazione
- * No ferrovie



MA:

Fluido trasporto calore per
Riscaldamento domestico,
Pannelli solari



La questione corrosione

Recentemente la tecnologia per la produzione dei pannelli solari si è spostata dall'impiego del rame a quello dell'alluminio, principalmente per ragioni di costi

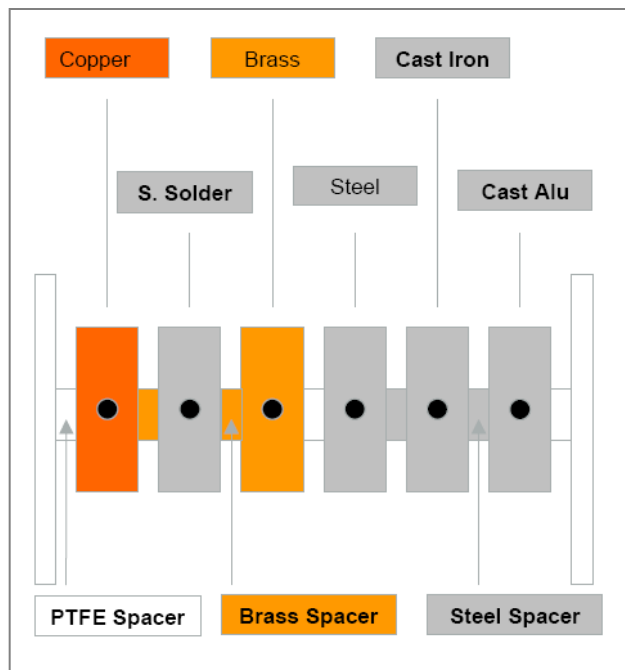
Il pacchetto di additivazione deve essere riconsiderato ad evitare pH troppo elevati che provocherebbero dissoluzione di Al

