

**Evaluation, Neuentwicklung und Optimierung des
Eigenschaftsprofils von Salzschnmelzen für die Verwendung als
Wärmeträgerfluide**



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften der

Bergischen Universität Wuppertal

von

Pascal Heilmann

aus Bad Kissingen

Wuppertal, 2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2010 bis November 2013 unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20140122-103055-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20140122-103055-6>]

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ullrich Scherf*
2. Gutachter: *Prof. Dr. Michael W. Tausch*
3. Gutachter: *Dr. Matthias Übler*

Dissertation eingereicht am: 08.11.2013

Mündliche Prüfung am: 16.12.2013

Aus Gründen der Interessenwahrung sowie Priorität wurden Teile dieser Arbeit als Erfindungsschriften zum Patent eingereicht.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf des Arbeitskreises Makromolekulare Chemie der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt. Mein allerherzlichster Dank gilt meinem Doktorvater für den allzeit gewährten Freiraum bei der Forschung, das entgegengebrachte Vertrauen sowie die wissenschaftlichen Diskussionen während der Erstellung dieser externen Dissertation. Herzlichen Dank auch für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Vielen Dank an Dr. Dieter Heinel von der Siemens AG für die Möglichkeit zur Promotion in seinem Department sowie Jürgen Huber für die herzliche Aufnahme in das Kompetenzfeld „Engineering Thermosets“.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Matthias Übler für die firmeninterne Betreuung dieser Arbeit sowie die Übernahme der Mentorenschaft und des Koreferats. Aber auch für das blinde Vertrauen in meine Tätigkeit, die bedingungslose Unterstützung sämtlicher Ideen und das gemeinsame Umschiffen jeglicher Stolpersteine herzlichsten Dank.

Auch bei Dr. Peter Gröppel von der Siemens AG möchte ich mich für die Klärung jedweder organisatorischer Fragen sowie die Organisation von Konferenzbesuchen im Rahmen des BMU-Förderprojektes High Performance Solarthermie (HPS) bedanken.

Ein besonderer Dank an Christian Müller-Elvers sowie den Kollegen der Abteilung Siemens Renewable Energy für die finanzielle Unterstützung sowie eingeräumte wissenschaftliche Bewegungsfreiheit zur Bearbeitung dieses Themas.

Größten Dank an Prof. Dr. Peter Wasserscheid und Dr. Heiko Niedermeyer des Lehrstuhles für chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg für die Benutzung der „Schleuder“.

Ein besonderes Dankeschön auch an Prof. Dr. Arthur D. Pelton und den Kollegen von Thermfact Ltd. für die Modellierungen von Phasengleichgewichten mittels FactSage™.

Vielen lieben Dank an meine Mitdoktoranden Christian Meichsner, Steffen Lang, Nico Bernhard, Sven Phiale, Annika Ernstberger, Philipp Grönninger, Daniel Mach und Bastian Plochmann für die freundschaftliche und kollegiale Art, die tatkräftige Unterstützung und den regen wissenschaftlichen Gedankenaustausch während dieser Zeit.

Bei Vicky Grübel, Uwe Schönamsgruber, Dr. Wolfgang Roth, Anett Eder, Michael Nagel, Erich Bauernschmitt und allen anderen nicht namentlich erwähnten Kollegen der Siemens AG bedanke ich mich herzlich für das rasche und selbstlose Bearbeiten von Messaufgaben, die Einweisung an Geräten, ein stets offenes Ohr sowie für das freundliche und angenehme Arbeitsklima.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, Renate und Egbert Heilmann, sowie meiner langjährigen Freundin Babsi, die mich jederzeit unterstützten, mir auch in schwierigen Zeiten Kraft und Motivation gegeben haben und mir viel Verständnis und Geduld während dieser Zeit entgegenbrachten.

Meinen Eltern und Babsi

I'd put my money on the sun and solar energy.

What a source of power!

I hope we don't have to wait until oil and coal run out

before we tackle that.

Thomas A. Edison (1847-1931)

Unternehmer und Erfinder auf dem Gebiet der Elektrizität

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	V
Abstract	VII
Abkürzungen und Formelzeichen	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1 Konzentrierende solarthermische Kraftwerke	5
2.1.1 Allgemeines zu solarthermischen Kraftwerken	5
2.1.2 Historie der solarthermischen Kraftwerke	6
2.1.3 Arten solarthermischer Kraftwerke	7
2.1.4 Kommerzielle Parabolrinnen-Kraftwerke	10
2.2 Wärmeträgerflüssigkeiten	11
2.2.1 Arten von Wärmeträgermedien	11
2.2.2 Auswahlkriterien von Wärmeträgermedien	15
2.2.2.1 Stoffeigenschaften	16
2.2.2.2 Physiologische Eigenschaften und Wirtschaftlichkeit	18
2.3 Nitrate und einige weitere anorganische Verbindungen	19
2.3.1 Allgemeines zu Salzschnmelzen	19
2.3.2 Auswahl geeigneter Salzschnmelzen	21
2.3.2.1 Nitrate	23
2.3.2.2 Nitrite	23
2.3.2.3 Chloride	24
2.3.2.4 Phosphate und Sulfate	25
2.3.3 Darstellung von Nitraten	26
2.3.4 Eigenschaften einiger ausgewählter Nitratverbindungen	28
2.3.4.1 Schmelzpunkt	29
2.3.4.2 Thermische Stabilität	33
2.3.4.3 Spezifische Wärmekapazität	37
2.3.4.4 Viskosität	39
2.3.4.5 Dichte	41
2.3.4.6 Wärmeleitfähigkeit	42
2.3.4.7 Korrosionsverhalten	45
2.3.5 Materialpreis und Preisentwicklung	47
2.4 Thermodynamische Betrachtung von Phasengleichgewichten	48
2.4.1 Grundlagen von Phasengleichgewichten	48
2.4.2 Minimierung der freien Mischungsenthalpie	50
2.4.3 Ansätze und Theorien zur Modellierung der freien Exzessenthalpie	51

2.4.3.1	Empirische Ansätze	51
2.4.3.2	Quasichemische Theorie	52
2.4.3.3	Theorie der lokalen Zusammensetzung	54
2.4.4	Phasendiagramme/Schmelzdiagramme	56
3	Motivation und Zielsetzung	61
4	Experimentelles	63
4.1	Verwendete Materialien	63
4.2	Mischungsherstellung	64
4.2.1	Synthese von anorganischen Wärmeträgern	64
4.2.2	Syntheseroute zur Einarbeitung von Nanopartikeln	65
4.3	Charakterisierung hinsichtlich thermischer Kennwerte	66
4.3.1	Schmelzpunktbestimmung	66
4.3.2	Thermische Stabilität	67
4.3.3	Spezifische Wärmekapazität	67
4.4	Korrosionsuntersuchungen	68
4.4.1	Herstellung der Probekörper	68
4.4.2	Messapparatur	69
4.4.3	Durchführung der Messungen	70
4.4.4	Probenanalyse	70
4.5	Analyse eutektischer Mischungen mittels Zentrifugation	71
4.5.1	Aufbau und Funktion der Zentrifuge	71
4.5.2	Versuchsdurchführung	73
5	Ergebnisse und Diskussion	75
5.1	Entwicklung und Optimierung von anorganischen Salzschnmelzen für Parabolrinnen-KW	75
5.1.1	Thermische Analyse	76
5.1.1.1	Schmelzpunkt	76
5.1.1.2	Thermische Stabilität	81
5.1.1.3	Spezifische Wärmekapazität	83
5.1.1.4	Spezifische Dichte und Energiespeicherdichte	84
5.1.2	Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität	87
5.1.3	Korrosionsuntersuchungen	92
5.2	Chloridschnmelzen für Hochtemperatur-Anwendungen in Solarturm-KW	97
5.3	Niedrigschnmelzende Salzgemische	100
5.3.1	Nitrit-Nitrat-Systeme	103
5.3.2	Chlorid-Nitrit-Nitrat-Sulfat-Systeme	104
5.4	Das System K/NO_3-PO_4	107
5.5	Das System $NaNO_2-KNO_3-CsNO_3$	109
5.6	Modellierung von eutektischen Nitratmischungen	111
5.6.1	Vereinfachte Modellierung von Nitratmischungen	111
5.6.2	Modellierung von Nitratmischungen mittels FactSage™	113
6	Zusammenfassung und Ausblick	116

Literaturverzeichnis	121
Anhang.....	133
Abbildungsverzeichnis.....	135
Tabellenverzeichnis	138
Lebenslauf	140

Kurzfassung

Diese Dissertationsschrift fokussiert die Entwicklung und die Optimierung von Salzschnmelzen für die Verwendung als Wärmeträgermedium. Hierbei konzentriert sich die Arbeit auf Wärmeträger, die in solarthermischen Kraftwerken, insbesondere Parabolrinnen- sowie Solarturm-Kraftwerke, eingesetzt werden und eine nachhaltige Energiebereitstellung im Megawatt-Bereich gewährleisten sollen. Weiterhin wurden in dieser Arbeit einige niedrigschmelzende Salzmischungen entwickelt, die bei der Wärmerückgewinnung eingesetzt werden können, um einen effizienten und nachhaltigen Betrieb zu garantieren.

Für die Applizierung in Parabolrinnen-Kraftwerke konnte eine neuartige, nitratbasierte Salzmischung (Na-K-Ca-Ba/NO₃) entwickelt werden, deren Schmelzpunkt unterhalb 120 °C liegt und bei Temperaturen bis zu 500 °C thermisch stabil ist. Der wirtschaftliche Aufwand für den primären Aufschmelzvorgang reduziert sich aufgrund der geringen Schmelzenthalpie im Vergleich zu gängigen Salzmischungen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil für die Anwendung dieser Salzmischung ist die relativ hohe Energiespeicherdichte. Aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität sowie hohen Dichte kann diese Salzmischung sowohl als Wärmeträgermedium als auch als Speichermedium Verwendung finden. Zudem konnte die spezifische Wärmekapazität durch Einarbeitung von Al₂O₃-Nanopartikeln gezielt erhöht werden. Die Korrosionsneigung zwischen dieser Salzmischung zu einer gängigen, kommerziellen Stahlsorte wurde im eigens angefertigten Messstand unter dynamischen Bedingungen analysiert. Hierbei konnte keine signifikant erhöhte Korrosion festgestellt werden, welche einen Dauerbetrieb beeinträchtigen würde. Zudem zeichnet sich diese Nitratmischung durch einen geringen Rohstoffpreis aus. Die Investitionskosten liegen um den Faktor 4-5 unterhalb des heute ausschließlich eingesetzten organischen Mediums, wodurch sich die Stromgestehungskosten solcher großen Parabolrinnen-KW deutlich reduzieren lassen.

Ein weiteres Anwendungsfeld im Bereich der solarthermischen Kraftwerke sind Solarturm-Kraftwerke, die ebenfalls großes Optimierungspotential aufweisen. Durch geeignete Materialkombination konnte eine chloridbasierte Salzmischung (Li-Na-K-Cs/Cl) entwickelt werden, die sich vor allem durch einen geringen Schmelzpunkt auszeichnet.

Anorganische Wärmeträgermedien kommen auch bei der Wärmerückgewinnung zum Einsatz. Um möglichst viel Abwärme zu nutzen, sind niedrige Schmelzpunkte erforderlich. Mittels experimenteller Phasenseparation wurden neuartige Salzmischungen entdeckt, die sich durch Schmelztemperaturen unterhalb von 50 °C auszeichnen. Diese Salzmischungen bestehen ausschließlich aus Kationen der Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Anionen der Typen Chlorid, Nitrit, Nitrat und Sulfat.

Im Verlauf dieser Arbeit konnten zudem neuartige, nitratbasierte Salzmischungen mittels einer Gibbs-Minimierung modelliert werden. Die theoretischen Ergebnisse weichen hierbei nur geringfügig von den experimentellen ab.

Darüber hinaus konnten zwei prozessorientierte Salzmischungen, Kaliumnitrat-Kaliumphosphat und Natriumnitrit-Kaliumnitrat-Caesiumnitrat, entwickelt werden, die in chemischen Reaktoren als Wärmetauschermedien zum Einsatz kommen können. Diese beiden neuartigen Systeme stellen eine Alternative zu gängigen, etablierten anorganischen Systemen dar.

Abstract

This thesis focuses on the development and optimization of molten salt mixtures for their usage as heat transfer media. Here, this work deals with novel inorganic heat transfer liquids to be potentially employable in solar thermal power plants, especially of the parabolic trough and power tower types, to provide a sustainable energy supply at the megawatt range. Additionally, several low-temperature-molten salt formulations have been developed that may be exploited in waste energy heat recovery processes to provide a more efficient and sustainable mode of operation.

For parabolic trough power plants, a novel nitrate-based salt mixture was developed with a melting point below 120 °C and a thermal stability of more than 500 °C. The economic effort for the primary melt-up is significantly reduced due to the very low enthalpy of liquefaction with regards to the state-of-the-technology salt mixture. Another striking feature of this new molten formulation is its relatively high energy storage density. Consequently, the formulation is ultimately suitable to serve both as a heat transfer and storage medium due to its high specific heat capacity and specific density. It was also demonstrated that specific heat capacity can be enhanced by turning the base mixture into a nanofluid, via doping it with Al₂O₃-nanoparticles. The corrosion behaviour of this new molten salt mixture towards a state-of-the-art steel grade currently employed in molten salt solar thermal power plants was evaluated under dynamic flow conditions in a custom-made testing device. By means of this innovative measurement method no significantly pronounced corrosion phenomena were observed which would otherwise negatively affect permanent operation. Moreover, another advantage of this formulation is the low commodities price, as salt investments are by a factor of 4-5 lower than the currently employed organic media. As a matter of fact, the leveled cost of electricity may be reduced significantly when used at the commercial scale.

Solar power towers are another field of application for molten salt formulations, though offering a high potential for optimization. By in-depth literature survey and a suitable materials combination, a chloride-based salt mixture was developed, meeting the requisites to compete with the state-of-the-art in terms of melting point but simultaneously allowing for way higher operational temperatures.

Inorganic heat transfer liquids are also used in waste energy recuperation. Low melting points are essential to maximize the reutilization of waste heat. Several inorganic salt mixtures having melting temperatures below 50 °C were discovered by the centrifugal liquid-solid phase separation technique. These low temperature liquids are solely comprised of cations of the alkali- and earth alkaline metals and anions of the chloride, nitrite, nitrate and sulphate type.

In the course of these work novel nitrate-based salt mixtures were theoretically modelled based on the Gibbs energy minimization approach. Theoretical and experimental results of melting points and corresponding compositions differ slightly, though.

Moreover, two yet unknown mixtures were also developed, namely the binary potassium nitrate/potassium phosphate and the ternary sodium nitrite/potassium nitrate/caesium nitrate eutectics. The latter new formulation represents an alternative to the established molten salts used for heat exchange in chemical reactors.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

CSP	Concentrated Solar Power
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E	Eutektikum
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
HTF	Heat Transfer Fluid
HTS	Heat-Transfer-Salt, eutektische Mischung von Na-K/NO ₂ -NO ₃
KW	Kraftwerk
LCOE	Levelised Cost of Energy
M'	Alkali-Ionen (Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺)
M''	Erdalkali-Ionen (Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺)
REM	Rasterelektronenmikroskop
TES	Thermal Energy Storage
TGA	Thermogravimetrie

Lateinische Formelzeichen

b	mm	Probenbreite
c_p	Jg ⁻¹ K ⁻¹	Isobare spezifische Wärmekapazität
$c_{p,m}$	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	Isobare molare Wärmekapazität
d_{50}	nm	Mittlerer Teilchendurchmesser
E_η	Jmol ⁻¹	Aktivierungsenergie (Viskosität)
E_{Sp}	Jm ⁻³	Volumetrische Energiespeicherdichte
g_m	Jmol ⁻¹	Molare freie Enthalpie
g_m^E	Jmol ⁻¹	Molare freie Exzessenthalpie
G	J	Freie Enthalpie
G	kWhm ⁻²	Globalstrahlung
G^E	J	Freie Exzessenthalpie
Δg_m	Jmol ⁻¹	Molare freie Mischungsenthalpie
ΔG	J	Freie Mischungsenthalpie
h_m^E	Jmol ⁻¹	Molare Exzessenthalpie
$\Delta_{fus}h$	Jg ⁻¹	Spezifische Schmelzenthalpie
$\Delta_{fus}h_m$	Jmol ⁻¹	Molare Schmelzenthalpie
$\Delta_{fus}H$	J	Schmelzenthalpie
k	Jmol ⁻¹	Boltzmann-Konstante
K		Gleichgewichtskonstante

l	mm	Probenlänge
m	kg	Masse
M_w	kgmol ⁻¹	Molekülmasse
n	mol	Stoffmenge
N_A	mol ⁻¹	Avogadro-Konstante
p	bar	Druck
P		Polarisationskraft
p_{O_2}	mbar	Partialdruck von Sauerstoff
\dot{q}	Wm ⁻²	Wärmestromdichte
Q	J	Thermische Energie
r	pm	Kation-Anion-Abstand im Kristall
s_m^E	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	Molare Exzessentropie
$\Delta_{fus}S$	Jg ⁻¹ K ⁻¹	Spezifische Schmelzentropie
$\Delta_{fus}S_m$	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	Molare Schmelzentropie
$\Delta_{fus}S$	JK ⁻¹	Schmelzentropie
$T_{1-Gew.-%}$	°C	Temperatur bei einer Massenabnahme um 1 Gew.-%
ΔT	°C	Temperaturbereich
T_C	°C	Kristallisationstemperatur
T_G	°C	Glasübergangstemperatur
T_L	°C	Liquidustemperatur
T_m	°C	Schmelztemperatur, Schmelzpunkt
T_S	°C	Solidustemperatur
U_G	kJmol ⁻¹	Gitterenergie
v_m	m ³ mol ⁻¹	Molares Volumen
V	cm ³	Volumen
x		Molanteil, Stoffmengenanteil
z		Koordinationszahl
Z		Kernladungszahl

Griechische Formelzeichen

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$		Phasen
γ		Aktivitätskoeffizient
η	mPas	Dynamische Viskosität
λ	Wm ⁻¹ K ⁻¹	Wärmeleitfähigkeit
λ^*	Jmol ^{-2/3} K ⁻¹	Empirischer Parameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit
μ	Jmol ⁻¹	Chemisches Potential
ρ	gcm ⁻³	Spezifische Dichte
φ		Fugazitätskoeffizient

1 Einleitung

Als Folge der drastischen Klimaerwärmung der letzten Jahrzehnte wurde 1997 das Kyoto-Protokoll beschlossen, mit dem Ziel, die weltweiten Treibhausgas-Emissionen zu reduzieren. Um dem Klimawandel und der globalen Erderwärmung entgegenzuwirken, stehen insbesondere die Senkung der stetig ansteigenden anthropogenen CO₂-Emissionen und die damit verbundene CO₂-Konzentration in der Atmosphäre im Vordergrund. Ein großer Verursacher dieser CO₂-Emissionen sind die fossilen Kraftwerke, die alleine 2010 einen weltweiten CO₂-Ausstoß von über $33 \cdot 10^9$ Tonnen erzeugten (Abbildung 1.1).^[1, 2]

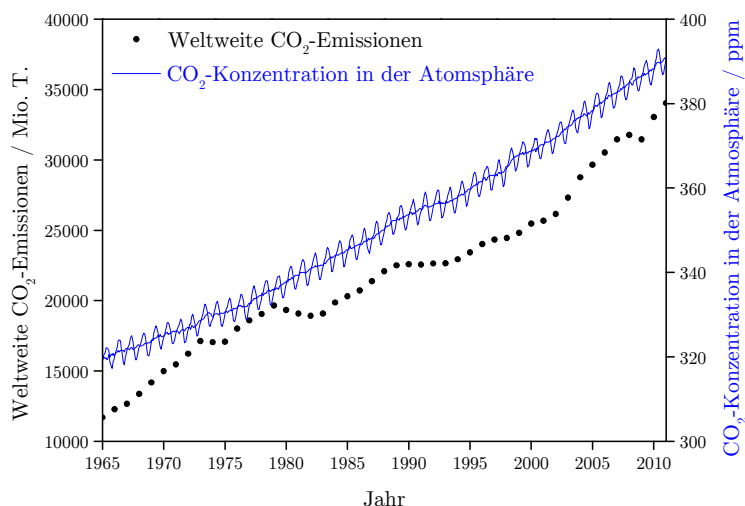


Abbildung 1.1: Weltweite anthropogene CO₂-Emissionen, verursacht durch fossile Kraftwerke sowie die gesamte CO₂-Konzentration in der Atmosphäre im Vergleich der letzten 45 Jahre, nach^[1]

Prognosen gehen davon aus, dass die Weltbevölkerung bis zum Jahr 2050 über 9,5 Mrd. Menschen umfasst und somit in den nächsten knapp 40 Jahren um 3 Mrd. ansteigt.^[3] Zudem nimmt das weltweite Bruttoinlandsprodukt (BIP), welches als guter Indikator für Wachstum und Wohlstand gilt, kontinuierlich zu und korreliert mit dem Energieverbrauch.^[4] Mit Blick in die Zukunft wird die Bereitstellung der notwendigen elektrischen Energie eine der wohl größten Herausforderungen sein. Gegenwärtig liefern die fossilen Kraftwerke über 80% des weltweiten elektrischen Energiebedarfs (Abbildung 1.2).^[1] Aber die Ressourcenknappheit der fossilen Energieträger sowie deren ungleichmäßige Verteilung stellen die globale Energieversorgung vor größere Probleme. Erneuerbare Energien können diese Probleme unter ökologischen und ökonomischen Aspekten lösen.

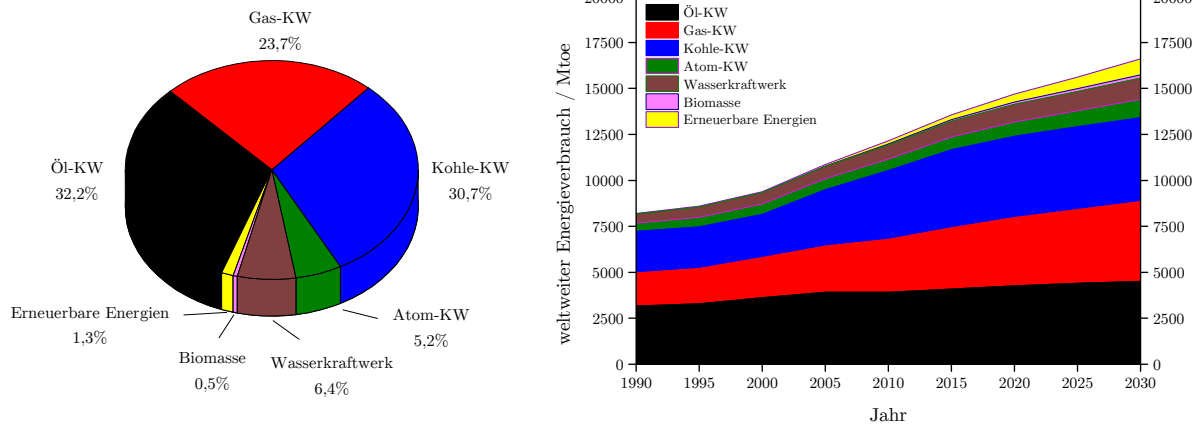


Abbildung 1.2: Bereitstellung der weltweiten elektrischen Energie im Jahr 2010 (links), sowie der weltweite Energieverbrauch seit 1990 mit Ausblick bis auf Jahr 2030 (rechts), nach^[1]

Bekanntermaßen ist die Sonne als unerschöpfliche Ressource der größte Energielieferant überhaupt. Die weltweit auf die Erde einfallende Solarleistung beträgt etwa $1,78 \cdot 10^{17}$ W und entspricht einer jährlichen Energie von $1,56 \cdot 10^{18}$ kWh. Diese immense Energie umfasst das über 11.400-fache der weltweiten Primärenergie, die für das Jahr 2006 benötigt wurde.^[5]

Um die Energie der Sonne auch kommerziell zu nutzen, kommen unter anderem Photovoltaik-Parks zur Anwendung, die Solarenergie direkt in elektrische Energie umwandeln. Daneben können solarthermische Kraftwerke, die elektromagnetische Strahlung zunächst in thermische Energie umwandeln, die anschließend in elektrische Energie transferiert wird, als lukrative Alternative zur großtechnischen Stromerzeugung herangezogen werden. Bei dieser Technologie werden die Sonnenstrahlen mittels Spiegel gebündelt und auf ein Rohr bzw. einen Punkt fokussiert, was auch in der branchenüblichen Bezeichnung „konzentrierte solarthermische Kraftwerke“ (engl.: *Concentrated Solar Power*, „CSP“) zum Ausdruck kommt. Hierbei wird ein zirkulierender Wärmeträger durch die energiereiche Solarstrahlung erwärmt und gibt diese Wärme an einen Wärmeübertrager ab, der wiederum Wasserdampf erhitzt. Die folgende Peripherie mit Turbine, Generator und Kondensator entspricht einem gewöhnlichen Kraftwerk. Als zwei wichtige Anwendungstypen haben sich die sog. Parabolrinnenkraftwerke (Parabolrinnen-KW) und Solarturmkraftwerke (Solarturm-KW) herauskristallisiert. Der wesentliche Vorteil dieser Technologie gegenüber Photovoltaik liegt in der Möglichkeit zur Speicherung von thermischer Energie. Dadurch ist es möglich, auch bei sonnenarmen Stunden elektrischen Strom ins Netz einzuspeisen und eine gewisse Netznachfragestabilität zu gewährleisten. Solch großflächige Anlagen kommen sinnvollerweise in Regionen mit hoher Solareinstrahlung zum Einsatz.^[6-8]

Parabolrinnen-KW bestehen aus dem Solarfeld, zwei Wärmespeichern (engl.: *Thermal Energy Storage*, „TES“) und dem Power-Block (Abbildung 1.3). Als zirkulierendes Wärmeträgermedium (engl.: *Heat Transfer Fluid*, „HTF“) wird üblicherweise ein organisches

Medium, bestehend aus Biphenyl/Diphenylether, verwendet, das einen Schmelzpunkt von 12 °C bei einer maximalen Gebrauchstemperatur von 400 °C aufweist.^[9] Dadurch ist die Turbineneintrittstemperatur limitiert, was letztlich zu einem geringen Wirkungsgrad führt. Im kalten und heißen Speicher befindet sich dagegen meist ein anorganisches Salz aus Natrium- und Kaliumnitrat. Auch beim Wärmespeicher ist die Maximaltemperatur durch die obere Gebrauchstemperatur des ölbasierenden Wärmeträgers festgelegt. Die Stromgestehungskosten (engl.: *Levelised Cost of Energy*, „LCOE“) können durch höhere Gebrauchstemperaturen sowie die Nutzung nur eines Mediums für Solarfeld und Wärmespeicher (Eliminierung eines Wärmeübertragers) deutlich reduziert werden.^[10, 11] Damit Parabolrinnen-KW wettbewerbsfähig zu den konventionellen Kraftwerkstypen sind, ist eine Substitution des verwendeten organischen Mediums durch ein temperaturstabileres Fluid unumgänglich.

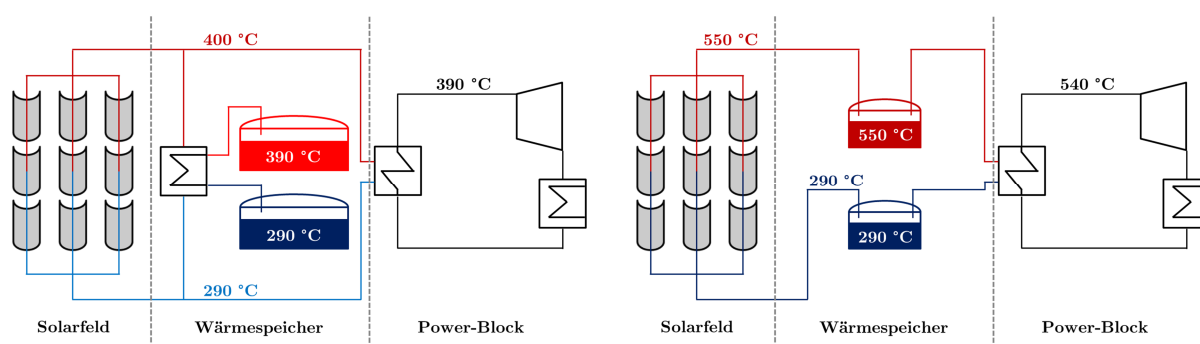


Abbildung 1.3: Vereinfachte Darstellung eines Parabolrinnen-KW mit Öl als HTF und Salz als TES-Material (links) sowie Salz als HTF und TES-Material (rechts)

Ein Beispiel für die Vision der Nutzung solarthermischer Kraftwerke stellt das DESERTEC-Konzept dar. Dieses befasst sich mit einer nachhaltigen Stromgewinnung unter der Berücksichtigung von Klimaschutz, Energienachfrage sowie den Ausbau und die Förderung regenerativer Energien. Aus dem DESERTEC-Konzept wurde 2009 die DESERTEC Foundation gegründet. Noch im selben Jahr wurde die Dii GmbH (DESERTEC Industrial Initiative), ein Konsortium aus Industriepartnern und der DESERTEC Foundation, ins Leben gerufen, mit dem Bestreben, das DESERTEC-Konzept voranzutreiben und zu überwachen. Ziel ist in erster Linie die Verknüpfung und der Ausbau von erneuerbaren Energien, um eine nachhaltige, dezentrale sowie zentrale Energieversorgung zu gewährleisten. Ein Augenmerk zielt dabei auf die Erzeugung von Solarstrom aus der MENA-Region (Middle East & North Africa) ab. Dabei soll der elektrische Strom u.a. aus solarthermischen Kraftwerken, wie Parabolrinnen-KW oder Solarturm-KW, bereitgestellt und via Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HGÜ) nach Europa transportiert werden.^[12]

Anorganische Wärmeträger spielen jedoch nicht nur bei der solarthermischen Stromerzeugung eine Rolle, sondern auch im Bereich der Wärmerückgewinnung (engl.: *Heat Recovery*) von überschüssiger thermischer Energie bzw. nicht nutzbarer Abwärme. Hierdurch können sowohl eine nachhaltigere Produktion als auch Kosteneinsparungen bewerkstelligt werden. Bei der Wärmerückgewinnung nimmt der Wärmeträger die thermische Energie in einem separaten Kreislauf auf und transportiert diese zum entsprechenden Verbraucher. Dabei sind, je nach vorherrschender Temperatur, viele verschiedene Szenarien denkbar. Prinzipiell besteht bei hohen Temperaturen die Möglichkeit der Umwandlung in elektrische Energie. Der Wärmeträger gibt die thermische Energie an einem Wärmeübertrager ab und treibt eine Turbine in einem Dampf- oder Gaskreislauf an. Die mechanische Energie der Turbine wird via Generator in elektrische Energie umgewandelt. Die überschüssige Wärme kann jedoch auch direkt genutzt werden, unter anderem zur Gebäudeerwärmung oder zur Einspeisung ins Fernwärmenetz.

Eine optimale Abstimmung auf das jeweilige Anforderungsprofil ist unerlässlich für eine effiziente Nutzung anorganischer Wärmeträger, sowohl für den Einsatz in solarthermischen Kraftwerken als auch bei der Wärmerückgewinnung. Primär werden hohe Dauergebrauchstemperaturen bei niedrigen Schmelzpunkten angestrebt. Daneben müssen auch die verbleibenden thermodynamischen Kenngrößen wie Wärmekapazität oder Viskosität den Leistungsanforderungen gerecht werden. Zudem gilt es, wirtschaftliche Faktoren wie Materialpreis oder Verfügbarkeit, sowie physikalischen Eigenschaften, wie Umweltverträglichkeit oder Toxizität, zu berücksichtigen. Dadurch sollen die Stromgestehungskosten vor allem bei solarthermischen Kraftwerken reduziert und der Wirkungsgrad erhöht werden, um wirtschaftlich und wettbewerbsfähig zu sein.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Konzentrierende solarthermische Kraftwerke

2.1.1 Allgemeines zu solarthermischen Kraftwerken

Bei solarthermischen Kraftwerken dient die Solarstrahlung der Sonne als primäre Energiequelle. Die gemittelte Strahlungsenergie der Sonne am äußersten Rand der Erdatmosphäre bei einem mittleren Sonne-Erde-Abstand wird als Solarkonstante bezeichnet. Aufgrund der ellipsenförmigen Bewegung der Erde um die Sonne, wurde ein konstanter Wert von 1.367 W/m^2 festgelegt¹. Durch Absorption und Reflektion der Solarstrahlung von Partikeln (z.B. Aerosole), Molekülen (z.B. H_2O) und Gasen (z.B. CO_2 , O_2 oder O_3) in der Erdatmosphäre wird die Solarstrahlung abgeschwächt. Dieser Vorgang wird als Extinktion bezeichnet. Man unterscheidet daher zwischen der direkten Strahlung G_{Direkt} , die ohne Ablenkung direkt von der Sonne auf die Erdoberfläche trifft und der diffusen Strahlung G_{Diffus} , die durch Streuung und Reflektion verursacht wird. Die Summe aus beiden Strahlungen wird als Globalstrahlung G_{Global} bezeichnet.^[5, 6, 13]

$$G_{\text{Global}} = G_{\text{Direkt}} + G_{\text{Diffus}} \quad (1.1)$$

Die auf die Erde treffende Solarstrahlung ist sowohl vom Ort als auch von der Zeit abhängig. So beträgt in Deutschland die durchschnittliche Globalstrahlung in einem Jahr zwischen 900 kWhm^{-2} im Norden und 1.200 kWhm^{-2} im Süden, wohingegen in Spanien 2.000 kWhm^{-2} oder im äquatorialen Gürtel 2.500 kWhm^{-2} erreicht werden.^[13]

Bei der Umwandlung der Solarstrahlung in elektrische Energie unterscheidet man zwischen zwei technologischen Prozessen:

- direkte Nutzung der Solarstrahlung (z.B. Photovoltaik)
- indirekte Nutzung der Solarstrahlung (z.B. Parabolrinnen-Kraftwerke)

¹ 1982 durch die World Meteorological Organisation WMO definiert.

Die direkte Umwandlung der Solarstrahlung in elektrische Energie erfolgt unter der Ausnutzung des photoelektrischen Effektes in Solarzellen. Bei der indirekten Ausnutzung der Solarenergie wird die Energie der Solarstrahlung in thermische Energie umgewandelt und als Solarthermie (lat.: *solaris*, „die Sonne betreffend“; gr.: *thermós*, „warm“) bezeichnet (vgl. Abbildung 2.1). Ein großes Anwendungsgebiet sind solarthermische Kraftwerke, die sich nur in der Art des primären Energieträgers von konventionellen Dampf- oder Gaskraftwerken unterscheiden. Bei solarthermischen Kraftwerken wird ein zirkulierender Wärmeträger mittels Solarstrahlung auf die notwendige Prozesstemperatur temperiert. Im Gegensatz zu den klassischen Dampf- und Gaskraftwerken, bei denen überwiegend fossile Brennstoffe verwendet werden, produzieren solarthermische Kraftwerke keine Schadstoffemissionen bei der Bereitstellung von elektrischer Energie.^[5, 6, 13]

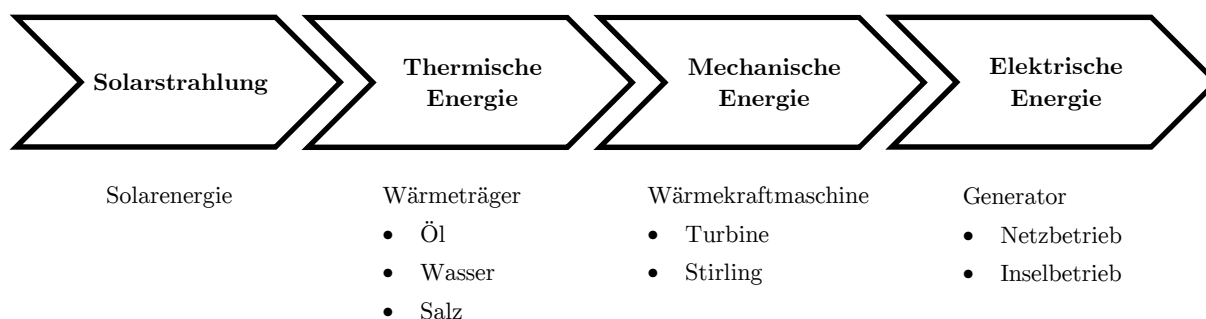


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Energieübergänge in solarthermischen Kraftwerken

2.1.2 Historie der solarthermischen Kraftwerke

Die erste technische Nutzung von Solarenergie geht bis ins 17. Jahrhundert zurück. Die Solarstrahlung wurde mittels Linsen gebündelt und auf einen Kupferkessel, in dem sich Wasser befand, fokussiert. Die Volumenausdehnung des Wassers ermöglichte an sonnenreichen Tagen den Betrieb eines Springbrunnens. Auf der Weltausstellung 1878 wurde eine solarbetriebene Dampfmaschine vorgestellt, die jedoch aufgrund der großen Spiegel (20 m²) keine Akzeptanz fand und sich nicht durchsetzen konnte. Das erste solarthermische Kraftwerk wurde im Jahr 1912 in der Nähe von Kairo errichtet und hatte eine Leistung von 73 kW. Zwar nutzte dieses Kraftwerk bereits die typischen parabelförmigen Spiegel sowie ein Absorberrohr, jedoch waren die Komponenten nicht resistent gegen äußere Einflüsse wie Temperatur oder Sandstürme. Angesichts der geringen Lebensdauer sowie des geringen Mineralölpreises Anfang des 20. Jahrhunderts, wurden solarthermische Kraftwerke nicht weiterentwickelt. Erst durch die Ölkrise 1973 erfuhr diese Technologie einen neuen

politischen und wirtschaftlichen Aufschwung. Anfang der 1980er-Jahre wurden eine Reihe von Pilot-Anlagen in den USA, Spanien und Israel errichtet, die meist um 1 MW elektrischen Strom lieferten und die Entwicklung erneut vorantrieben.^[5, 14, 15]

2.1.3 Arten solarthermischer Kraftwerke

Konzentrierte solarthermische Kraftwerke arbeiten alle nach demselben Prinzip. Um hohe Prozesstemperaturen zu erreichen, wird die Direktstrahlung G_{Direkt} der Sonne durch entsprechende Spiegelsysteme gebündelt und fokussiert. Die konzentrierte Solarstrahlung wird auf einen Punkt oder entlang einer Linie im Receiver bzw. Absorber gelenkt. Der im Absorber befindliche Wärmeträger wird dadurch erwärmt, wodurch es zur Umwandlung der Solarenergie in thermische Energie kommt. Das zirkulierende Wärmeträgermedium transportiert die thermische Energie zu einem Verbraucher, i.d.R. ein Wärmeübertrager. Im Wärmeübertrager wird die thermische Energie des Wärmeträgers an den vorbeiströmenden Wasserdampf übertragen. Der temperierte Wasserdampf treibt eine Dampfturbine an, wobei die thermische Energie in mechanische Energie umgewandelt wird. Als letzter Prozessschritt erfolgt die Umwandlung der mechanischen in elektrische Energie mittels Generator (vgl. Abbildung 2.1).^[6]

Es existieren vier verschiedene Funktionsprinzipien von konzentrierten solarthermischen Kraftwerken.

- Parabolrinnen-Kraftwerke
- Fresnel-Kraftwerke
- Solarturm-Kraftwerke
- Dish-Stirling-Kraftwerke

Das Hauptunterscheidungsmerkmal von solarthermischen Kraftwerken ist die Art der Konzentrierung der Solarstrahlung. Entweder wird die Solarstrahlung auf eine Linie (Absorber) oder einen Punkt (Receiver) gebündelt, weshalb man zwischen linien- und punktkonzentrierten Systemen unterscheidet (Abbildung 2.2).

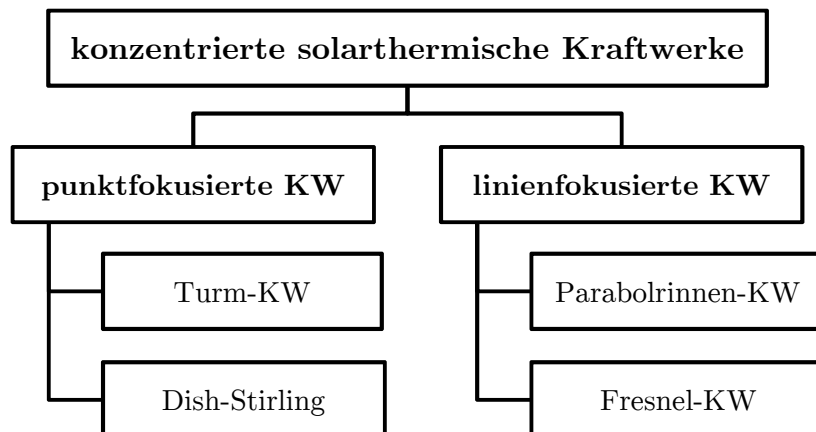


Abbildung 2.2: Einteilung solarthermischer Kraftwerke nach der Art der Konzentrierung von Solarstrahlung

In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Kennzahlen der einzelnen konzentrierten solarthermischen Kraftwerke gegenübergestellt.