Fluidi a base di Sali di acidi organici non sono consigliabili

Valutazione dei formulati: test ASTM D 1384



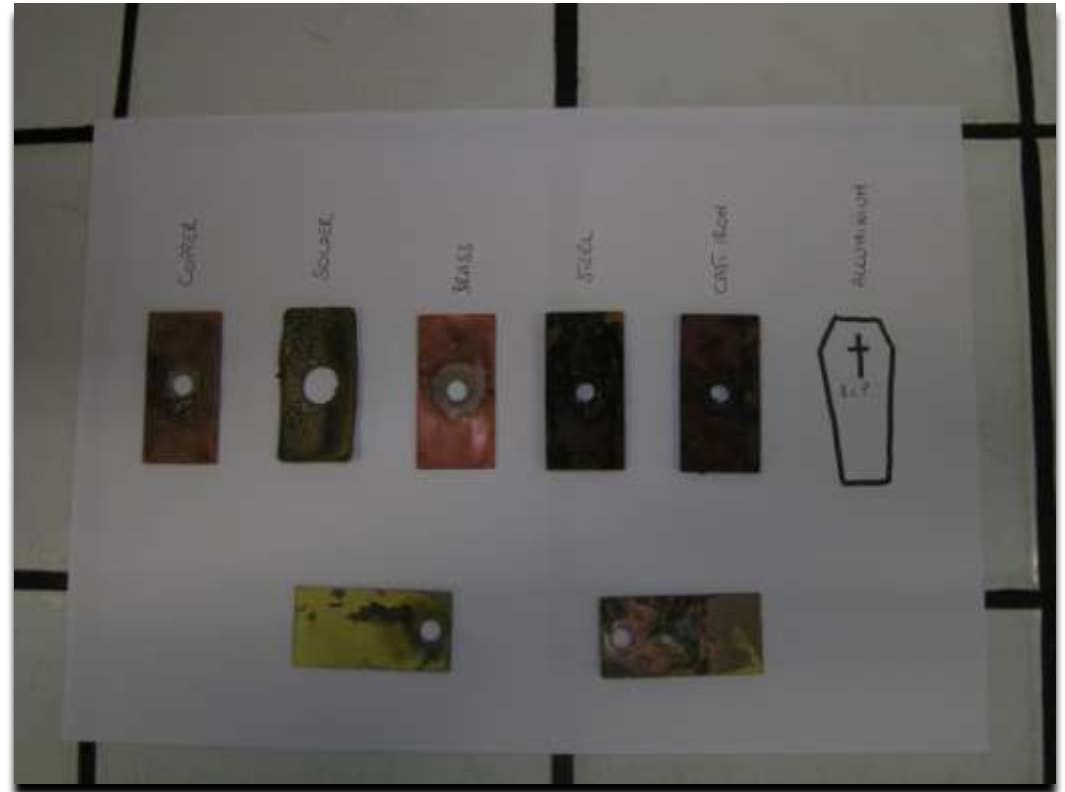
ASTM 1384 at a glance



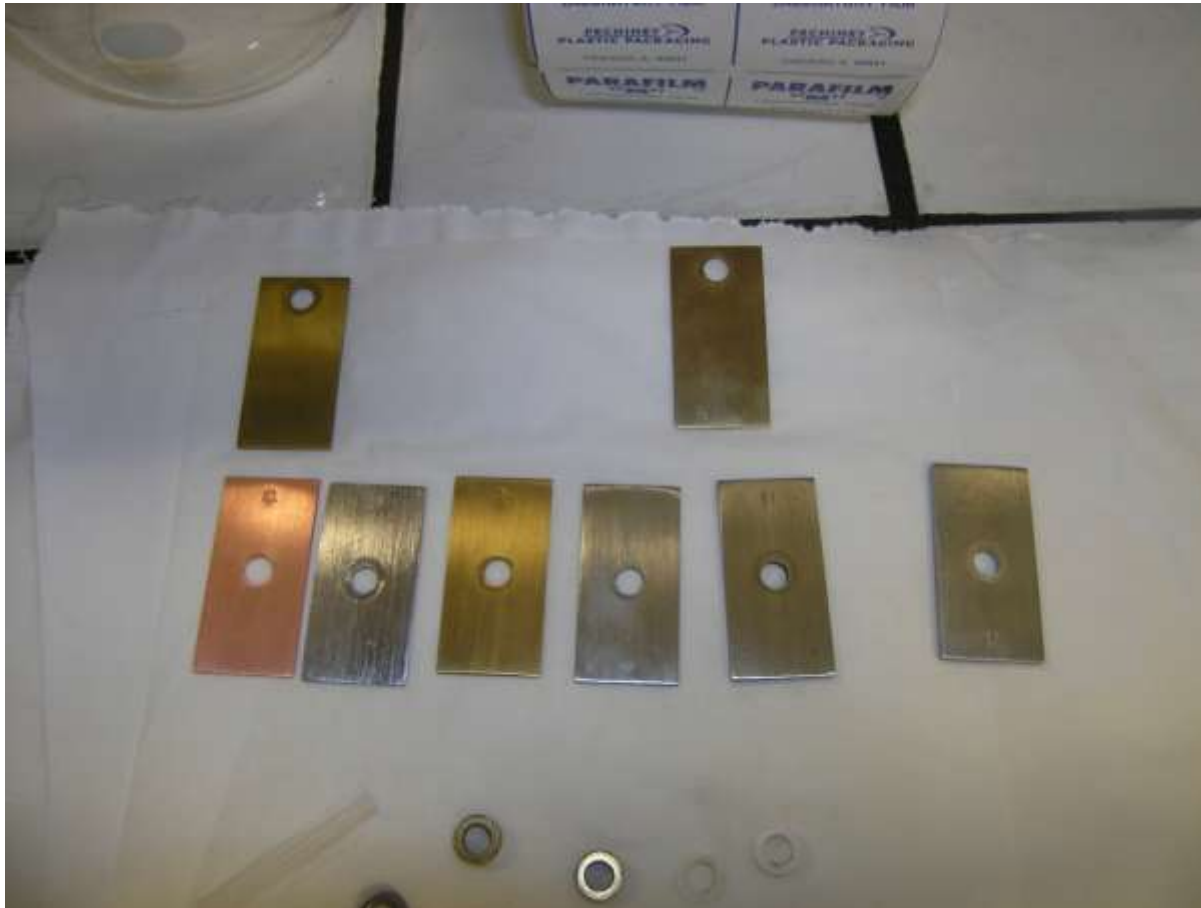
EFFETTI DEL FENOMENO CORROSIVO



**Un esempio di
additivazione
non corretta**



Dopo OAT set up ...



ASTM D 1384	loss, mg	standard
Copper	-0,5	max 10
Solder	-11,5	max 30
Brass	-0,2	max 10
Steel	-0,1	max 10
Cast iron	2,1	max 10
Aluminium	-4,9	max 30

Impianto riscaldamento privato

Fluido trasferimento calore per impianto domestico

Appartamento privato in Trentino Alto Adige – Lago di Carezza

Concentrazione glicerolo: 30 %

Temperatura massima in impianto: 60 °C

Cicli periodici caldo/freddo – Uso durante il fine settimana



RISULTATI

Nessuna variazione nella concentrazione del glicerolo

Nessuna evidenza di fenomeni corrosivi

Nessuna variazione per il pH/riserva alcalinità

ma...

CONTAMINAZIONE MICROBIOLOGICA

Una concentrazione in glicerolo pari al 30 % non garantisce una protezione senza l'impiego di biocidi



COMPRENDERE LA STABILITA' MICROBIOLOGICA



Valutazione della stabilità microbiologica

Cinque diverse miscele glicerolo/acqua (da 10 a 50 % glicerolo)

Fonte di Fosforo : K_2HPO_4

Fonte di Azoto: Ammonio Acetato $CH_3COO^-NH_4^+$

Starter: sospensione terra di giardino filtrata + acqua con alghe verdi

Prova di stabilità microbiologica Provini dopo 30 gg

T ambiente in luce naturale

• 10 % Glycerol



• 20 % Glycerol



• 30 % Glycerol



• 40 % Glycerol



• 50 % Glycerol



Prova di stabilità microbiologica Provini dopo 30 gg T ambiente in luce naturale



FERRANIA – Test con pannello fotovoltaico

Location: Ferrania (Cairo Montenotte) SV

Apparecchio fotovoltaico, il fluido serve a sottrarre calore per mantenere bassa la temperatura delle celle, al fine di massimizzare l'effetto fotovoltaico

Temperatura massima operativa: 40 C

Durata del test: 100 giorni

Controlli: pH, riserva alcalinità, contaminazione metallica, concentrazione glicerolo