Tabelle 2.1: Überblick über einige typische Kennzahlen der einzelnen Kraftwerkstypen, nach^[16]

Kraftwerkstyp	Typ. Leistung MW	Konzentrations- faktor	mittlerer Jahreswirkungsgrad	benötigte Fläche $\text{m}^2(\text{MWha})^{-1}$
Parabolrinnen-KW	10-200	70-100	10-18%	6-8
Fresnel-KW	10-150	25-100	9-11%	4-6
Solarturm-KW	10-200	300-1.000	8-25%	8-12
Dish-Strirling-KW	0,01-0,4	1.000-3.000	16-23%	8-12

Parabolrinnen-Kraftwerke

Parabolrinnen-Kraftwerke (engl. *Parabolic trough power plant*) zählen zu den kommerziellen Kraftwerkstypen. Die parabolisch gekrümmten Spiegel konzentrieren die Solarstrahlung, bei einem typischen Konzentrationsfaktor von 70-100, entlang der Brennlinie auf ein Absorberrohr. Im Absorberrohr befindet sich ein zirkulierendes Wärmeträgermedium, üblicherweise ein synthetisches Öl, das die Wärme aufnimmt und an einen Wärmeübertrager abgibt. Die maximalen Betriebstemperaturen sind aufgrund der Zersetzungstemperaturen auf 390 °C limitiert. Eine Alternative zu synthetischen Ölen stellt die Wasser-Direktverdampfung dar, die zu höheren Temperaturen erlaubt und zum anderen keinen Öl-Dampf-Wärmeübertrager benötigt. Allerdings entwickeln sich über die kilometerlange Verrohrung extrem hohen Dampfdrücke. Die Kollektoren werden der Sonne einachsigt nachgeführt (Nord-Süd-Nachführung), um die Ausbeute der Direktstrahlung zu erhöhen. Der Power-Block

entspricht dem eines konventionellen Dampfkraftwerks. Bei Ausfall- und Stillstandzeiten kann durch Zufeuerung von Biomasse oder fossilen Brennstoffen eine Versorgungssicherheit garantiert werden. Zudem kommen thermische Speicher zum Einsatz, die eine gewisse Zeitspanne überbrücken können. Parabolrinnen-KW stellen ein etabliertes Verfahren dar, das im großen Maßstab erprobt und realisiert wurde.^[6, 16]

Fresnel-Kraftwerke

Fresnel-Kraftwerke sind eine Weiterentwicklung der Parabolrinnen-Kraftwerke. Bei dieser Technologie kommen statt der parabolisch gekrümmten Spiegel einfache Flachspiegel zum Einsatz, die wie eine Fresnel-Linse angeordnet sind. Das Absorberrohr befindet sich auf der Brennlinie und wird in der Regel nicht nachgeführt. Zur besseren Ausnutzung befindet sich ein Sekundärkonzentrator direkt über dem Absorberrohr, der zusätzliche Direktstrahlung auf das Absorberrohr bündelt. Als Wärmeträgermedium wird meist Wasser oder Wasserdampf verwendet, aber auch nitratbasierte Verbindungen sind denkbar.^[6, 16]

Solarturm-Kraftwerke

Solarturm-Kraftwerke sind punktfokussierte solarthermische Kraftwerke. Das Solarfeld besteht aus einfachen Flachspiegeln (Heliostaten), die kreisförmig um einen Turm angeordnet sind. Die Heliostaten werden der Sonne zweiachsig nachgeführt. Die Solarstrahlung wird auf den im Turm befindlichen Receiver konzentriert. Solarturm-Kraftwerke haben hohe Konzentrationsfaktoren von 600-1.000. Als Wärmeträgermedium wird entweder Luft, Dampf oder eine Salzschnmelze verwendet. Die Temperaturen können im Receiver bis zu 1.000 °C erreichen, weshalb Gasturbinen zur Anwendung kommen. Zur Gewährleistung der Versorgungssicherheit kommen thermische Speicher und/oder Zufeuerung von fossilen Brennstoffen in Betracht.^[6, 16]

Dish/Stirling-Kraftwerke

Dish/Stirling-Kraftwerke sind kompakte Anlagen, die im Leistungsbereich zwischen 10-400 kW liegen. Die Kollektoren konzentrieren die Solarstrahlung punktförmig auf den Receiver, sodass Arbeitstemperaturen von 600-800 °C erreicht werden können. Als Arbeitsmedium wird üblicherweise Helium, Wasserstoff oder Luft verwendet. Die Anordnung der Kollektoren gleicht der Form eines parabolisch gekrümmten Hohlkörpers und wird i.d.R. zweiachsig der Sonne nachgeführt. Anders als bei den vorherigen solarthermischen Kraftwerken befinden sich hier sowohl Wärmekraftmaschine als auch Generator im Receiver-Gehäuse, die über eine Welle miteinander gekoppelt sind. Als Wärmekraftmaschine kommt entweder ein Stirling-

Motor oder eine Gasturbine in Betracht, die durch Zufeuerung von fossilen Brennstoffen oder Biomasse bei Ausfallzeiten unterstützt werden kann. Dish/Stirling-Kraftwerke eignen sich besonders für die dezentrale Energieversorgung. Für die zentrale Energieversorgung kann ein Park, bestehend aus mehreren hunderten Dish/Stirling-Anlagen, eingesetzt werden.^[6, 16]

2.1.4 Kommerzielle Parabolrinnen-Kraftwerke

Das größte kommerzielle solarthermische Kraftwerk – Solar Electric Generating Systems (SEGS) – befindet sich in der Mojave-Wüste im Westen der USA und wird von NextEra Energy Resources (NRE) betrieben. Dieses Kraftwerk besteht aus neun einzelnen Parabolrinnen-Kraftwerken, bei einer Gesamtleistung von 354 MW_{el}. Als Wärmeträger wird ein synthetisches Öl verwendet, das eine maximale Arbeitstemperatur von 390 °C erlaubt. Bei sonnenarmen Stunden und in der Nacht wird die Turbine mit Gas befeuert. In Tabelle 2.2 sind die Kennwerte einiger weiterer solarthermischer Kraftwerke dargestellt.^[5, 14, 15]

Tabelle 2.2: Einige konventionelle solarthermische Kraftwerke, nach^[15, 17]

CSP-Kraftwerke	Land	seit	Leistung MW	Wärmeträger	Speicher h
SEGS (1-9)	USA	1990	354	Öl	
Nevada Solar One	USA	2007	75	Öl	0,5
Solnova (1, 3-4)	Spanien	2009	150	Öl	
Archimede	Italien	2010	5	Molten Salt	8
Andasol (1-3)	Spanien	2011	150	Öl	7,5
Manchasol (1-2)	Spanien	2011	100	Öl	7,5
Extresol (1-3)	Spanien	2012	150	Öl	7,5
Shams 1	VAE	2013	100	Öl	

Die weltweite Leistung von Parabolrinnen-KW, von denen sich ein Großteil in Spanien und in den USA befindet, betrug 2011 etwa 1,3 GW_{el}. Gegenwärtig befinden sich CSP-Kraftwerke mit einer Leistung von 2,3 GW_{el} in der Bauphase. Schätzungen zufolge sind Kraftwerke mit einer Gesamtkapazität von 31,7 GW_{el} in Planung.^[18]

2.2 Wärmeträgerflüssigkeiten

2.2.1 Arten von Wärmeträgermedien

Wie erwähnt, ist der Wärmeträger einer der zentralen Bestandteile eines solarthermischen Kraftwerkes, wobei erhebliches Optimierungspotential besteht. Wärmeträger transportieren thermische Energie innerhalb eines bestimmten Bereiches, wobei der Transport im flüssigen oder dampfförmigen Zustand erfolgen kann. Liegt das Medium in flüssiger Gestalt vor, handelt es sich um Wärmeträgerflüssigkeiten (HTF). Dieses Medium nimmt die thermische Energie an einem Ort mit hoher Temperatur auf und gibt diese an einem Ort mit niedrigerer Temperatur wieder ab. Die Zirkulation des Mediums erfolgt in geschlossenen Wärmeübertragungsanlagen mit den typischen Anlagenkomponenten wie Umwälzpumpen, Armaturen (Ventile usw.), Rohrleitungen, Behälter und Beheizung.^[19]

Forciert man Anwendungsbereiche über 300 °C, kommen verschiedenartige Stoffgruppen in Betracht. Abbildung 2.3 gibt einen Überblick über potentielle Wärmeträger unter Berücksichtigung der erreichbaren Anwendungstemperaturen. Für Hochtemperaturanwendungen werden i.d.R. nur Metalle oder Salzschnmelzen als flüssige Wärmeträger in Erwägung gezogen. Aufgrund der hohen Siede- bzw. Zersetzungstemperaturen ist ein druckloser Dauerbetrieb von über 500 °C problemlos realisierbar.^[20]

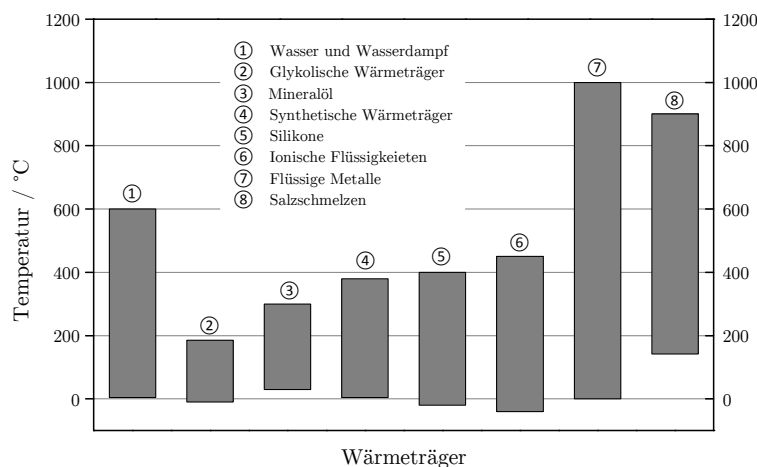


Abbildung 2.3: Klassische Wärmeträger und deren typische Anwendungstemperaturen

Wasser

Wasser ist ökologisch unbedenklich und zeichnet sich vor allem durch eine hohe Verfügbarkeit sowie einen geringen Rohstoffpreis aus, weshalb es seit jeher als Wärmeträgermedium verwendet wird. Die Stoffeigenschaften von Wasser passen treffend ins Anforderungsprofil eines Wärmeträgers. Wasser besitzt die höchste spezifische Wärmekapazität aller flüssigen Stoffe und zeigt dank der geringen Viskosität exzellentes Fließverhalten. Nachteilig wirkt sich dagegen das hohe Korrosionspotential von Wasser aus. Häufig werden daher Wasseraufbereitungsanlagen vorgeschaltet, um Verunreinigungen, wie etwa Salze oder andere korrosionsfördernde Stoffe, zu entfernen. Trotzdem müssen in Hinblick auf Lebensdauer und Betriebsstabilität korrosionsresistente Stahlsorten bzw. Legierungen bei der Anlagenplanung berücksichtigt werden. Ein weiterer und substanzieller Nachteil ist die hohe Druckentwicklung des Wassers bei Überschreitung des Siedepunkts. Bei einer Temperatur von 200 °C beträgt der Dampfdruck etwa 15 bar, weshalb eine druckfeste Auslegung der Anlage erforderlich ist (vgl. Abbildung 2.4). Gleichwohl ist Wasser ein optimaler Wärmeträger im mittleren Temperaturbereich bis 250 °C.^[19, 20]

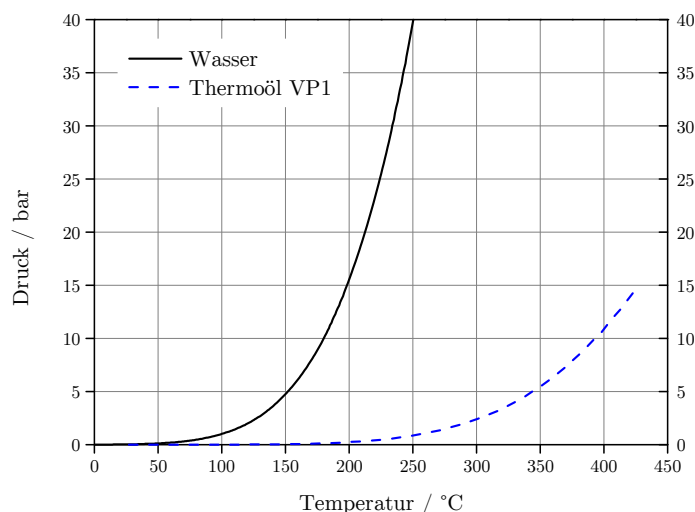


Abbildung 2.4: Druckentwicklung von Wasser (nach^[19]) und Thermoöl[®] VP1 (nach^[9]) in Abhängigkeit der Temperatur

Organische Wärmeträger - Thermoöle

Organische Flüssigkeiten stellen eine große Bandbreite von Wärmeträgern dar. Gemeinhin kommen organische Wärmeträger (auch Thermoöle genannt) im Dauerbetrieb von 0 °C bis 400 °C zum Einsatz. Organische Materialien besitzen grundsätzlich höhere Siedetemperaturen als Wasser, weshalb der Dampfdruck bei gleicher Temperatur um ein vielfaches geringer ist (vgl. Abbildung 2.4). Einen weiteren Vorteil stellt die geringe Korrosionsneigung

organischer Materialien dar, die eine kostenintensive Aufbereitung des Wärmeträgers unnötig macht. Zudem können einzelne Anlagenkomponenten kostengünstiger konzipiert werden. Charakteristisch sind auch die niedrigen Flammpunkte sowie die teils leichte Entzündbarkeit der organischen Verbindungen. Konventionell werden organische Wärmeträger in Mineralöle, synthetische Öle, Silikone und Glykole unterteilt. Als Glykole werden allgemein vicinale Diole, also zweiwertige Alkohole, bezeichnet. Glykolbasierte Wärmeträger werden im unteren Temperaturbereich bis max. 200 °C und vorrangig als Fortschuttmittel eingesetzt. Wärmeträger basierend auf Mineralölbasis setzen sich nicht aus einzelnen, sondern vielmehr aus vielen diversen Kohlenstoffwasserstoff-Verbindungen zusammen. Anhand des Siedebereichs der Hauptbestandteile werden Mineralöle in paraffinische, naphthenische und aromatische Öle eingeteilt. Als Kriterium für die thermische Stabilität gilt die Zersetzungstemperatur des Moleküls mit der geringsten Beständigkeit. Aromatische Verbindungen werden aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität bevorzugt eingesetzt. Hierbei muss man allerdings berücksichtigen, dass die meisten Aromaten als gesundheitsschädlich oder gar als giftig eingestuft sind. Synthetische Wärmeträger bestehen hingegen aus einzelnen Molekülen, oft aus eutektischen Mischungen und zeichnen sich deshalb durch geringe Schmelzpunkte bei hoher thermischer Stabilität aus. Wärmeträger basierend auf Silikonölen zeigen hingegen eine gute Umweltverträglichkeit sowie eine geringere Brennbarkeit. Silikonöle sind wie synthetische Wärmeträger bis max. 400 °C einsetzbar. Industriell kommen organische Wärmeträger in einer breiten Anwendungspalette vor. Die Wahl des Wärmeträgermediums wird letztlich durch das Anforderungsprofil und die Anwendungskriterien determiniert.^[19–22]

Ionische Flüssigkeiten

Liquide, die aus Kationen und Anionen bestehen, werden als ionische Flüssigkeiten bezeichnet. Charakteristisch für diese Stoffgruppe sind Schmelztemperaturen von unterhalb 100 °C, was eine Abgrenzung zu den klassischen Salzschnmelzen darstellt. Während ionische Flüssigkeiten aus anorganischen und organischen Ionen aufgebaut sind, setzen sich Salzschnmelzen ausschließlich aus anorganischen Ionen zusammen. Die Nutzung organischer, sterisch anspruchsvoller Kationen und/oder Anionen führt letztlich zu den niedrigen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen. Die große Bandbreite an potentiellen Kationen und Anionen ermöglicht eine stetige Weiterentwicklung ionischer Flüssigkeiten. Spezielle Anforderungen, wie etwa Schmelzpunkt oder Viskosität, können zielgerichtet eingestellt werden. Typische organische Kationen sind u.a. Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- oder Phosphonium-Ionen. Neben den klassischen Anionen wie Fluoride, Chloride usw. sind auch komplexe Anionen wie Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder Chloroaluminat denkbar. Der große Nachteil sind die teils extrem hohen Materialkosten, die eine kommerzielle, wirtschaftlich sinnvolle Anwendung kaum gestatten. Zudem stehen die ionischen

Flüssigkeiten im Einsatzgebiet zwischen -40 °C und 430 °C in Konkurrenz zu den erprobten und erschwinglichen Thermoölen.^[23, 24]

Flüssige Metalle

Die Wärmeträgerklasse der flüssigen Metalle beinhaltet sowohl die reinen Metalle als auch Legierungen. Die Anwendungstemperaturen liegen typischerweise zwischen 500 °C und 800 °C , hängen jedoch stark von den verwendeten Metallen bzw. Legierungen ab. In den meisten Fällen werden Alkalimetalle, speziell Natrium und Kalium, als Wärmeträgerflüssigkeiten verwendet. Die eutektische Mischung (22 Gew.-% Na, 78 Gew.-% K) aus beiden Metallen besitzt einen Schmelzpunkt von nur -11 °C und einen Siedepunkt von circa 784 °C (Abbildung 2.5). Flüssige Metalle zeichnen sich insbesondere durch die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit gegenüber allen anderen Stoffgruppierungen aus. Die Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Natrium ist um das 125fache höher als die des Wassers, wobei die Werte von Viskosität und Dichte ähnlich dem Wasser sind. Allerdings reagieren Alkalimetalle in Gegenwart von Wasser (im Wärmeüberträger enthalten) sehr heftig zu den entsprechenden Metallhydroxiden und Wasserstoff. Der entstehende Wasserstoff reagiert mit Luft explosionsartig unter Zündung, weshalb unbedingt der Kontakt mit Wasser und Luft vermieden werden muss. Als Schutzgas für Alkalimetalle kann das Inertgas Stickstoff verwendet werden, mit dem, bis auf Lithium, keine Reaktion stattfindet. Seit 1950 werden Natrium und Kalium als Kühlmittel in Brutreaktoren eingesetzt. *Boerema et al.* haben flüssiges Natrium als Wärmeträgermedium für CSP-Anlagen analysiert. Angesichts der Reaktivität, des hohen Preises und des Sicherheitsfaktors stellt flüssiges Natrium nur eine theoretische Alternative dar.^[19, 25-27]

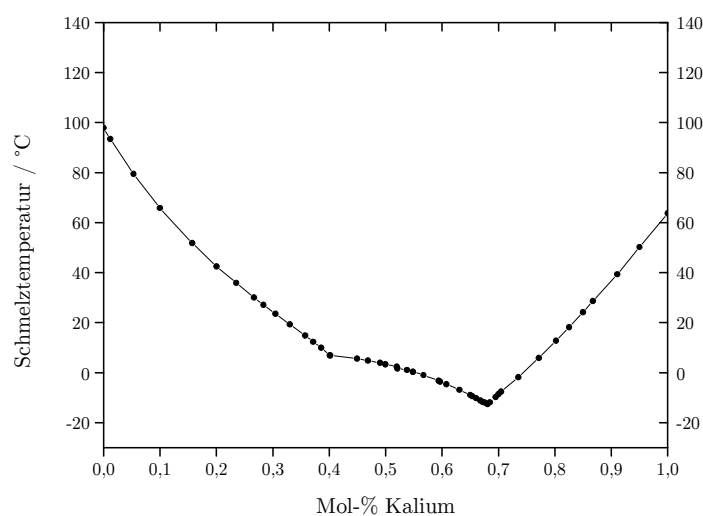


Abbildung 2.5: Schmelzdiagramm von Natrium und Kalium, nach^[28]

Anorganische Flüssigkeiten - Salzschnmelzen

Ionische Flüssigkeiten, die einzig aus anorganischen Kationen und Anionen aufgebaut sind, werden als Salzschnmelzen bezeichnet. Aufgrund der hohen Siede- und Zersetzungstemperaturen kommen Salzschnmelzen bei Temperaturen über 350 °C bis zu 1.000 °C zum Einsatz.^[29] Die hohen Gitterenergien der anorganischen Verbindungen sind maßgeblich für deren hohe Schmelztemperaturen verantwortlich. Salzschnmelzen besitzen i.d.R. hohe Wärmeleitfähigkeiten sowie hohe Dichten. Die Nichtbrennbarkeit sowie der geringe Materialpreis wirken zudem rentabel und ermöglichen großtechnische Applikationen. Als nachteilig sind die hohen Viskositätswerte zu erwähnen, die sich besonders auf das Fließverhalten des Fluids auswirken. Die Anwendung von Salzschnmelzen reicht bis in das Jahr 1937 zurück. *Kirst et al.* haben die eutektische Mischung aus Natriumnitrat, Natriumnitrit und Kaliumnitrat (7 Gew.-% NaNO₃, 40 Gew.-% NaNO₂, 53 Gew.-% KNO₃) mit einem Schmelzpunkt von 142 °C als Wärmeträgerfluid analysiert.^[30] Der Bedarf an geeigneten Wärmeträgern war so groß, dass diese Mischung sogleich in der Industrie eingesetzt wurde. Daher wird dieses System auch als *Heat-Transfer-Salt* bezeichnet und u.a. durch die Firma Coastal Chemical Co., LLC unter den Handelsnamen HITEC[®] Heat-Transfer-Salt („HITEC[®] HTS“) in großen Tonnagen vertrieben. Die Applikationen reichen von der Chemie- und Textilbranche bis hin zur Herstellung von Kunstharzen und -fasern. Zudem werden Salzschnmelzen zur Wärmebehandlung von Metallen und zur thermochemischen Reinigung eingesetzt. Auch in sog. Flüssigsalzreaktoren (engl. *Molten Salt Reactor*) zur Kühlung von Kernreaktoren oder etwa in Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen (engl. *Molten Carbonate Fuel Cell*, „MCFC“) kommen Salzschnmelzen zum Einsatz. Hierbei kommen vorwiegend Alkali- und Erdalkalitionen in Verbindungen der Chloride, Nitrate, Nitrite, Carbonate, Hydroxide, Fluoride und Cyanate zur Anwendung.^[31-33]

2.2.2 Auswahlkriterien von Wärmeträgermedien

Die Selektierung des Wärmeträgers erfolgt nach mehreren Kriterien, die sich aus den Anforderungen und dem jeweiligen Einsatzgebiet ergeben. Die Auswahlkriterien lassen sich pauschal in Stoffeigenschaften, Wirtschaftlichkeit und physiologische Eigenschaften gliedern (Abbildung 2.6) und werden im Folgenden näher beschrieben.^[19]

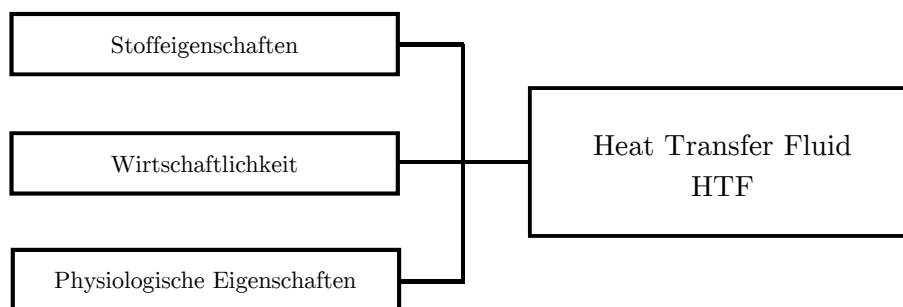


Abbildung 2.6: Übergeordnete Auswahlkriterien für Wärmeträgerflüssigkeiten

In den meisten Anwendungen, insbesondere im Hochtemperaturbereich, können nicht alle Anforderungen erfüllt werden. Geringe Kosten, anforderungsspezifische Eigenschaften, Verträglichkeit für Mensch und Natur sowie hohe Betriebssicherheit unter Respektierung gesetzlicher Vorgaben lassen sich in vielen Fällen nicht vereinen. Vielmehr gilt es, einen akzeptablen Kompromiss zwischen den einzelnen Kriterien zu finden.

2.2.2.1 Stoffeigenschaften

Temperaturbereich

Die Anwendungstemperaturen werden durch die untere (T_{min}) und obere (T_{max}) Temperaturgrenze beschränkt und gelten als K.-o.-Kriterium für die Auswahl von Wärmeträgern. Meistens sind diese Grenzen gleichbedeutend mit der Schmelztemperatur sowie der Siede- bzw. Zersetzungstemperatur. Die obere Temperaturgrenze wird durch die jeweilige Anwendung definiert. Bei solarthermischen Kraftwerken wird die geforderte Temperaturobergrenze durch den Wärmeverbraucher (Wärmeübertrager) und die Peripherie (Turbine) festgelegt. Die untere Temperaturgrenze wird durch die Anfahr- und Fülltemperaturen, die gerade bei Störungen, Wartungen und Stillstandzeiten relevant sind, berücksichtigt. Zwar verhindern Begleitheizungen ein Erstarren des Materials, sind aber mit einem wirtschaftlichen Aufwand verbunden. Auch unter diesem Aspekt sind niedrige Schmelztemperaturen und somit niedrige Temperaturuntergrenzen erforderlich. Grundsätzlich korrelieren ein niedriger Schmelzpunkt mit einer geringen thermischen Stabilität und ein hoher Schmelzpunkt mit einer hohen thermischen Stabilität. Können die Temperaturgrenzen nicht eingehalten werden, muss ein Arrangement unter wirtschaftlich sinnvollem Aspekt erfolgen.^[19]

Wärmekapazität

Die Wärmekapazität drückt die Fähigkeit eines Materials aus, thermische Energie zu speichern. Wie viele physikalische Eigenschaften ist auch die Wärmekapazität teils stark von der Temperatur abhängig. Allgemein wird zwischen einer isobaren (konstanter Druck) und isochoren (konstantes Volumen) Wärmekapazität unterschieden. Die folgenden Betrachtungen konzentrieren sich auf die isobare, spezifische Wärmekapazität. Zwar erwärmt sich ein Körper mit hoher spezifischer Wärmekapazität langsamer, kann aber die thermische Energie länger speichern. Gerade bei einer kombinierten Anwendung als Wärmeträger- und Wärmespeichermedium (HTF-TES-Medium) wirken sich hohe spezifische Wärmekapazitäten besonders vorteilhaft aus.^[19]

Fließverhalten

Zur Beurteilung des Fließverhaltens eines Mediums wird die Viskosität herangezogen, die als Maß für die Zähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen gedeutet werden kann. Generell versteht man unter Viskosität die innere Reibung eines Fluids, die durch Scherkräfte zwischen den unterschiedlich schnellen Fluidschichten entsteht. Je niederviskoser ein Material ist, desto dünnflüssiger ist es und zeigt besseres Fließverhalten, als hochviskose (zähe) Materialien. Die Viskosität hängt neben der Temperatur auch vom Umgebungsdruck ab. Eine geringe Viskosität ist erstrebenswert, um eine möglichst niedrige Pumpleistung zu gewähren. Des Weiteren darf der zulässige Viskositätsgrenzwert beim Anfahren nach etwaigen Standzeiten nicht überschritten werden.^[19]

Wärmeleitung

Der Wärmetransport innerhalb eines Mediums wird durch die Wärmeleitfähigkeit ausgedrückt. Ausschlaggebend für die Wärmeleitung ist, neben dem Temperaturgefälle, die kinetische Energie der Atome bzw. Moleküle. Moleküle mit höherer kinetischer Energie übertragen einen Teil dieser Energie durch Kollision auf andere Moleküle. Hohe Wärmeleitfähigkeiten sind wünschenswert, um u.a. die aufgenommene Wärme schnell an den Verbraucher abzuführen. Hohe Wärmeleitfähigkeiten führen aber auch gleichzeitig zu höheren Verlusten der Wärme an die Umgebung, weshalb eine (Vakuum-)Isolierung des Wärmeträgerrohrs bei vielen Anwendungen in Betracht kommt.^[19]

Dampfdruck

Der herrschende Druck einer flüssigen und gasförmigen Phase im Gleichgewicht in geschlossenen Systemen wird als Dampfdruck bezeichnet. Mit steigender Temperatur nimmt

die kinetische Energie eines Moleküls zu. Wenn dieser Energiebetrag größer ist als die Anziehungskräfte der flüssigen Phase, dann geht das Molekül von der flüssigen Phase in die Gasphase über. Die Gasmoleküle üben einen Druck, den Dampfdruck, auf die Phasengrenzfläche aus. Um dieser Druckerhöhung standzuhalten, muss eine druckfeste Anlagenauslegung garantiert werden. Zudem können Mischungen mit hohen Siedetemperaturen, die keinen Dampfdruck entwickeln, den anlagentechnischen sowie wirtschaftlichen Aufwand reduzieren.^[19]

Brennbarkeit

Eine Verbrennung ist eine Redoxreaktion einer brennbaren Substanz mit Sauerstoff, bei der so viel Wärmeenergie frei gesetzt wird, dass es zu einer Feuererscheinung kommt. Die Minimaltemperatur, die dafür notwendig ist, wird als Zündtemperatur bezeichnet. Aus Sicherheitsgründen ist jedoch der Flammpunkt von größerem Interesse. Die notwendige Temperatur zur Bildung eines zündfähigen Dampf-Luft-Gemischs wird als Flammpunkt bezeichnet. Ab dieser Temperatur kann sich der Stoff durch Fremdzündung entzünden und es kann zur Verbrennung kommen. Um dieses Risiko zu minimieren, sollte das Fluid einen möglichst hohen Flammpunkt besitzen.^[19]

2.2.2.2 Physiologische Eigenschaften und Wirtschaftlichkeit

Die physiologischen Eigenschaften haben zwar keinen direkten Einfluss auf die verfahrenstechnische Anforderungen, stellen aber dennoch ein signifikantes Auswahlkriterium dar. Aus der Perspektive der Sicherheit für Mensch und Natur nehmen Umweltverträglichkeit und Toxizität eine entscheidende Rolle ein. Schutzvorschriften sowie Sicherheitsanforderungen sind für einen gewissenhaften Umgang mit Gefahrstoffen notwendig. Zudem muss eine umweltgerechte Aufbereitung und Entsorgung gewährleistet sein.

Letztlich muss sich auch der wirtschaftliche Aspekt mit den Stoffeigenschaften sowie den physiologischen Eigenschaften decken. Bezogen auf den Wärmeträger, stellt in erster Linie der Rohstoffpreis einen wesentlichen Beitrag zu den Gesamtkosten dar. Aber auch verfahrensnotwendige Komponenten (Stahlsorte, Umwälzpumpen etc.) wirken sich deutlich auf die wärmeträgerspezifischen, wirtschaftlichen Ausgaben aus. Zudem müssen die Kosten bei Gefahrgütern sowie für Transport, Anwendung und Entsorgung berücksichtigt werden.

2.3 Nitrate und einige weitere anorganische Verbindungen

In Literaturrecherchen haben sich Nitrate als aussichtsreiche Wärmeträgermedien, insbesondere in solarthermischen Kraftwerken, herauskristallisiert. In ihren Stoffeigenschaften entsprechen Nitratverbindungen dem Anforderungsprofil von Wärmeträgermedien für Parabolrinnen-KW recht gut. Durch die jahrelange Anwendung von nitratbasierten Wärmeträgern konnten ausgiebige anlagen- sowie prozesstechnische Erfahrungen gewonnen werden. Zudem zeichnen sich Nitrate durch die relativ hohe Verfügbarkeit sowie einen geringen Materialpreis aus. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel einige Salze und Salzmischungen näher erläutert, wobei der Fokus auf der Gruppe der Nitrate liegt.

2.3.1 Allgemeines zu Salzschnmelzen

Verbindungen, die sich aus Kationen K^+ und Anionen A^- zusammensetzen, werden als Salze bezeichnet. Die positiven und negativen Ionen liegen nebeneinander vor und ordnen sich im Festkörper zu Ionenkristallen an. Der symmetrische Aufbau dieser Kristalle beruht auf der elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungsenergie der Ionen. Die elektrostatischen Anziehungsenergien E_C (= Coulomb-Energie) zwischen Kation und Anion sind ungerichtet und Verursacher der dichtesten Packung im Kristall. Die Abstoßungsenergie E_A (= Bornsche Abstoßungsenergie) verhindert eine beliebige Annäherung der Ionen. Die Gesamtenergie E_p bei der Bildung einer Ionenbindung ergibt sich somit aus der Summe von elektrostatischer Anziehungsenergie und Abstoßungsenergie:^[34]

$$E_p = E_C + E_A = -k \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (2.1)$$

Dabei sind k und B Konstanten, n ein Exponent der etwa 10 beträgt, e die Elementarladung sowie r der Kation-Anion-Abstand. Die Gesamtenergie nimmt bei dem geringsten, energetisch günstigsten Kation-Anion-Abstand r_0 ein Minimum ein.

Um die Gitterenergie U_G , die als Maß für Stärke der ionischen Bindung gilt, zu charakterisieren, müssen sowohl die Ladungen Z^+ und Z^- , als auch die Anzahl der nächsten Nachbarn

berücksichtigt werden. Die Madelung-Konstante M_K gibt den Einfluss der Gegenionen wieder und hängt ausschließlich vom jeweiligen Strukturtyp ab. Die Gitterenergie ergibt sich somit als:^[34]

$$U_G = -k \cdot N_A \cdot M_K \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (2.2)$$

Für Verbindungen desselben Strukturtyps hängt die Gitterenergie insbesondere von der Ladung der Ionen und dem Kation-Anion-Abstand r_0 ab. Höhere Ladungen und geringere Kation-Anion-Abstände führen zu einer höheren Gitterenergie.

Die meisten Ionenverbindungen besitzen keinen reinen Ionencharakter, sondern oft auch einen kovalenten Anteil, welcher auf die Polarisierung zurück zu führen ist. Ursache der Polarisierung ist die Deformation der Ladungsschwerpunkte. Ab einer gewissen Annäherung werden die Valenzelektronen vom Anion durch die positive Ladung des Kations angezogen, was zur Deformation der Elektronenhülle führt. Dadurch kommt es zwischen den Ionen zur Ausbildung einer gewissen Elektronendichte, die letztlich für den kovalenten Bindungsanteil verantwortlich ist.^[35]

Bei Alkalinitraten ergibt sich die Polarisationskraft P aus dem Quotient vom Ionenpotential $\left(\frac{z}{r}\right)$ und einem Faktor S_{eff} , welcher die Abschirmung der Kernladung des Kations durch die Elektronenschale berücksichtigt und von der Ionisierungsenergie I abhängt.^[36]

$$S_{eff} = \frac{5 \cdot z^{1,27}}{r^{0,5} \cdot I} \quad (2.3)$$

$$P = \left(\frac{z}{r}\right) \cdot \frac{1}{S_{eff}} \quad (2.4)$$

Die Polarisationskraft kann in erster Näherung über die Ionenpotentiale abgeschätzt werden. Bei der Polarisationskraft bzw. bei den Ionenpotentialen lassen sich, ähnlich wie bei der Gitterenergie, zwei Trends beobachten. Sowohl mit kleineren Kationenradien als auch mit höherer Ladung nehmen Polarisationskraft und Ionenpotential zu (Abbildung 2.7).^[36]

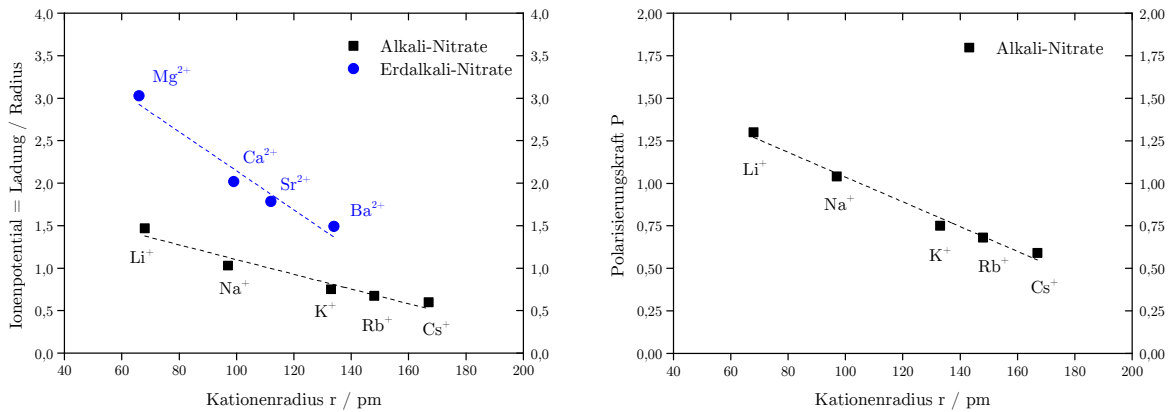


Abbildung 2.7: Ionenpotentiale (links) der Alkali- und Erdalkalitionen sowie Polarisierungskraft (rechts) der Alkalitionen in Abhängigkeit des Kationenradius, nach^[36]

Charakteristisch für Salze sind die hohen Schmelz- und Siedetemperaturen wie auch das spröde und harte Feststoffverhalten, die alle aus den hohen Gitterenergien resultieren. Die Salzschnmelzen besitzen aufgrund der freien Beweglichkeit der Ionen eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Als Nachteil zeigen Salze oft eine hohe Neigung zur Hydratation in Gegenwart von Wasser.

2.3.2 Auswahl geeigneter Salzschnmelzen

Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, stellt der Schmelzbereich des Wärmeträgers eine zentrale Größe dar. Gerade für drucklose Anwendungen definiert der Schmelzbereich die möglichen Arbeitstemperaturen und beeinflusst den Wirkungsgrad sowie die Stromgestehungskosten (LCOE) maßgeblich. Die anvisierten Einsatztemperaturen und somit der Schmelzbereich des Wärmeträgers für die hier betrachteten Anwendungen sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3: Anwendungen unter Berücksichtigung der gewünschten Einsatztemperaturen

Anwendung	Temperaturbereich / °C
Niedrigtemperatur-Anwendungen	60–450
Parabolrinnen-KW	120–550
Solarturm-KW	260–750

Aufgrund der hohen Maximal-Temperaturen kommen vor allem anorganische Verbindungen in Betracht. Abbildung 2.8 gibt einen Überblick über den Schmelzbereich von verschiedenen

anorganischen Verbindungsklassen.^[37] Die Temperaturen beziehen sich auf reine Alkali- und Erdalkaliverbindungen, die im flüssigen Zustand vollständige thermische Beständigkeit aufweisen. Zudem wurden keine hydratisierten Verbindungen berücksichtigt.

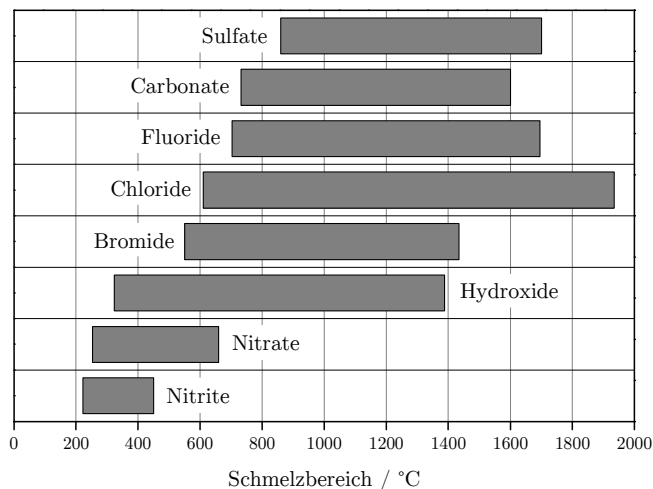


Abbildung 2.8: Schmelzbereich von anorganischen Verbindungen der Alkali- und Erdalkaligruppe

Für Niedrigtemperatur-Anwendungen werden Nitrite und Nitrate favorisiert, da diese die geringsten Schmelzpunkte aufweisen und über den geforderten Temperaturbereich stabil sind. Als Wärmeträgerkomponenten in Parabolrinnen-KW kommen dagegen nur Nitrate in Betracht, da sich Nitrite bei der geforderten Temperaturobergrenze von 550 °C zersetzen. Für Hochtemperaturanwendungen, wie bei einem Solarturm-KW, werden meist Chloride favorisiert, die sich besonders durch einen geringen Rohstoffpreis auszeichnen.

Als Kationen kommen in erster Linie die der Alkali- und Erdalkalimetalle in Frage, da sich diese am besten mit dem Anforderungsprofil decken. Diese Ionen besitzen geringe Ionisierungsenergien und ergeben daher Salze mit einem hohen ionischen Charakter. Beispielsweise zeigen Nitrate mit einem hohen kovalenten Anteil, wie etwa Chrom-, Nickel- oder Kupfernitratre, eine geringe Temperaturstabilität und zersetzen sich in der Regel nahe dem Schmelzpunkt. Ähnlich verhalten sich auch die Nitrate der seltenen Erden, die Zersetzungstemperaturen unterhalb von 250 °C besitzen. Das Zersetzungsverhalten innerhalb einer Verbindungsklasse kann prinzipiell mittels des Quotienten $\left(\frac{r^{0,5}}{Z}\right)$ aus Kationenradius r und Kernladungszahl Z abgeschätzt werden, wobei ein höherer Quotient höhere thermische Stabilität anzeigt.^[34, 38, 39]

2.3.2.1 Nitrate

Das isolierte Nitrat-Anion NO_3^- kann durch drei Resonanzstrukturen (vgl. Abbildung 2.9) beschrieben werden und besitzt eine trigonal-planare Anordnung mit D_{3h} -Symmetrie. Daher kann das Nitrat-Anion nicht als sphärische Kugel, wie bspw. die Halogenide, angenommen werden.^[40]

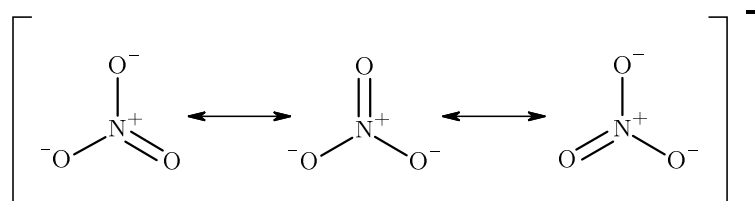


Abbildung 2.9: Resonanzstrukturen des Nitrat-Anions

Die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs führt zu einer Wechselwirkung mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs unter Bildung von σ -Bindungen. Die π -Bindung entsteht durch die Überlagerung der p_z -Orbitale der Sauerstoff-Atome sowie des p_z -Orbitals des Stickstoffs-Atoms. Der NO-Abstand des Nitrat-Ions beträgt $1,22 \text{ \AA}$ und liegt zwischen einer Einfachen- ($1,36 \text{ \AA}$) und einer Doppelbindung ($1,16 \text{ \AA}$). Der Bindungswinkel ONO beträgt 120° und führt zum symmetrischen Aufbau. Das Nitrat-Ion nimmt ein Volumen von $24,8 \text{ \AA}^3$ ein, welches etwa dem des Chlorid-Ions entspricht. Die geringere Packungsdichte der Nitrate ist vor allem auf geringe sphärische Anziehungs- und Abstoßungskräfte zurückzuführen. Obwohl die Nitrate in der Schmelze keine Fernordnung der Kationen und Anionen zeigen, kann es dennoch zu einer gitterähnlichen Nahordnung von Kation und Anion kommen. Diese Auffassung deckt sich mit der Tatsache, dass Nitrate im festen wie auch im flüssigen Zustand annähernd den gleichgroßen Raum beanspruchen. Die Kristallsysteme, Punktgruppen sowie Raumgruppen der Alkalinitrate befinden sich im Anhang.^[40-43]

2.3.2.2 Nitrite

Das isolierte Nitrit-Ion NO_2^- verfügt über zwei mesomere Grenzstrukturen (vgl. Abbildung 2.10). Die NO Bindungslänge beträgt $1,23 \text{ \AA}$ und ist vergleichbar mit der NO-Bindung bei den Nitraten. Das Nitrit-Ion zeigt eine gewinkelte Struktur mit einem ONO Bindungswinkel von etwa 115° bei einer C_{2v} -Symmetrie.^[44-46]

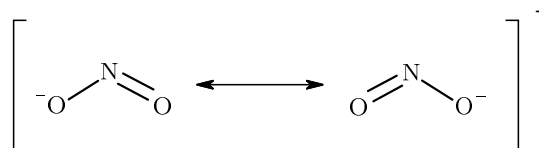
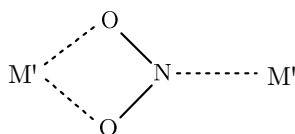


Abbildung 2.10: Resonanzstrukturen des Nitrit-Anions

Im festen Zustand bilden Alkalinitrite ($M'-NO_2$) ein raumzentriertes, orthorhombisches Kristallgitter, was in Abbildung 2.11 angedeutet ist. Diese Anordnung stellt den energetisch günstigsten Zustand mit den geringsten Bindungsenergien dar.^[46, 47]

Abbildung 2.11: Schematische Veranschaulichung der Kristallstrukturen von Alkalinitriten ($M' = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)

Die physikalischen Kennwerte der Nitrite sind vergleichbar mit denen der Nitraten. Nitrite besitzen niedrigere Schmelzpunkte als die entsprechenden Nitraten, zeigen aber auch eine deutlich geringere thermische Stabilität, weshalb die Gebrauchstemperaturen je nach Kation limitiert sind. Zudem sind Nitrite toxisch, wodurch deren Einsatz bestimmte Sicherheitsvorkehrungen erfordert. Darüber hinaus muss eine umweltgerechte Entsorgung und Aufbereitung sichergestellt werden.