FERRANIA – Test con pannello fotovoltaico



FERRANIA – Test con pannello fotovoltaico

RISULTATI

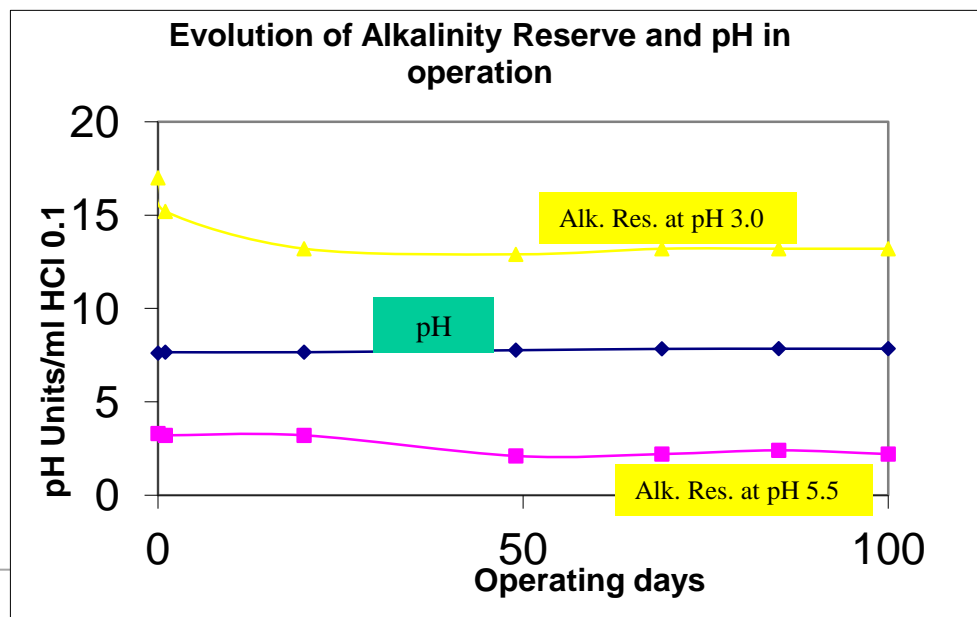
	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	V	Zn
Original fluid	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2050	< 1	< 1	< 1	1400	< 1	< 1	< 1	< 1
0 days	< 1	< 1	< 1	6	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1440	< 1	1,21	< 1	1400	< 1	< 1	< 1	< 1
1 day	< 1	< 1	< 1	9	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1760	< 1	< 1	< 1	1270	< 1	< 1	< 1	< 1
20 days	< 1	< 1	< 1	19	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1540	< 1	1,2	< 1	1100	< 1	< 1	< 1	< 1
49 days	< 1	< 1	< 1	18	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1500	< 1	1,3	< 1	1070	< 1	< 1	< 1	< 1
69 days	< 1	< 1	< 1	19	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1540	< 1	1,3	< 1	1110	< 1	< 1	< 1	< 1
85 days	< 1	< 1	< 1	21	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1590	< 1	1,6	< 1	1110	< 1	< 1	< 1	< 1
100 days	< 1	< 1	< 1	20	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1330	2	< 1	< 1	1030	< 1	< 1	< 1	< 1

Conclusioni

Nessun problema riscontrato

per:

- Corrosione
- Compatibilità materiali
- Degradazione del glicerolo



TRIESTE – Test con pannello solare termico

Location: Basovizza (Trieste) University

Pannello solare termico, il calore prodotto viene trasferito in uno scambiatore di calore

Temperatura massima: 85 °C

Durata del test: 250 giorni



Controlli: pH, riserva alcalinità, contaminazione metallica, concentrazione glicerolo

TRIESTE – Test con pannello solare termico



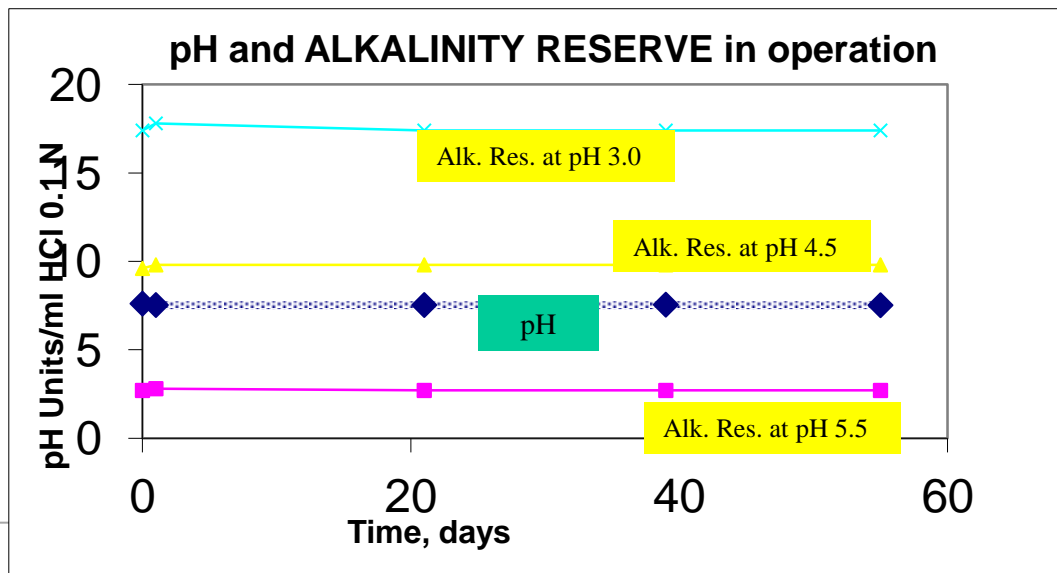
TRIESTE – Test con pannello solare termico RISULTATI