2.3.2.3 Chloride

Halogenid-Ionen können als sphärische Ionen betrachtet werden. Die Bindungskräfte sind ungerichtet und ermöglichen höhere Packungsdichten als bei mehratomigen Anionen. Aufgrund der geringen Polarisierbarkeit der Anionen weisen Alkalihalogenide kaum kovalente Bindungsanteile auf, weshalb die Kristallstrukturen im Vergleich zu den Nitraten einen deutlich höheren ionischen Charakter besitzen. Dabei hängen die Kristallstrukturen wesentlich vom Radienquotienten ($\frac{r_K}{r_A}$) ab. Bedingt durch das hohe Ionisierungspotential der Kationen und die hohe Elektronegativität der Anionen entstehen Verbindungen mit sehr hohen Gitterenergien, was letztlich zu den hohen Schmelz- und Siedetemperaturen der Alkalihalogenide führt (Tabelle 2.4).^[48-50]

Tabelle 2.4: Gitterenergien der Alkalichloride, nach^[51]

Alkalichloride	Gitterenergie U_G / kJmol^{-1}
LiCl	841
NaCl	774
KCl	703
RbCl	678
CsCl	644

Das Chlorid-Ion hat einen Ionenradius von $1,81 \text{ \AA}$, bei einer einfachen negativen Ladung. Bis auf Cäsiumchlorid besitzen die Alkalichloride eine kubisch-flächenzentrierte NaCl-Gitterstruktur mit der Koordinationszahl 6/6. Cäsiumchlorid hat hingegen die kubisch-raumzentrierte CsCl-Gitterstruktur mit der Koordinationszahl 8/8.^[49]

Chloride sind für Anwendungen bei Temperaturen über $600 \text{ }^\circ\text{C}$ besonders geeignet, da hier Nitrite und Nitrate aufgrund der geringeren thermischen Stabilität nicht eingesetzt werden können. Im Vergleich zu Nitriten stellen die Alkalichloride keine größere Gefahr für Lebewesen und Umwelt dar. Zudem sind Chloride aufgrund der hohen Verfügbarkeit relativ preiswert und in großen Tonnagen erhältlich. Einzig die Korrosionsneigung muss beim Anlagendesgin berücksichtigt werden.

2.3.2.4 Phosphate und Sulfate

Sowohl das Phosphat-Ion PO_4^{3-} als auch das Sulfat-Ion SO_4^{2-} besitzen eine tetraedrische Struktur mit einer T_d -Symmetrie (vgl. Abbildung 2.12). Für das Phosphat-Ion lassen sich vier und für das isolierte Sulfat-Ion sechs mesomere Grenzstrukturen aufschreiben. Der Ionenradius des Phosphat-Anions beträgt $3,12 \text{ \AA}$ und ist größer als der Radius des Sulfat-Ions mit $2,88 \text{ \AA}$, was letztlich zur geringeren Bindungsenergie des Phosphat-Ions führt. Im Gegensatz zu den Nitraten, zeigen beide Ionen im Kristallgitter keine freie Drehbarkeit, wofür sterische Gründe entscheidend sind.^[52-54]

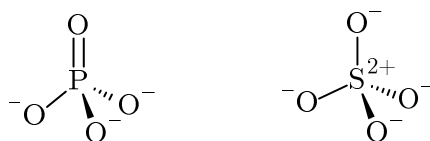


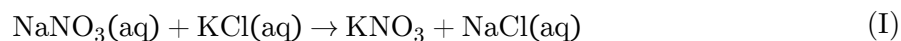
Abbildung 2.12: Tetraedrische Struktur des Phosphat- (links) und Sulfat-Ions (rechts)

Für Lithiumsulfat wird eine thermische Umwandlung (590 °C) vom monoklinen ins kubische Kristallsystem beobachtet. Alle anderen Alkalisulfate besitzen bei Raumtemperatur ein orthorhombisches Kristallsystem, das bei höheren Temperaturen in ein hexagonales Kristallsystem umgewandelt wird.^[55] Die Alkaliphosphate liegen bei Raumtemperatur in der orthorhombischen Struktur vor, wobei bei höherer Temperatur der Wechsel in eine kubische Kristallstruktur erfolgt.^[56]

Sowohl Phosphat- als auch Sulfatverbindungen haben hohe Schmelz- und Siedetemperaturen und sind daher als reine Komponenten für Niedrigtemperatur-Anwendungen ungeeignet. Diese Anionen zeichnen sich u.a. durch einen geringen Rohstoffpreis aus und sind zudem ökologisch unbedenklich.

2.3.3 Darstellung von Nitraten

Durch die Entwicklung des Schwarzpulvers im 14. Jahrhundert stieg die Nachfrage nach Kaliumnitrat KNO_3 , das auch als Salpeter (lat.: *sal petrae*, „Salz des Steins“) bezeichnet wird. Neben Holzkohle (15%) und Schwefel (10%) ist Kaliumnitrat (75%) der wesentliche Hauptbestandteil des Schwarzpulvers. In Europa wurde Kaliumnitrat zunächst vorwiegend aus Indien importiert (großflächige Lagerstätten von Kaliumnitrat befinden sich in China, Indien sowie Chile), bevor es in sog. Salpetergärten oder künstlichen Salpetergruben angebaut wurde. Bei der Salpeterherstellung wurden Haufen aus kalkhaltigem Boden (der meist Kaliumcarbonat enthielt) mit tierischen und pflanzlichen Abfällen beschichtet und in regelmäßigen Abständen mit Urin, welcher als Stickstofflieferant diente, begossen. Durch die bakterielle Nitrifikation (Oxidation von Ammoniak zu Nitrat) entstand nach längerer Zeit Kaliumnitrat. In der Atacama-Wüste in Chile wurde um 1830 riesige Vorkommen von Natriumnitrat NaNO_3 entdeckt, daher auch der Trivialname Chilesalpeter. Mit der Zeit wurden kleinere Lagerstätten in Ägypten, Kleinasien, Kalifornien sowie Kolumbien ausfindig gemacht. Kaliumnitrat wurde nach der Entdeckung großer NaNO_3 -Vorkommen durch das Konversionsverfahren hergestellt. Hierbei findet durch die Einwirkung von wässrigem Natriumnitrat auf wässrigem Kaliumchlorid eine Umwandlung in Kaliumnitrat und wässrigem Natriumchlorid statt.^[34, 57, 58]



Mit der Entwicklung von mineralischen Düngemitteln Mitte des 19. Jahrhunderts stieg auch die Nachfrage nach Natriumnitrat in Europa. Durch das Haber-Bosch-Verfahren konnte man

ab Anfang des 20. Jahrhunderts großtechnische Mengen an Ammoniak herstellen, das als Ausgangsverbindung für Düngemittel und Sprengstoff diente. Die natürlichen Vorkommen von Natrium- und Kaliumnitrat verloren daraufhin etwas an Bedeutung, was gerade für Chile ein wirtschaftliches Problem darstellte. Nitrate finden gegenwärtig eine breite Verwendung und werden u.a. als Dünge- sowie Konservierungsmittel eingesetzt. Zudem kommen Nitrate in der Pyrotechnik und als Wärmebehandlungs- und Wärmeübertragungsmedien zum Einsatz.^[34, 57, 58]

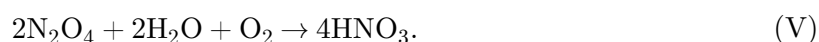
Heutzutage erfolgt die großtechnische Darstellung von Alkali- und Erdalkalinitraten durch die Umsetzung der äquivalenten Carbonate mit Salpetersäure HNO_3 . Die Gewinnung von Salpetersäure erfolgt üblicherweise über das Ostwald-Verfahren². Dabei wird im ersten Schritt Ammoniak (aus dem Haber-Bosch-Verfahren) mit überschüssiger Luft in Gegenwart eines Platin- oder Platin-Rhodium-Netzkatalysators bei Temperaturen von 600–700 °C katalytisch verbrannt. Die Berührungszeit des Ammoniak-Luft-Gemisches mit dem Katalysator ist sehr kurz (etwa eine tausendstel Sekunde), damit das Stickoxid NO nicht in N_2 und O_2 zerfällt:^[34]



Während der Abkühlung bei Temperaturen unter 50 °C verbindet sich das erzeugte Stickoxid mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid NO_2 . Bei noch tieferen Temperaturen entsteht aus NO_2 durch Dimerisierung Distickstofftetraoxid N_2O_4 .^[34]

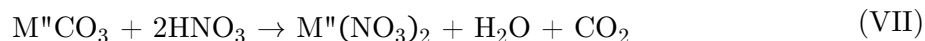
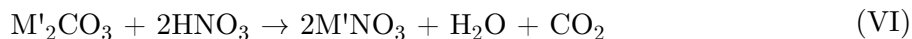


Im letzten Schritt wird N_2O_4 in Rieseltürmen durch Zufuhr von Wasser und in Anwesenheit von reinem Sauerstoff unter Druck von etwa 50 bar, in hochkonzentrierte Salpetersäure überführt:^[34]

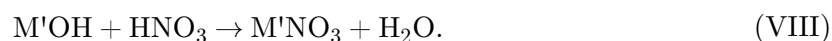


² 1908 durch Wilhelm Ostwald begründet: eine katalytische Verbrennung von Ammoniak mit anschließender Oxidation zu HNO_3 .

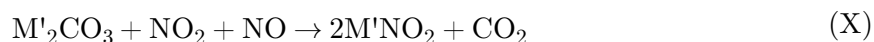
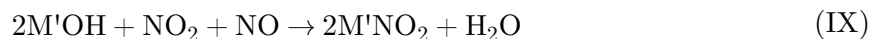
Durch Umsetzung der Alkali- und Erdalkalicarbonate (M'_2CO_3 mit $M' = Li, Na, K, Cs$; $M''CO_3$ mit $M'' = Ca, Sr, Ba$) mit HNO_3 lassen sich die entsprechenden Nitrate großtechnisch und mit hoher Reinheit herstellen.^[34]



Eine weitere, etablierte Möglichkeit zur Gewinnung von Alkalinitraten ist die Umsetzung von Alkalihydroxiden ($M'OH$; $M' = Li, Na, K, Cs$) mit HNO_3 .^[35, 59]



Auch Nitrite werden heute großtechnisch dargestellt. Dabei werden die Nitrite durch Einwirken eines äquimolekularen Gemisches aus NO und NO_2 auf Hydroxide oder Carbonate dargestellt.^[34, 35]



Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Nitriten der Alkali- und Erdalkali-Elemente besteht durch das Erhitzen von Nitraten in Gegenwart von schwachen Oxidationsmitteln, wie Blei oder Eisen. Dieser Ansatz wird aber meist nur im Labor verfolgt.^[34, 35]



2.3.4 Eigenschaften einiger ausgewählter Nitratverbindungen

Aus den vorherigen Unterkapiteln geht hervor, dass Nitratverbindungen für die hier diskutierten Solarthermie-Anwendungen gut geeignet sind. Aus diesem Grund werden die wichtigsten Kennwerte einiger ausgewählter Nitrate im Folgenden ausführlicher dargestellt.

2.3.4.1 Schmelzpunkt

Um eine Verbindung vom festen in den flüssigen Zustand zu überführen, wird eine definierte Schmelzenthalpie $\Delta_{fus}H$ (engl.: *Heat of Fusion*) benötigt. Diese Enthalpie korreliert mit der Gitterenergie und hängt insbesondere von den Ladungen und den Radien der Kationen ab. Während des gesamten Schmelzvorganges bleibt die Temperatur T_m (= Schmelztemperatur) konstant. Die Schmelztemperatur bzw. der Schmelzpunkt einer ionischen Verbindung kann durch den Quotienten von Schmelzenthalpie und Schmelzentropie $\Delta_{fus}S$ (engl.: *Entropy of Fusion*) ausgedrückt werden (vgl. Gleichung 2.5).^[50, 60]

$$T_m = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}S} = \frac{\Delta_{fus}h_m}{\Delta_{fus}s_m} \quad (2.5)$$

Die Ionen sind bestrebt, im Kristall eine hohe Packungsdichte mit möglichst großen Koordinationszahlen zu erreichen. Zwar besitzen die Ionen in der Schmelze eine quasi-kristalline Nahordnung, benötigen aber aufgrund der geringeren Bindungsenergien mehr Raum, was letztlich zur Volumenzunahme führt. Diese Volumenzunahme wirkt sich direkt auf einen Anstieg der Entropie aus. Daneben wird die Schmelzentropie durch die Gitterenergie sowie kovalente Bindungsanteile beeinflusst. Die Schmelzentropien der Nitrate sind vergleichbar mit denen anderer anorganischer Salze, wie von Chloriden, Phosphaten oder Sulfaten. Für den relativ geringen Schmelzpunkt der Nitrate sind vor allem die niedrigen Schmelzenthalpien verantwortlich. In der Tabelle 2.5 sind die Schmelzenthalpien sowie die Schmelzentropien der Alkalinitrate zusammengestellt.^[50, 60]

Tabelle 2.5: Schmelzenthalpien und Schmelzentropien der Alkalinitrate, nach^[38]

Nitrat	Schmelzenthalpie		Schmelzentropie	
	$\Delta_{fus}h_m / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_{fus}h / \text{Jg}^{-1}$	$\Delta_{fus}s_m / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_{fus}s / \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$
LiNO ₃	26,7	387,3	50,8	$73,7 \cdot 10^{-2}$
NaNO ₃	15,5	182,4	26,8	$31,5 \cdot 10^{-2}$
KNO ₃	9,62	95,0	15,8	$15,6 \cdot 10^{-2}$
RbNO ₃	4,64	31,2	7,96	$5,4 \cdot 10^{-2}$
CsNO ₃	14,1	70,8	20,8	$10,7 \cdot 10^{-2}$

Reines Rubidiumnitrat stellt eine Ausnahme dar, da es sich oberhalb des Schmelzpunkts zersetzt.^[38] Die verbleibenden Alkalinitrate zeigen eine lineare Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Kationenradius (vgl. Abbildung 2.13).

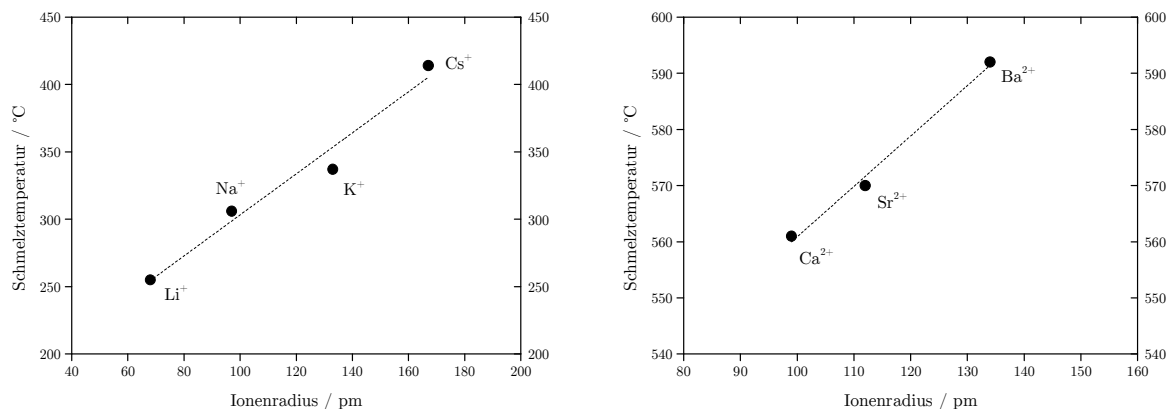


Abbildung 2.13: Schmelztemperaturen der Nitratverbindungen von Alkalimetallen (links) und Erdalkalimetallen (rechts) in Abhängigkeit der Ionenradien

Die Beziehung zwischen Kationenradius und Schmelztemperatur bei den Halogeniden verläuft dagegen entgegengesetzt (vgl. Abbildung 2.14). Der Radienquotient $\left(\frac{r_K}{r_A}\right)$ drückt das Verhältnis von Kationenradius r_K zu Anionenradius r_A aus und beeinflusst maßgeblich die Gitterenergie. Mit abnehmendem Kationenradius steigt die elektrostatische Anziehungskraft innerhalb der Halogenide bei gleicher Kristallstruktur. Die höheren elektrostatischen Anziehungskräfte führen zu höheren Gitterenergien und somit zu höheren Schmelztemperaturen. Lithium stellt bei dieser Betrachtung eine Ausnahme dar. Das Lithium-Kation ist verhältnismäßig klein und enthält nur zwei Elektronen, die sich relativ nahe am Kern aufhalten. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen den Anionen, die untereinander hohe Abstoßungskräfte verursachen und den Anziehungskräften deutlich entgegenwirken.^[61]

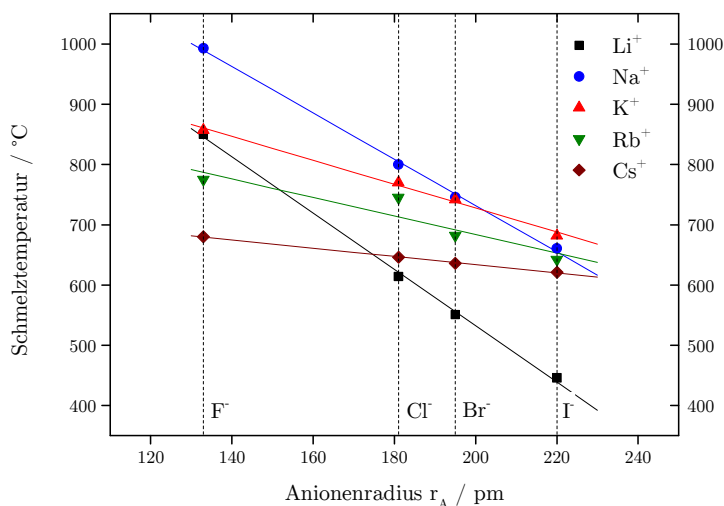


Abbildung 2.14: Abhängigkeiten der Ionenradien vom Schmelzpunkt bei den Alkalihalogeniden, nach^[61]

Schmelztemperatur, Liquidustemperatur und Solidustemperatur

Die Temperatur, bei der eine Komponente oder Mischung vollständig von dem festen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht, wird als Schmelztemperatur bezeichnet. Unterhalb bzw. oberhalb der Schmelztemperatur liegt ausschließlich Feststoff bzw. Flüssigkeit vor. Mischungen haben jedoch oft keine definierte Schmelztemperatur, sondern einen breiten Schmelzbereich. In diesem Fall schmelzen nicht alle Anteile der festen Phase bei derselben Temperatur, sondern nur eine bestimmte Menge bzw. Komponente. Die verbleibenden Feststoffanteile gehen erst bei höherer Temperatur vom festen in den flüssigen Aggregatzustand über. Dieser Bereich, bestehend aus fester und flüssiger Phase, wird als Zweiphasengebiet bezeichnet. Die Abgrenzung des Zweiphasengebietes erfolgt durch die Solidus- und Liquiduslinie (vgl. Abbildung 2.15). Unterhalb der Solidustemperatur T_S besteht die Mischung ausschließlich aus Feststoffanteilen, weshalb T_S häufig auch als untere Schmelztemperatur bezeichnet wird. Analog wird die Liquidustemperatur T_L als obere Schmelztemperatur beschrieben, da oberhalb T_L nur flüssige Phase vorliegt. Das Eutektikum ist durch einen vollständigen „fest-flüssig“-Übergang charakterisiert, weshalb die eutektische Temperatur T_E als Schmelztemperatur betrachtet werden kann. Nahe dem Eutektikum entspricht die Solidustemperatur der eutektischen Temperatur.