	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	V	Zn
ORIGINAL FLUID	< 1	< 1	< 1	4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2205	15	< 1	< 1	1530	< 1	< 1	< 1	< 1
0 days	< 1	< 1	< 1	4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2080	14	< 1	< 1	1450	< 1	< 1	< 1	< 1
1 day	< 1	< 1	< 1	6	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2010	6	< 1	< 1	1400	< 1	< 1	< 1	< 1
21 days	< 1	< 1	< 1	13	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2000	4	< 1	< 1	1390	< 1	< 1	< 1	< 1
39 days	< 1	< 1	< 1	13	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2030	4	< 1	< 1	1400	< 1	< 1	< 1	< 1
55 days	< 1	< 1	< 1	14	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1930	3	< 1	< 1	1340	< 1	< 1	< 1	< 1

Conclusioni (al 55 giorno)

Nessun problema riscontrato per:

- Corrosione
- Compatibilità materiali
- Degradazione del glicerolo
- Test termina oggi





CONCLUSIONI - 1

- La sostituzione dei glicoli con glicerolo, per le applicazioni studiate, appare fattibile
- Sono stati messi a punto semplici pacchetti di additivi non tossici per superare il test ASTM D1384
- Le applicazioni provate non sono estreme
- L'industria automobilistica non ha dimostrato alcun interesse
- L'impiego delle soluzioni di glicerolo come fluidi deicing è probabilmente possibile ma richiede un forte impegno economico per le omologazioni



CONCLUSIONI - 2

- l'impiego delle soluzioni di glicerolo per la tecnologia a pannelli solari dovrebbe essere fortemente raccomandata
- resta da esplorare l'ampia area delle tecnologie alimentari (vino, latte, etc...)

La fine del ciclo di vita

Se non si utilizzano additivi problematici i fluidi esausti potrebbero essere utilizzati negli impianti produzione biogas



Proceedings :

www.ssog.it → Servizio Tecnologie → WS glicerolo



Un caloroso ringraziamento a chi ha partecipato:

Angelo Attanasio	Spiga Nord
Fabio Burel	Università Trieste
Riccardo Carrozzino	Spiga Nord
Michele Cinalli	Riello
Giorgio Cribioli	ISSI – SSOG
Laura Della Bella	ISSI – SSOG
Maximiliano Ferrario	Eurodelta
Mirko Mapelli	ISSI – SSOG
Mauro Marcelletti	Eurodelta
Sergio Massirio	Ferrania
Gianluca Modesti	Aeronautica Militare
Giovanni Pedone	Chimau
Gabriele Rivolta	ISSI – SSOG
Maura Sala	ISSI – SSOG
Rodolfo Taccani	Università Trieste
Giuseppe Toniato	Riello

ed anche a:

Manuela Toscanini e Ornella Ciano (ENI div. R&M) che ci hanno aiutato con ASTM D 1384



GRAZIE PER L'ATTENZIONE



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovation and research

Divisione
SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI
E DEI GRASSI

Paolo Bondioli
Head of Technology Department

Via G. Colombo, 79
20133 Milano
Tel +39 02.706497.65
Fax +39 02.2363953
bondioli@ssog.it
www.ssog.it
www.innovhub-ssi.it

CHAMBER OF COMMERCE
INDUSTRY CRAFTSMANSHIP
AND AGRICULTURE OF MILAN