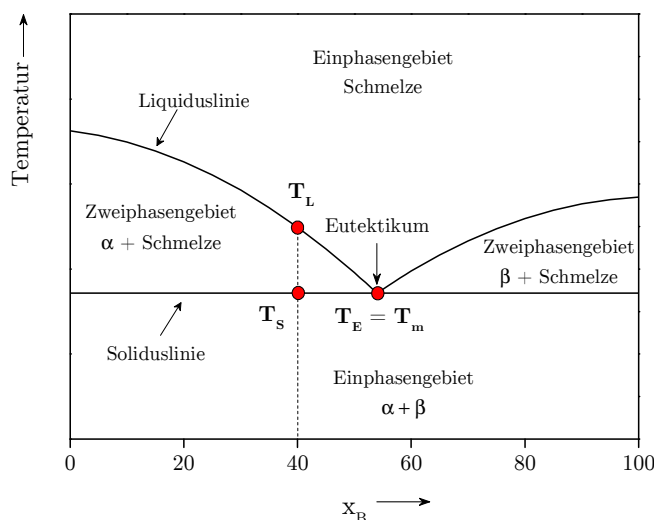


Abbildung 2.15: Schmelzdiagramm einer eutektischen Mischung

Schmelztemperaturen von Nitratmischungen

Das binäre System Natriumnitrat-Kaliumnitrat Na-K/ NO_3 ist in der Literatur hinlänglich bekannt und wurde in vielen Studien charakterisiert. Die eutektische Zusammensetzung liegt bei ca. 50 Mol-% NaNO_3 und besitzt einen Schmelzpunkt von 223 °C. Das unter dem Handelsnamen bekannte Hitec[®] Solar Salt von Coastal Chemical Co. ist eine binäre Na-K/ NO_3 -Mischung mit 64 Mol-% NaNO_3 . Diese Salzmischung ist in großen Tonnagen erhältlich und wird als Speichermaterial in solarthermischen Kraftwerken eingesetzt.^[10] Eine

eutektische Mischung aus Natriumnitrat-Kaliumnitrat-Calciumnitrat Na-K-Ca/NO₃ wird ebenfalls von Coastal Chemical Co. unter dem Namen Hitec[®] XL vertrieben. Die Tabelle 2.6 gibt einen Überblick der Schmelztemperaturen von nitratbasierten Systemen. Besondere Beachtung verdient das quinäre System von *Raade et al.* mit einer Schmelztemperatur von 65 °C.^[62]

Tabelle 2.6: Schmelztemperaturen von Nitrat-Systemen, Angaben in Mol-%

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	T _m / °C	Quelle
	64	36			238	[63]
	50	50			223	[63]
35	18	47			131	[64]
47	17		36		130	[65]
40	43			17	170	[66]
37		36	27		115	[65]
31		58		11	117	[67]
	38	33	29		140	[68]
	21	54		25	133	[63]
28	14	33	25		100	[65]
27	16	47		10	100	[63]
15	10	30	30	15	65	[62]

Schmelztemperaturen von einigen weiteren Salzschnmelzen

Das eutektische System Natriumnitrit-Natriumnitrat-Kaliumnitrat Na-K//NO₂-NO₃ ist seit über 70 Jahren als Wärmeträgermedium in der Industrie etabliert (Handelsnamen Hitec[®] Heat Transfer Salt („HTS“) von Coastal Chemical Co. oder Durferit ASD[™] von Durferit GmbH). Der Schmelzpunkt dieser Salzmischung beträgt 142 °C. In Tabelle 2.7 sind die Schmelztemperaturen von weiteren Mischungen dargestellt. Insbesondere *Raade* und *Padowitz* haben in ihrer Patenschrift von 2012 eine Vielzahl von Mischungen charakterisiert. Aus diesem Patent geht u.a. ein System aus Li-Na-K-Ca/NO₂-NO₃-Cl mit einer Schmelztemperatur von 53 °C hervor, das den niedrigsten Schmelzpunkt aller in der Literatur bekannten Salzschnmelzen aufweist.^[69]

Tabelle 2.7: Schmelztemperaturen von differenten Salzschnelzen

Li ⁺	Kation / Mol-%				Anion / Mol-%			T _m °C	Quelle
	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻		
	47	53			40	60		142	[70]
17,5	32	50,5			17,8	82,8		99	[71]
30	20	50			64	36		75	[72]
33	18	48			44	56		75	[70]
24	22	33	21		55	45		72	[69]
24	11	53		13	79	21		61	[69]
26	15	48		12	74	24	2	53	[69]

2.3.4.2 Thermische Stabilität

Die Zersetzung von Alkali- und Erdalkalinitraten erfolgt in zwei Schritten, die unabhängig voneinander betrachtet werden können. Als erster Schritt findet die Reduktion von Nitrat zu Nitrit unter Freisetzung von Sauerstoff statt (vgl. Reaktion XII). Für einen bestimmten Temperaturbereich stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Nitrat, Nitrit und Sauerstoff ein. Der zweite Schritt beinhaltet die Zersetzung der Nitritverbindung zu Oxiden, Peroxiden, bzw. Superoxiden (vgl. Reaktion XIII und XIV). Dieser Zersetzungsmechanismus ist stark vom jeweiligen Kation abhängig.^[38, 73, 74]

Zersetzungsmechanismen von Alkalinitraten

Die Zersetzung der Alkalinitrate geht in der Regel sehr langsam vonstatten und erstreckt sich über einen breiten Temperaturbereich. Die Reduktion von Nitrat zu Nitrit unter der Bildung von Sauerstoff ist in diesem Temperaturbereich reversibel.^[73, 74]



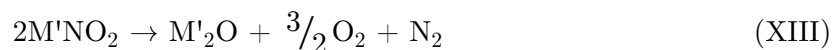
Für jede Temperatur stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der unabhängig vom Partialdruck des Sauerstoffes p_{O_2} ist. Aus der Gleichgewichtsreaktion folgt, dass mit steigenden p_{O_2} -Anteil die Nitrit-Konzentration abnimmt. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu:^[74]

$$K_{\text{el}} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]} (p_{\text{O}_2})^{-0,5} \quad (2.6)$$

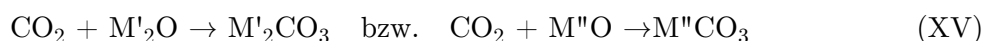
Die Gleichgewichtskonstante ist direkt proportional zu $(p_{\text{O}_2})^{-0,5}$.

Unter Ausschluss von Wasser und Kohlendioxid finden keine weiteren Reaktionen, insbesondere die Bildung von oxidischen Verbindungen, statt.^[73, 74]

Bei höherer Temperatur findet eine irreversible Zersetzung von Nitrit zu Oxiden, Peroxiden und Superoxiden statt. Diese Oxide fallen als Feststoffe aus und können als nicht-lösliche Verbindungen die Ventile und Rohre der Anlage verstopfen und die Korrosionsbeständigkeit einschränken. Als Nebenprodukte entstehen gasförmige, toxische Stickoxide, weshalb die thermische Stabilität einen entscheidenden Faktor bei der Betriebssicherheit darstellt.^[38, 73, 74]



Auch das Kohlendioxid CO_2 in der Atmosphäre beeinträchtigt das thermische Verhalten von Nitraten. Kohlendioxid kann mit oxidischen Zersetzungsprodukten unter der Bildung von Carbonaten (CO_3^{2-}) reagieren:^[73]



Die thermische Stabilität von Nitratverbindungen wird durch die Zersetzung von Nitrit zu den entsprechenden Oxiden begrenzt und wird wesentlich von der Bindungsstärke und der Bindungsordnung der NO-Bindung beeinflusst. Die Bindungsordnung hängt nach *Yuvaraj et al.* von zwei Faktoren ab. Zum einen nimmt die Bindungsordnung aufgrund der Polarisierung der Elektronenwolken des Nitrat-Ions durch eine höhere Ladungsdichte des Kations ab. Zum anderen führen die leeren d-Orbitale der Kationen zu einer Rückbindung, was ausschließlich bei den Übergangsmetallen stattfindet und bei Alkali- und Erdalkalinitrate eine untergeordnete Rolle spielt.^[75] Daneben haben *Lazarini et al.*, *Bradshaw et al.* sowie *Stern* die thermische Stabilität auf die Polarisierungskraft des Kations zurückgeführt und folgende Stabilitätsreihe bestimmt:^[38, 76–78]



In der Abbildung 2.16 sind thermogravimetrische Messungen der reinen Alkalinitrate unter Stickstoff-Atmosphäre zusammengefasst. Diese Ergebnisse decken sich relativ gut mit der

erwähnten Stabilitätsreihe, wobei KNO_3 eine geringfügig höhere thermische Stabilität aufweist als CsNO_3 .

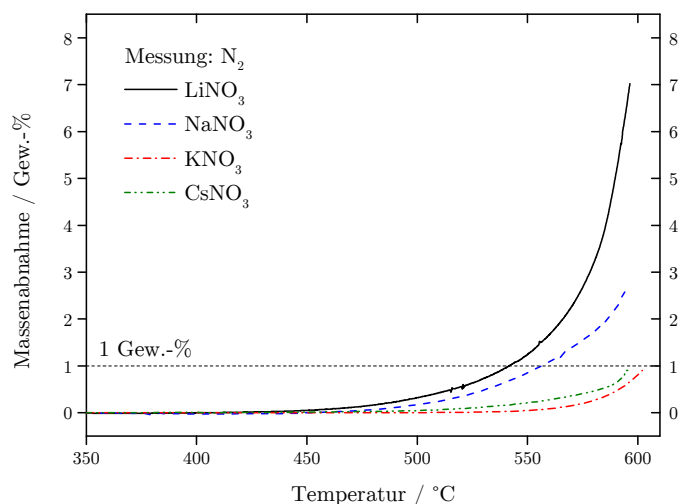
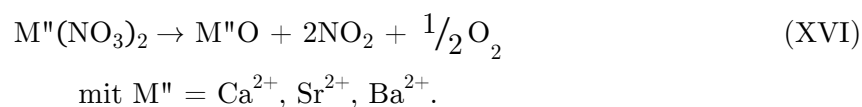


Abbildung 2.16: Thermogravimetrische Analyse der Alkalinitrate, gemessen unter N_2 bei einer Heizrate von 10 Kmin^{-1}

Zersetzungsmechanismen von Erdalkalinitraten

Die Erdalkalinitrate weisen im Vergleich zu den Alkalinitraten ein unterschiedliches Zersetzungsverhalten auf. Das Nitrit der Erdalkali-Verbindungen ist nicht sonderlich stabil, weshalb ein Nitrat-Nitrit-Gleichgewicht nur für ein sehr enges Temperaturfenster vorliegt und es schneller zur irreversiblen Umsetzung zu den entsprechenden Oxiden kommt. Die Erdalkalinitrite besitzen eine geringere thermische Stabilität als die Alkalinitrite. Die dominierende Reaktion ist die Zersetzung vom Nitrat zu Oxid, Stickoxid und Sauerstoff:^[76, 79–81]



Die thermogravimetrische Analyse von Calciumnitrat-Tetrahydrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist in der Abbildung 2.17 dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf werden die einzelnen Hydrat-Stufen ersichtlich. Das reine Calciumnitrat liegt ab einer Temperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ und nach einer Massenabnahme von $30,5 \text{ Gew.-%}$ (= Anteil von Kristallwasser) vor.^[79–81]

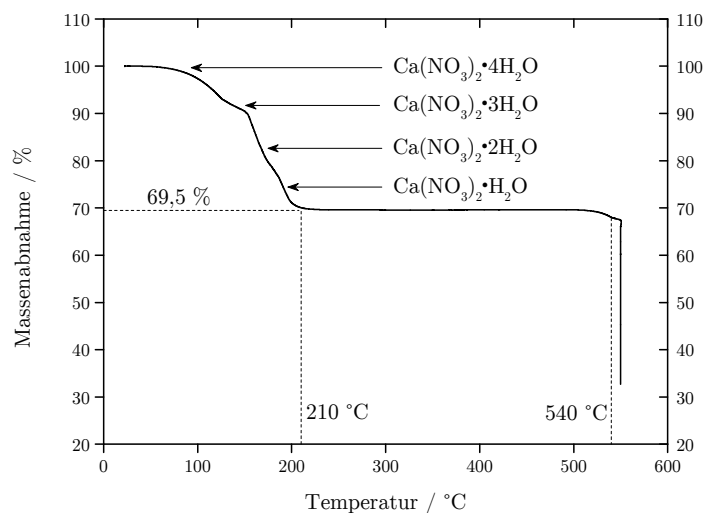


Abbildung 2.17: Thermogravimetrische Analyse von Calciumnitrat-Tetrahydrat unter N_2 -Atmosphäre

In der Literatur (speziell der Solarthermie-Community) herrscht keine Einigkeit über den Begriff der thermischen Stabilität, insbesondere bei der Definition der Zersetzungstemperaturen. Beispielsweise findet man für Kaliumnitrat Zersetzungstemperaturen zwischen 450 und 650 °C.^[38, 75, 82, 83] Heizraten, Atmosphäre (Luft oder N_2) und Messapparatur beeinflussen die Messergebnisse zum Teil erheblich. Als Zersetzungstemperatur wird in dieser Arbeit die Temperatur $T_{1-Gew.-\%}$ definiert, bei der die Masse der Probe um 1 Gew.-% abnimmt. Dieses Kriterium soll gewährleisten, dass beim Material keine signifikanten, irreversiblen Zersetzungsprozesse (Nitrit zu Oxid) einsetzen.

Thermische Stabilität von Salzschnmelzen

Bei nitratbasierten Mischungen richtet sich die thermische Stabilität nach der Komponente mit der geringsten Stabilität. Daher sind Verbindungen, die Lithium oder Calcium enthalten, weniger stabil als Mischungen, die ausschließlich Natrium und Kalium enthalten (vgl. Tabelle 2.8).^[84]

Tabelle 2.8: Stabilitätsgrenzen einiger Nitrat- und Nitrit-Nitratmischungen

Mischung	Stabilitätsgrenze / °C
Na-K/ NO_3	600 ^[74, 77] , 630 ^[85]
Li-Na-K/ NO_3	435 ^[86] , 540 ^[87] , 550 ^[77]
Li-Na-Ca/ NO_3	451 ^[88]
Na-K-Ca/ NO_3	460 ^[77] , 500 ^[87] , 625 ^[83]
Na-K/ NO_2-NO_3	450 ^[77] , > 600 ^[88]
Li-Na-K/ NO_2-NO_3	450 ^[72]

2.3.4.3 Spezifische Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C eines Körpers ist die Fähigkeit, thermische Energie zu speichern. Je nachdem, ob einem System Wärme zu- oder abgeführt wird, kommt es zu einer Temperaturzunahme bzw. -abnahme. Die Wärmekapazität stellt einen Proportionalitätsfaktor zwischen der Änderung der thermischen Energie ΔQ und der Temperaturänderung ΔT dar. Man unterscheidet prinzipiell zwischen der isobaren C_p und der isochoren C_v Wärmekapazität. In dieser Arbeit wird ausschließlich die isobare Wärmekapazität betrachtet. Die isobare, spezifische Wärmekapazität c_p ist durch die Wärmekapazität bezogen auf die Masse definiert, die isobare, molare Wärmekapazität $c_{p,m}$ bezieht die auf die Stoffmenge. Die spezifische Wärmekapazität ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig.

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} = \frac{c_{p,m}}{M} \quad (2.7)$$

Für die reinen Alkalinitrate sind die spezifischen Wärmekapazitäten in der Schmelze hinlänglich bekannt und in Abbildung 2.18 dargestellt. Die spezifischen Wärmekapazitäten zeigen keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit in der Schmelze.

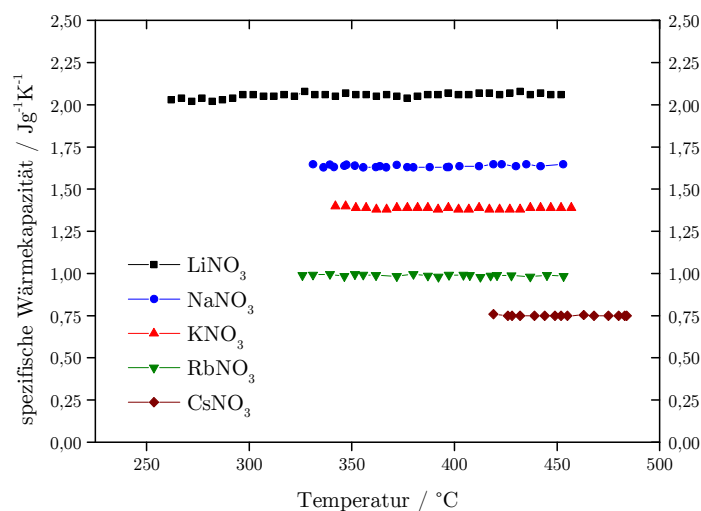


Abbildung 2.18: Spezifische Wärmekapazitäten der Alkalinitrate in Abhängigkeit von der Temperatur, nach^[89]

In Tabelle 2.9 sind die molaren und spezifischen Wärmekapazitäten der Alkalinitrate bei einer Temperatur von 425 °C nach^[89] zusammengefasst. Die molaren Wärmekapazitäten von LiNO₃, NaNO₃ und KNO₃ liegen allesamt in der Größenordnung um die 140 Jmol⁻¹K⁻¹. Die höheren molaren Wärmekapazitäten von RbNO₃ und CsNO₃ sind in erster Linie auf eine höhere Nahordnung in der Schmelze zurückzuführen.^[60]

Tabelle 2.9: Molare und spezifische Wärmekapazitäten der Alkalinitrate, nach^[89]

Nitrat	molare Wärmekapazität	spezifische Wärmekapazität
	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$
LiNO_3	142	2,06
NaNO_3	140	1,64
KNO_3	140	1,38
RbNO_3	146	0,99
CsNO_3	146	0,75

Die molare Wärmekapazität ist mit der spezifischen Wärmekapazität über die molare Masse verknüpft (vgl. Gleichung 2.7). Trägt man die spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Alkalinitrate in Abhängigkeit von den Ionenradien bei einer konstanten Temperatur auf, so lässt sich ein Trend erkennen (vgl. Abbildung 2.19). Mit zunehmendem Ionenradius nimmt die spezifische Wärmekapazität der Alkalinitrate ab.

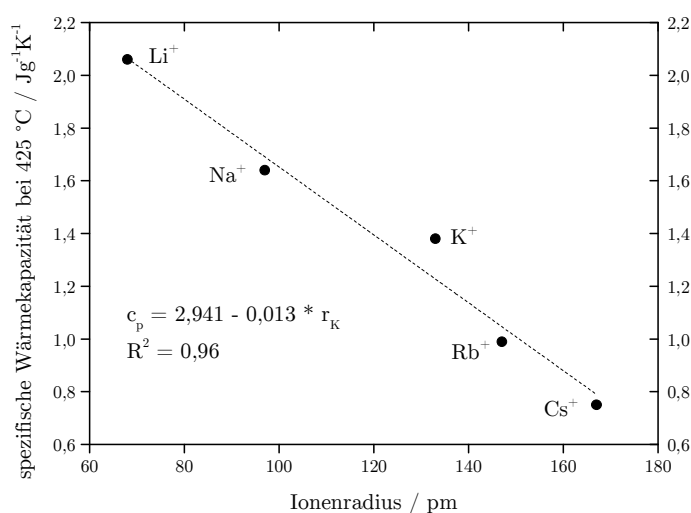


Abbildung 2.19: Spezifische Wärmekapazitäten der Alkalinitrate in Abhängigkeit von den Ionenradien bei 425 °C

Spezifische Wärmekapazitäten von Salzschnmelzen

Bei der Betrachtung der spezifischen Wärmekapazitäten von anorganische Mischungen kann die Regel nach *Neumann* und *Kopp* angewendet werden.^[90, 91] Bei dieser Regel setzt sich die spezifische Wärmekapazität einer Mischung additiv aus den einzelnen spezifischen Wärmekapazitäten zusammen. Die Wärmekapazitäten von unbekanntem Salzmischungen können somit in erster Näherung bestimmt werden.

$$c_P = \frac{\sum c_{P,i} \cdot m_i}{\sum m_i} \quad (2.8)$$

$$c_{P, \text{ molar}} = \frac{\sum c_{P, m, i} \cdot n_i}{\sum n_i} \quad (2.9)$$

In Tabelle 2.10 sind die spezifischen Wärmekapazitäten einiger ausgewählter Systeme bei 300 °C dargestellt. Die spezifischen Wärmekapazitäten dieser Nitrat- bzw. Nitrat-Nitrit-Systeme liegen zwischen 1,4-1,6 Jg⁻¹K⁻¹. Die ermittelten spezifischen Wärmekapazitäten nach *Neumann* und *Kopp* stimmen mit den Literaturwerten recht gut überein.

Tabelle 2.10: Spezifische Wärmekapazitäten von verschiedenen Salzmischungen bei 300 °C

Mischung	Literaturwerte bei 300 °C	berechnet
	Jg ⁻¹ K ⁻¹	Jg ⁻¹ K ⁻¹
Na-K/NO ₃	1,52 ^[92] , 1,53 ^[87, 93, 94]	1,51
Na-K//NO ₂ -NO ₃	1,50 ^[90] , 1,56 ^[95, 96]	1,53
Na-K-Ca/NO ₃	1,45 ^[94]	1,42
Li-Na-K/NO ₃	1,56 ^[94]	1,62

Energiespeicherdichte

Die volumetrische Energiespeicherdichte E_{Sp} gibt die maximale, speicherbare thermische Energie bezogen auf ein bestimmtes Volumen, meist 1 m³, an und ist eine der zentralen Kenngrößen bei der Auslegung von thermischen Speichersystemen. Hohe Energiespeicherdichten führen entweder zu einer Reduzierung der Anlagengröße bei gleicher Speicherdauer, oder zu einer Erhöhung der möglichen Speicherdauer bei gleicher Anlagengröße:^[71]

$$E_{Sp} = \rho \cdot c_P \cdot \Delta T. \quad (2.10)$$

Die Energiespeicherdichte hängt u.a. von dem realisierbaren Temperaturbereich ΔT , der durch den Schmelzpunkt sowie die thermische Stabilität begrenzt ist, ab. Zudem beeinflussen die Dichte ρ und die spezifische Wärmekapazität c_P die Energiespeicherdichte maßgeblich.

2.3.4.4 Viskosität

Die in der Literatur veröffentlichten Werte der dynamischen Viskositäten η von Alkalinitraten wurden in der Arbeit von *Zuca* verglichen und diskutiert.^[97] Dabei sind die Unterschiede

der einzelnen Messwerte eher gering und auf die verschiedenen Messmethoden zurückzuführen. Die dynamische Viskosität wird üblicherweise durch die Arrhenius-Gleichung dargestellt:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{R \cdot T}\right). \quad (2.11)$$

In der obigen Gleichung sind A eine stoffspezifische Konstante, E_η die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Für die Alkalinitrate sind die stoffspezifischen Konstanten sowie die Aktivierungsenergien in Tabelle 2.11 zusammengefasst.

Tabelle 2.11: Werte für die Konstante A und die Aktivierungsenergie E_η der Alkalinitrate, nach^[97]

Nitrat	Konstante A	Aktivierungsenergie E_η
		Jmol ⁻¹
LiNO ₃	0,0856	18,58
NaNO ₃	0,1039	16,238
KNO ₃	0,0753	18,54
RbNO ₃	0,1367	15,86
CsNO ₃	0,0508	22,18

Die dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 2.20 links dargestellt. In der rechten Abbildung ist $\log \eta$ gegen $1/T$ aufgetragen. Dabei besitzen Natrium- und Kaliumnitrat die geringsten Viskositäten bei entsprechender Temperatur. Lithiumnitrat hingegen zeigt die höchste Viskosität.

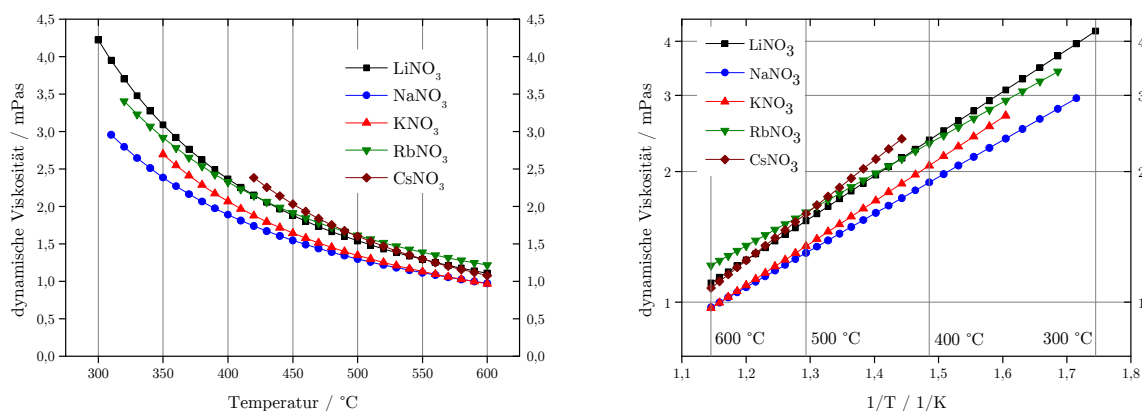


Abbildung 2.20: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur (links) und logarithmische Auftragung der Viskosität gegen $1/T$ (rechts), nach^[97]

Dynamische Viskosität von Salzschnmelzen

Calciumnitrat zeigt als unterkühlte Flüssigkeit typische glasartige Eigenschaften. Mischungen, die einen Anteil von über 30 Mol-% Calciumnitrat aufweisen, besitzen prinzipiell höhere Viskositätswerte. Die Viskosität von Salzmischungen kann nicht über eine lineare Beziehung aus den Werten der einzelnen Komponenten berechnet werden. Allerdings stellen die einzelnen Komponenten die Ober- und Untergrenze der Viskosität dar und können zur Abschätzung verwendet werden (vgl. Abbildung 2.21).^[98, 99]

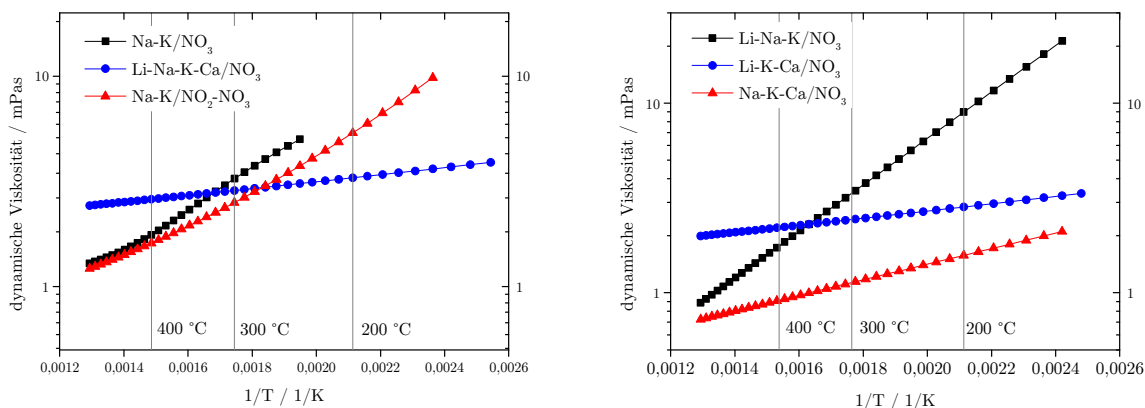


Abbildung 2.21: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur von ausgewählten Salzschnmelzen, nach^[87, 98, 100]

2.3.4.5 Dichte

In Abbildung 2.22 sind die gemessenen Dichten ρ der Alkalinitrate veranschaulicht. Die lineare Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur kann durch die Gleichung 2.12 dargestellt werden. Dabei sind a und b stoffspezifische Parameter und in der Tabelle 2.12 für die Alkalinitrate aufgelistet.^[101]

$$\rho = a + (b \cdot T) \quad (2.12)$$

Tabelle 2.12: Stoffspezifische Parameter für die Berechnung der Dichte, nach^[101]

Nitrat	a / gcm^{-3}	$b / \text{gcm}^{-3}\text{K}^{-1}$
LiNO_3	2,10	$-5,90 \cdot 10^{-4}$
NaNO_3	2,28	$-6,38 \cdot 10^{-4}$
KNO_3	2,30	$-7,16 \cdot 10^{-4}$
RbNO_3	3,12	$-1,05 \cdot 10^{-3}$
CsNO_3	3,74	$-1,33 \cdot 10^{-3}$

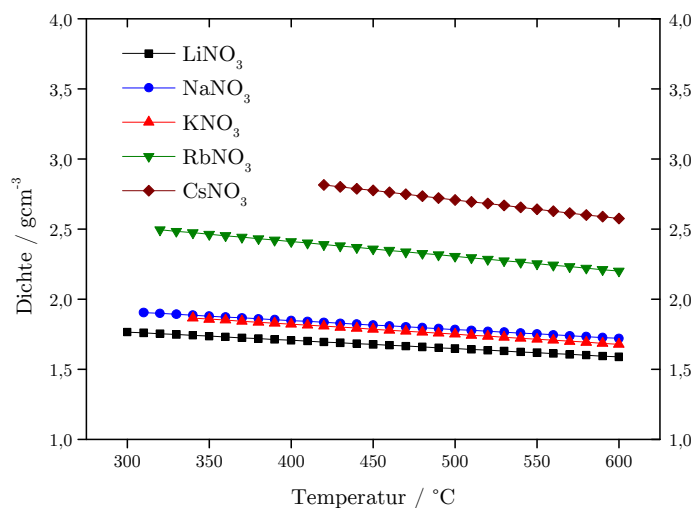


Abbildung 2.22: Dichte der Alkalinitrate in Abhängigkeit der Temperatur, nach^[101]

Dichte von Salzmischungen

Die Dichte von Nitratmischungen kann, wie die spezifische Wärmekapazität, aus den Werten der einzelnen Bestandteile berechnet werden. In Analogie zur Regel von *Neumann* und *Kopp* setzt sich die Dichte einer Verbindung additiv aus den einzelnen Dichten bezogen auf die Molmassen zusammen (vgl. Gleichung 2.13). Dadurch wird auch die Temperaturabhängigkeit der Dichte berücksichtigt. Dieser Ansatz stimmt mit den berechneten Werten gut überein und bietet eine schnelle und einfache Möglichkeit zur Bestimmung der Dichte von Multikomponenten-Systemen:^[102, 103]

$$\rho_x = \sum_{i=1} x_i \cdot \rho_i \quad (2.13)$$

2.3.4.6 Wärmeleitfähigkeit

Aus dem FOURIERSchen Erfahrungsgesetz der Wärmeleitung folgt, dass die Wärmeleitfähigkeit λ eine Proportionalitätskonstante zwischen der Wärmestromdichte \vec{q} und dem Temperaturgradient $gradT$ ist (Gleichung 2.14). Die Wärmeleitfähigkeit ist eine Stoffgröße und hängt neben der Molekülstruktur von Druck und Temperatur ab.

$$\vec{q} = - \lambda \cdot (gradT) = - \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.14)$$

Vergleicht man die Wärmeleitfähigkeit von reinem NaNO_3 und KNO_3 im flüssigen Zustand, so findet man in der Literatur eine Reihe von verschiedenen Messwerten, die sich zum Teil stark voneinander unterscheiden. Zudem sind Wärmeleitfähigkeitswerte publiziert, die sowohl eine positive als auch negative Temperaturabhängigkeit zeigen (vgl. Abbildung 2.23).

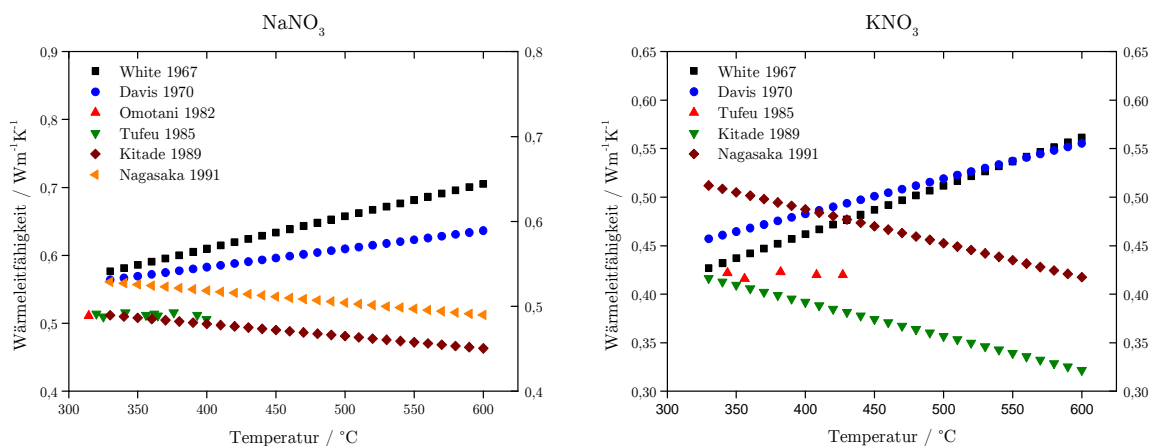


Abbildung 2.23: Wärmeleitfähigkeit vom reinem NaNO_3 (links) sowie reinem KNO_3 (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur, nach^[104–109]

Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Nitraten wurden vor 1985 ausschließlich durch das stationäre Rohrverfahren mit der Probengeometrie eines Hohlzylinders durchgeführt. Man musste allerdings feststellen, dass diese Methode fehlerbehaftet ist. Aufgrund von Konvektion sowie Wärmestrahlung der Probe wurde fälschlicherweise oft eine positive Temperaturabhängigkeit gemessen. Insbesondere *Omotani et al.*, *Kitade et al.*, *Nagasaka et al.* und *DiGuilio et al.* bemerkten diesen Fehler und vermuteten eine negative Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, wie sie auch die Halogenide zeigen. Um die Problematik der Konvektion und Wärmestrahlung der Probe zu umgehen, benutzen die Autoren das instationäre Heizdrahtverfahren (engl.: *Transient Hot-Wire Method*) und ermittelten eine negative Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit.^[106, 108–110]

DiGuilio et al. haben ein Modell zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von Nitraten vorgeschlagen. Bei diesem Modell werden die Teilchen als harte Kugeln betrachtet (engl.: *Rough Hard-Sphere Theory*). Hierbei werden zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit ausschließlich die molaren Volumina benötigt.^[110]

$$\lambda = 5,165 \cdot 10^{-8} \frac{\lambda^*}{\left(\frac{M_W}{R \cdot T}\right)^{1/2} \cdot v_m^{2/3}}. \quad (2.15)$$

In der Gleichung 2.15 sind M_W die Molekülmasse, R die Gaskonstante, T die Temperatur, v_m das molare Volumen und λ^* ein spezifischer, empirischer Parameter, welcher ausschließlich eine Funktion des molaren Volumens ist.

$$\lambda^* = a + b \cdot \zeta \quad (2.16)$$

mit:
$$\zeta = \frac{V_m - V_{m,l}}{V_{m,s}} \quad (2.17)$$

Die Parameter a und b sind für alle Nitrat-Systeme konstant 52,79 bzw. 105,04. In der Gleichung 2.17 sind $v_{m,l}$ bzw. $v_{m,s}$ die molaren Volumina der flüssigen bzw. der festen Phase am Schmelzpunkt. Die Wärmeleitfähigkeiten können auf diese Weise für alle Nitrats der Alkali- und Erdalkaligruppe bestimmt werden. Die mit diesem Modell modellierten Wärmeleitfähigkeiten einiger Nitratverbindungen sind in Abbildung 2.24 dargestellt.

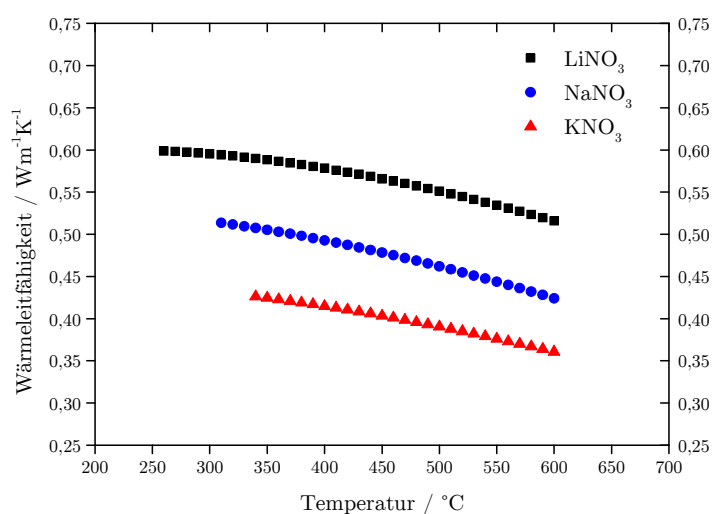


Abbildung 2.24: Modellierte Wärmeleitfähigkeiten einiger Nitrats in Abhängigkeit der Temperatur, nach^[110]

Generell nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Kationenradius ab. Dieser Trend ist vor allem auf die unterschiedlichen spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Nitrats zurückzuführen.

Wärmeleitfähigkeit von Verbindungen

In Analogie zur spezifischen Wärmekapazität sowie der Dichte, ist auch die Wärmeleitfähigkeit von binären oder höheren Nitratmischungen als Linearkombination über die Stoffmengenanteile zugänglich. Dadurch können die Wärmeleitfähigkeiten von unbekanntem Nitrat-Systemen in guter Näherung vorhergesagt werden.^[106, 107, 110]

$$\lambda = \sum_{i=1} x_i \cdot \lambda_i \quad (2.18)$$

Für die eutektische Mischung Na-K/NO₃ sind in der Abbildung 2.25 die experimentellen sowie die modellierten Werte der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

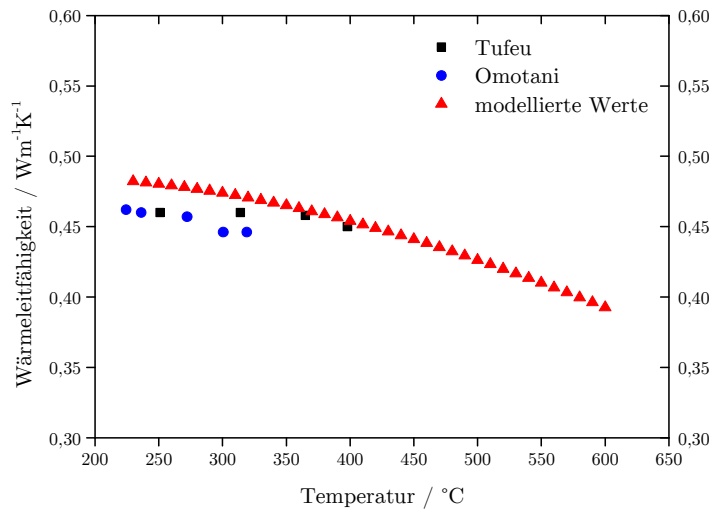


Abbildung 2.25: Experimentelle sowie modellierte Wärmeleitfähigkeit der eutektischen Mischung von Na-K/NO₃ in Abhängigkeit der Temperatur, nach^[106, 107, 110]

2.3.4.7 Korrosionsverhalten

Das Korrosionsverhalten der anorganischen Salze und Salzmischungen hängt von mehreren Kriterien, wie etwa Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, verwendeten Materialien oder Verunreinigungen ab. Für Nitrate und Nitrite sind besonders nichtrostende, austenitische Stahlsorten geeignet. *Bradshaw et al.* haben das Korrosionsverhalten von einer Reihe unterschiedlicher Metalle und Legierungen in flüssigem Na-K/NO₃ untersucht (vgl. Tabelle 2.13).^[111]

Tabelle 2.13: Korrosionsraten ausgewählter Metallelegierungen im flüssigen $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, nach^[111]

Metallegerung	Temperatur	Korrosionsrate
	°C	mm/Jahr
Kohlenstoffstahl	460	0,12
2,25Cr-Imo	460	0,101
	500	0,026
9Cr-Imo	550	0,006
	600	0,023
12Cr Stahl	600	0,022
304SS	600	0,012
316SS	600	0,008
	630	0,106
Nickel	565	>0,5
Aluminium	565	<0,004

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, hemmt ein höherer Chromanteil in der Legierung die Korrosion. Chrom reagiert mit dem Nitrat-Ion unter der Bildung von Chromat und Stickstoffmonoxid. Das an der Metalloberfläche gebildete Chromat verhindert eine Weiteroxidation. Auch geringe Mengen an Nickel verlangsamen die Korrosionsrate.^[111, 112]



Bei den nichtrostenden, austenitischen Stahlsorten liegen als weitere Korrosionsprodukte vor allem Eisen-, Nickel- und Natriumoxide vor, wobei Eisen(II,III)-oxid (Fe_3O_4) als Hauptprodukt detektiert wird.^[112, 113] Einen weiteren entscheidenden Einfluss auf die Korrosion haben etwaige Verunreinigungen der Nitrate. Schon ein geringer Anteil an Chlorid (< 0,5 Gew.-%) führt zu einem deutlichen Anstieg der Korrosionsrate. Zudem können enthaltene Perchlorate ClO_4^- bei höherer Temperatur zu Chloriden reduziert werden.^[112]

Nitrate zeigen im Vergleich zu anderen Anionen eine relativ geringe Korrosionsneigung. Allgemein lässt sich folgende Reihenfolge der Korrosionsneigung feststellen:^[114]

Sulfate > Chloride > Bromide > Iodide > Nitrate.

2.3.5 Materialpreis und Preisentwicklung

Wie bereits im Rahmen der Auswahlkriterien von Wärmeträgermedien erläutert, spielen die Wirtschaftlichkeit und folglich der Rohstoffpreis eine entscheidende Rolle bei der Wahl eines geeigneten Wärmeträgermediums. Informationen zu den exakten Rohstoffpreisen sind in der Literatur kaum zugänglich. Der Herstellungsprozess hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Materialpreis. Je nach Qualitätsanforderungen an das Produkt lassen sich unterschiedliche Reinheitsgrade realisieren. Größere Verunreinigungen senken die Herstellungskosten und somit den Produktpreis, können aber den Dauerbetrieb beeinträchtigen. Beispielsweise kann ein zu hoher Chlorid-Anteil die Korrosionsneigung beschleunigen. Hohe Absatzmengen, wie in Parabolrinnen-KW, dürften zudem den Rohstoffpreis stark reduzieren.^[62, 63]

Die tendenzielle Preisentwicklung der Nitrates lässt sich wie folgt formulieren:



Im Vergleich zu den anderen Nitraten sind Lithiumnitrat und Caesiumnitrat erheblich teurer. Der Materialpreis von Lithiumcarbonat, das als Ausgangsverbindung für Lithiumnitrat dient, hat sich in den letzten Jahren nahezu verdoppelt. Lithiumcarbonat wird in erster Linie für Akkumulatoren (Li-Ionen-Batterien) verwendet.^[63]

Vergleicht man die Rohstoffpreise für einige Salze und Salzmischungen, so lässt sich eine gewisse Diskrepanz zwischen den einzelnen Literaturwerten feststellen. Für Calciumnitrat wurden z.B. Werte zwischen 0,16 \$kg⁻¹ und 1,43 \$kg⁻¹ publiziert (vgl. Tabelle 2.14). Ungeachtet dessen lässt sich festhalten, dass Nitrate kostengünstiger sind als die für solarthermische Kraftwerke bislang verwendeten synthetischen Öle wie Therminol[®] VP-1. Gerade Salzschnmelzen ohne Lithium- und/oder Caesium sind besonders preiswert und reduzieren dadurch die Investitionskosten von großen Industrieanlagen deutlich.

Tabelle 2.14: Übersicht des Materialpreises von einigen Wärmeträgern

Verbindung	Preis / \$kg ⁻¹	Mischung	Preis / \$kg ⁻¹
LiNO ₃	3,5 ^[63] , 4,32 ^[88]	Hitec [®] Solar Salt	0,49 ^[63, 115] , 0,5 ^[88, 116]
NaNO ₃	0,2-0,41 ^[88]	Hitec [®] HTS	0,93 ^[63] , 1,92 ^[115]
KNO ₃	0,29 ^[88] , 0,3-0,62 ^[117]	Hitec [®] XL	1,1 ^[88] , 1,19 ^[63] , 1,43 ^[115]
Ca(NO ₃) ₂	0,16 ^[88] , 1,43 ^[117]	Na-K-Ca/NO ₃ *	0,9 ^[116] , 1,19 ^[115]
		Therminol [®] VP-1	2,2 ^[63] , 3-4 ^[88, 116]

* = Eutektische Mischung

2.4 Thermodynamische Betrachtung von Phasengleichgewichten

Für die Berechnung von Schmelzpunkten und/oder Zusammensetzungen von anorganischen Salzen und Salzmischungen sind grundlegende Kenntnisse der thermodynamischen Phasengleichgewichte unerlässlich. Nachfolgend werden die wichtigsten Grundlagen der Modellierung von „fest-flüssig“-Phasengleichgewichten erläutert.

2.4.1 Grundlagen von Phasengleichgewichten

Ein Gleichgewicht ist dadurch charakterisiert, dass sich der Zustand des Systems mit der Zeit nicht ändert. Liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, so nimmt die Entropie nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik einen Maximalwert an. Dies ist äquivalent mit der Forderung, dass es im Gleichgewichtszustand zu keiner Zunahme der Entropie kommt.^[118, 119]

$$dS = 0 \quad (2.19)$$

Für zwei Phasen α und β einer Komponente i muss neben dem mechanischen und thermischen Gleichgewicht auch noch ein chemisches Gleichgewicht vorliegen.

$$p_i^\alpha = p_i^\beta \quad (2.20)$$

$$T_i^\alpha = T_i^\beta \quad (2.21)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.22)$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung zeigt, dass die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und chemisches Potential nicht unabhängig voneinander sind.

$$\sum_i x_i \cdot d\mu_i = -S \cdot dT + V \cdot dp \quad (2.23)$$

Die Verknüpfung der Zustandsgrößen mit dem chemischen Potential ermöglicht die Modellierung von thermodynamischen Daten, u.a. die Mischungsgrößen realer Systeme. Sind die Druck- und Temperaturänderungen für ein binäres System bekannt, kann man Veränderungen des chemischen Potentials berechnen. Für konstante Temperatur ($dT=0$) und konstanten Druck ($dp=0$) folgt nach der Gibbs-Duhem-Gleichung:^[119]

$$\sum_i x_i \cdot (d\mu_i)_{T,p} = 0. \quad (2.24)$$

Die Zusammenhänge des chemischen Potentials mit der freien Enthalpie G sind grundlegend für die thermodynamische Betrachtung. Für ein homogenes Gemisch ist das chemische Potential identisch mit der partiellen, molaren freien Enthalpie $g_{m,i}$ und abhängig von den partiellen, molaren Größen Enthalpie $h_{m,i}$ und Entropie $s_{m,i}$.^[119]

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = g_{m,i} = h_{m,i} - T \cdot s_{m,i}. \quad (2.25)$$

Das reale chemische Potential einer Komponente setzt sich aus dem chemischen Potential des reinen Stoffes μ_{0i} und einem zusätzlichen Term zusammen, welcher die Diskrepanz zwischen der realen Mischung von der idealen Mischung beschreibt. *Lewis* führte diesbezüglich den Aktivitätskoeffizienten γ_i bzw. die Aktivität a_i ein, um die Abweichung eines realen Gemisches vom Idealgemisch qualitativ auszudrücken.^[120]

$$\mu_i = \mu_{0i}(p,T) + R \cdot T \cdot \ln x_i \cdot \gamma_i = \mu_{0i}(p,T) + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (2.26)$$

Der Aktivitätskoeffizient gibt das Verhältnis zwischen dem Fugazitätskoeffizient φ_i , der reinen Komponente i in einer Mischphase und dem Fugazitätskoeffizient des reinen Stoffes φ_{0i} wieder und ist von den Variablen Druck, Temperatur sowie der Mischungszusammensetzung abhängig.^[119]

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}} \quad (2.27)$$

$$a_i = \frac{x \cdot \varphi_i}{\varphi_{0i}} = x_i \cdot \gamma_i \quad (2.28)$$

2.4.2 Minimierung der freien Mischungsenthalpie

Für einen stabilen Gleichgewichtszustand bilden die thermodynamischen Potentialfunktionen ein Minimum aus. Unter Berücksichtigung der Bedingungen für den Gleichgewichtszustand (Gleichung 2.20-2.22) in einem geschlossenen System gilt für die freie Enthalpie:^[119]

$$(\delta G)_{p,T,n} = 0 \quad (2.29)$$

Die freie Mischungsenthalpie ΔG einer Mischung ergibt sich zu:

$$\Delta G = \sum_{i=1} n_i \cdot G_i^\varphi = \text{Minimum.} \quad (2.30)$$

In dieser Gleichung ist n_i die Stoffmenge der Komponente i und G_i^φ ist die freie Enthalpie der Komponente i in der Phase φ .

Für die thermodynamische Betrachtung von Phasengleichgewichten wird die molare freie Mischungsenthalpie Δg_m herangezogen, da diese von den unabhängigen Variablen Temperatur, Druck und Stoffmenge abhängt. Durch Umformung lässt sich die Abweichung vom realen zum idealen Zustand darstellen.^[119]

$$\Delta g_m = \sum_i x_i \cdot g_{m,i}^\circ + R \cdot T \sum_i x_i \cdot \ln x_i + g_m^E \quad (2.31)$$

Scatchard und *Raymond*^[121] führten den Term g_m^E ein, der den Realanteil, auch Exzessanteil genannt, der molaren freien Mischungsenthalpie ausdrückt. Die molare freie Exzessenthalpie kann durch den Aktivierungskoeffizienten ausgedrückt werden. Bei idealen Mischungen nimmt der Aktivierungskoeffizient den Wert eins ($\gamma_i=1$) an.^[119]

$$g_m^E = h_m^E - T \cdot s_m^E = R \cdot T \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (2.32)$$

Die thermodynamischen Daten der reinen Komponenten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur liegen in der Literatur größtenteils tabelliert vor. Im nächsten Kapitel werden die wichtigsten Ansätze zur Bestimmung der freien Exzessenthalpie kurz diskutiert.

2.4.3 Ansätze und Theorien zur Modellierung der freien Exzessenthalpie

Die Kenntnis der Abweichung vom idealen System ist ausschlaggebend für die Bestimmung der thermodynamischen Zustandsgrößen. Zur konkreten Berechnung der freien Exzessenthalpie G^E kommen stoffgruppenspezifische Ansätze zum Einsatz. Nachfolgend werden einige Ansätze zur Bestimmung von G^E erläutert, die sich besonders für Ionenverbindungen eignen.^[118, 119, 122, 123]

2.4.3.1 Empirische Ansätze

Der empirische Ansatz von *Van Laar* sowie jener von *Redlich* und *Kister* sind die ältesten Methoden zur Bestimmung von G^E und bauen auf Arbeiten von *Guggenheim* auf.^[124] Dabei werden die sogenannten Anpassparameter für die jeweilige Mischung experimentell bestimmt. Mit dieser Methodik können ausschließlich binäre Systeme betrachtet werden.

Van Laar

Van Laar entwickelte 1935 einen einfachen Ansatz zur Bestimmung von Exzessgrößen. Dieser Ansatz gilt streng genommen allerdings nur für unpolare, flüssige Gemische.^[125]

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = \frac{A \cdot x_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot (A/B) + x_2} \quad (2.33)$$

Die temperatur- und druckabhängigen Parameter A und B müssen empirisch ermittelt werden. Dieses Verfahren liefert gute Messergebnisse, insbesondere bei der Ermittlung des Grenzaktivitätskoeffizienten. Daher findet er immer wieder Anwendung bei Systemen, in denen eine Komponente im Überschuss vorliegt (im Grenzfall unendlicher Verdünnung). Für ternäre oder höhere Systeme müssen zusätzliche Parameter optimiert werden.^[122] Die *van Laar*-Gleichung kann auch für Nitrate eingesetzt werden.^[65, 126]

Redlich und Kister

Einen heute noch gebräuchlichen Ansatz zur Bestimmung der freien Exzessenthalpie haben *Redlich* und *Kister* 1948 entwickelt.^[127] Dieser relativ einfache Polynomansatz ist besonders

gut für Gemische mit ähnlicher Gestalt und Größe geeignet. Für eine große Anzahl von binären Systemen sind die Parameterwerte tabelliert.^[118]

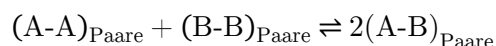
$$G^E = R \cdot T \cdot x_1 \cdot x_2 \sum_{j=1} A_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (2.34)$$

Die empirisch ermittelten Parameter A_j berücksichtigen die Temperatur- und Druckabhängigkeit der jeweiligen Zusammensetzung der Komponenten. Bei den reinen Komponenten ($x_1=1$ bzw. $x_2=1$) nimmt der Realanteil den Wert Null an. Zwar ist dieser Ansatz besonders gut für binäre Mischungen geeignet, kann aber auch für ternäre und quaternäre Systeme angewendet werden. Dieser Ansatz eignet sich auch bei Ionenverbindungen, wie etwa Nitraten, Chloriden und Sulfaten, und wird u.a. beim Computerprogramm ChemSage angewandt.^[68, 128–130]

2.4.3.2 Quasichemische Theorie

Guggenheim^[131], etwas später *Barker*^[132], entwickelten eine quasichemische Theorie zur genaueren Beschreibung einer realen Mischung. Den Atomen bzw. Molekülen werden feste, äquidistante Plätze in einem regulären Gitter zugeordnet. Es wird die Annahme getroffen, dass die Moleküle eine kugelförmige Gestalt besitzen. Die Wechselwirkungsenergien sind daher gleichartig und treten ausschließlich innerhalb von benachbarten Molekülen auf. Durch die Wechselwirkung der Nachbaratome entsteht eine Nahordnung. Zudem werden die Volumina vor und nach dem Mischungsprozess als identisch angenommen ($\Delta V=0$). Bei diesem Ansatz unterscheiden sich die unterschiedlichen Moleküle einzig in der Stärke der Wechselwirkungen.^[133]

Mit der Anzahl der Kontaktpaare N_{ij} kann eine kanonische Zustandsgleichung aufgestellt werden, mit der alle thermodynamischen Größen berechnet werden können. Zunächst erfolgt eine Zuordnung in Molekülpaaren (Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen) oder Molekülgruppierungen (Wechselwirkungen zwischen größeren Gruppen von Molekülen). Die erste quasichemische Näherung liefert für ein binäres System, bestehend aus den Teilchen A und B, die drei unterschiedliche Kontaktpaare (A-A), (B-B) und (A-B). Diese Kontaktpaare können in der sog. quasichemischen Reaktionsgleichung formuliert werden zu:^[133, 134]



Jedes Kontaktpaar wird durch die Wechselwirkungsenergie ε_{AA} , ε_{BB} und ε_{AB} bzw. ε_{BA} charakterisiert. Die Bilanzierung der Wechselwirkungsenergien liefert den Austauschparameter ω_{AB} :^[133, 134]

$$\omega_{AB} = \varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BA} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}. \quad (2.35)$$

Der Austauschparameter ω_{AB} gibt die Druck- und Temperaturabhängigkeit des betrachteten Systems wieder. Aus der statistischen Thermodynamik folgt eine Gleichung, bei der die Kontaktpaare und der Austauschparameter ω_{AB} in Beziehung stehen.^[133, 134]

$$K = \frac{N_{AB}^2}{N_{AA} \cdot N_{BB}} = 4 \exp\left(-\frac{\omega_{AB}}{k \cdot T}\right). \quad (2.36)$$

Der Parameter K in Gleichung 2.36 kann als Gleichgewichtskonstante gedeutet werden, hierbei sind k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Ist der Austauschparameter bekannt, können die Anzahl der Kontaktpaare N_{AA} , N_{BB} und N_{AB} über eine Bilanzgleichung bestimmt werden. Die Kontaktpaare erlauben die Bestimmung sämtlicher thermodynamischer Kenngrößen.^[133, 134]

Um die molare freie Exzessenthalpie g_m^E zu bestimmen, werden zwei Parameter wie folgend definiert:^[133]

$$\eta = \exp\left(\frac{\omega_{AB}}{2 \cdot k \cdot T}\right) \text{ und} \quad (2.37)$$

$$\beta = \sqrt{1 + 4 \cdot x_A \cdot x_B \cdot (\eta^2 - 1)}. \quad (2.38)$$

Die molare freie Exzessenthalpie ergibt sich somit als:^[133]

$$\frac{g_m^E}{R \cdot T} = \frac{z}{2} \left[x_A \cdot \ln \frac{\beta - 1 + 2 \cdot x_A}{x_A \cdot (\beta + 1)} + x_B \cdot \ln \frac{\beta - 1 + 2 \cdot x_B}{x_B \cdot (\beta + 1)} \right]. \quad (2.39)$$

In der Gleichung 2.39 ist z die Koordinationszahl. Wie erwähnt, hängt der Austauschparameter ω_{AB} von den Wechselwirkungsenergien der einzelnen Kontaktpaare ab. Die sog. nullte Näherung vernachlässigt diesen Zusammenhang und liefert für die molare freie Exzessenthalpie g_m^E folgenden Ausdruck:^[133]

$$\frac{g_m^E}{R \cdot T} = x_A \cdot x_B \cdot \frac{z \cdot \omega_{AB}}{2 \cdot k \cdot T}. \quad (2.40)$$

Die nullte Näherung führt zu zwei Annahmen: Zum einen ist die molare Exzessentropie gleich Null $s_m^E=0$ und zum anderen ist die molare Exzessenthalpie identisch mit der molaren freien Exzessenthalpie $h_m^E=g_m^E$. Diese Bedingungen treffen zwar nur für wenige Mischungen zu, liefern aber für viele Anwendungsfälle eine ausreichende Genauigkeit.^[133] Für flüssige, ionische Verbindungen haben *Pelton et al.* diesen Ansatz weiterverfolgt und optimiert.^[134]

2.4.3.3 Theorie der lokalen Zusammensetzung

Die Theorie der lokalen Zusammensetzung baut auf die im vorherigen Kapitel erläuterte quasichemische Theorie auf, die auf einer Molekülanordnung entsprechend dem energetisch günstigsten Zustand basiert. Im Gegensatz zur quasichemischen Theorie unterscheidet sich bei diesem Ansatz die mikroskopische Zusammensetzung von der makroskopischen. Die unterschiedliche Anordnung auf lokaler und globaler Ebene ist auf die unterschiedlichen Anziehungskräfte der Moleküle zurückzuführen. Aufgrund der Wechselwirkungsenergien der Moleküle entstehen lokale Bereiche, die für einen energetisch günstigen Zustand eine bestimmte Anordnung der Moleküle bewirken. Die lokale Anordnung unterscheidet sich von der Anordnung der globalen Bereiche.^[121, 133, 135, 136]

Wilson-Gleichung

Wilson publizierte 1963 erstmals einen Ansatz, der der Theorie der lokalen Zusammensetzung zugrunde liegt.^[137] Dieser Ansatz ist eine halbempirische Erweiterung des bekannten Ansatzes für Polymerlösungen von *Flory* und *Huggins*, wobei *Wilson* das Segmentvolumen durch einen neu definierten lokalen Volumenanteil ersetzte. Eine Erweiterung des Boltzmann-Faktors definiert die lokale Molekülanordnung, in dem die Wechselwirkungsenergien der Moleküle (λ_{AA} , λ_{BB} , λ_{AB}) berücksichtigt werden. Für eine binäre Verbindung A-B ergeben sich die lokalen Volumenanteile Λ_{AB} und Λ_{BA} zu:^[135, 137, 138]

$$\Lambda_{AB} \equiv \frac{v_{A,m}}{v_{B,m}} \exp\left(-\frac{\lambda_{AB} - \lambda_{AA}}{R \cdot T}\right) \text{ und} \quad (2.41)$$

$$\Lambda_{BA} \equiv \frac{v_{B,m}}{v_{A,m}} \exp\left(-\frac{\lambda_{AB} - \lambda_{BB}}{R \cdot T}\right). \quad (2.42)$$

Die molaren lokalen Volumina $v_{A,m}$ sowie $v_{B,m}$ in Gleichung 2.41 und 2.42 berücksichtigen die sterischen Effekte, insbesondere Gestalt und Größe der Moleküle. Durch die lokalen Volumenanteile kann die freie Exzessenthalpie G^E ermittelt werden:^[137]

$$G^E = -R \cdot T [x_A \cdot \ln(x_A + \Lambda_{AB} \cdot x_B) + x_B \cdot \ln(x_A \cdot \Lambda_{BA} + x_B)]. \quad (2.43)$$

Der Ansatz von *Wilson* eignet sich besonders zur Beschreibung von binären Systemen. Um höhere Systeme zu charakterisieren, benötigt dieser Ansatz die entsprechenden Parameter der binären Systeme. Allerdings versagt dieses Modell bei der Modellierung von Systemen mit begrenzter Mischbarkeit (Vorliegen von Mischungslücken) und ist nur auf Zustände der vollständigen Mischbarkeit anwendbar. Dieser Ansatz ist besonders gut für Flüssigkeitsgemische aus polaren und assoziierenden Komponenten geeignet.^[138] *Davison et al.* haben unter Verwendung der *Wilson*-Gleichung das „fest-flüssig“-Gleichgewicht für ein quaternäres System bestehend aus LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 und CsNO_3 ermittelt und dessen Anwendbarkeit auf nitratbasierende Salzschnmelzen nachgewiesen.^[65]

NRTL-Gleichung

Um Zustände mit begrenzter Mischbarkeit beschreiben zu können, führten *Renon* und *Prausnitz* die *NRTL*-Gleichung (*Non-Random Two Liquids*) ein. Aufgrund der Paarwechselwirkungsenergien wird nicht wie beim Ansatz von *Wilson* von einer statistischen Verteilung der Moleküle ausgegangen, vielmehr nehmen die Moleküle aufgrund der Anziehungs- und Abstoßungsenergien bestimmte Plätze um ein Zentralatom ein. Diese bestimmte, nichtzufällige (*Non-Random*) Molekülverteilung wird durch den Parameter a_{AB} berücksichtigt, wodurch sich die *NRTL*-Gleichung um einen anpassbaren, binären Parameter erweitert. Die Gleichung zur Ermittlung der freien Exzessenthalpie lautet:^[135]

$$G^E = R \cdot T \cdot \left(\frac{\tau_{BA} \cdot G_{BA}}{x_A + x_B \cdot G_{BA}} + \frac{\tau_{AB} \cdot G_{AB}}{x_B + x_A \cdot G_{AB}} \right) \quad (2.44)$$

mit: $G_{AB} = \exp(-\alpha_{AB} \cdot \tau_{AB}); G_{BA} = \exp(-\alpha_{BA} \cdot \tau_{BA}) \quad (2.45)$

und: $\tau_{AB} = \frac{g_{AB} - g_{BA}}{R \cdot T}; \tau_{BA} = \frac{g_{BA} - g_{AB}}{R \cdot T}. \quad (2.46)$

Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen werden durch die Parameter g_{AB} und g_{BA} berücksichtigt, vergleichbar mit den Parametern Λ_{ij} und Λ_{ji} der *Wilson*-Gleichung. Mit dem *NRTL*-Modell können sowohl Gleichgewichte bestehend aus einer festen, flüssigen oder

gasförmigen Phase, als auch Multikomponenten-Systeme modelliert werden.^[122, 135] *Gmehling et al.* haben eine Reihe von Werten für binäre Systeme tabelliert.^[139]

UNIQUAC-Gleichung

Wie die *NRTL*-Gleichung, beruht auch dieser Ansatz auf der quasi-chemischen Theorie von *Guggenheim*.^[131] *Abrams* und *Prausnitz* haben den Ansatz UNIQUAC (*UNI*versal *QUA*si-*CHEM*ical) entwickelt, der für Moleküle unterschiedlicher Art und Größe anwendbar ist. Man nimmt dabei an, dass jedes Molekül aus Segmenten aufgebaut ist. Die *UNIQUAC-Gleichung* betrachtet anstelle eines lokalen Volumenanteils einen lokalen Oberflächen- und einen lokalen Segmentanteil, weshalb nur zwei anpassbare binäre Parameter notwendig sind. Die freie Exzessenthalpie G^E ergibt sich zu:^[136]

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = \sum_{i=A} x_i \cdot \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=A} q_i \cdot x_i \cdot \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} - \sum_{i=A} q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\sum_{j=A} \vartheta_j \cdot \tau_{ji} \right). \quad (2.47)$$

In dieser Gleichung ist z eine Konstante die einen Wert von ca. 10 einnimmt. Die relative Oberfläche des Moleküls wird durch q_i ausgedrückt. Zudem ist φ_i der Segmentanteil und ϑ_i der Oberflächenparameter der jeweiligen Komponente. Ein wesentlicher Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass man nur zwei Parameter τ_{AB} und τ_{BA} benötigt. Zur Bestimmung der freien Exzessenthalpie für höhere Systeme genügen ausschließlich die Daten der binären Mischungen. Aufgrund ihrer Komplexität erfordert die UNIQUAC-Gleichung computergestützte Programme zur Berechnung der thermodynamischen Kenngrößen.^[122, 136]

2.4.4 Phasendiagramme/Schmelzdiagramme

Zur Veranschaulichung von Gleichgewichtszuständen bedient man sich Phasendiagrammen, die auch als Zustandsdiagramme bezeichnet werden. In solchen Diagrammen werden die Bereiche der einzelnen stabilen Phasen in Abhängigkeit von Zustandsgrößen wie Druck, Temperatur oder Zusammensetzung graphisch dargestellt. Die einzelnen Phasen werden durch die Phasengrenzlinien voneinander getrennt, die durch eine sprunghafte Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert sind. Auf einer Phasengrenzlinie stehen die benachbarten Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die GIBBSsche

Phasenregel ermöglicht die Bestimmung der Freiheitsgrade sowohl von einphasigen als auch von mehrphasigen Bereichen der Phasendiagramme:^[118, 119]

$$F = K - P + 2. \quad (2.48)$$

In der obigen Gleichung ist F die Anzahl der Freiheitsgrade, K die Anzahl der Komponenten und P die Anzahl der Phasen.

Phasendiagramme, die den „fest-flüssig“-Übergang in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung widerspiegeln, werden als Schmelzdiagramme bezeichnet. Schmelzdiagramme können aus einer oder mehreren Komponenten aufgebaut werden. Besteht ein System aus mehreren verschiedenen Komponenten, spricht man von Gemischen oder vereinfacht von Mischungen. Die oberste Linie in einem Schmelzdiagramm wird als Liquiduslinie bezeichnet und ist die Abgrenzung zur reinen flüssigen Phase. Das Pendant zur Liquiduslinie ist die Soliduslinie, unter der ausschließlich Feststoff vorliegt. Zwischen beiden Linien liegt ein Zweiphasengebiet vor, welches aus fester und flüssiger Phase besteht.

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Schmelzdiagrammen, von denen nur die drei wichtigsten diskutiert werden (vgl. Abbildung 2.26).

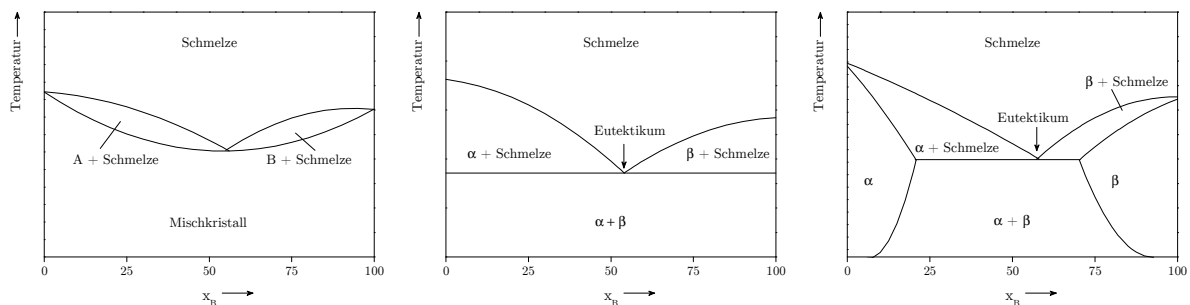


Abbildung 2.26: Binäre Schmelzdiagramme
 Vollständige Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustand (links)
 Ideal eutektisches System (Mitte)
 Eutektisches System mit partieller Mischbarkeit im festen Zustand (rechts)

Das linke Schmelzdiagramm in Abbildung 2.26 gilt für eine vollständige Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustand, d.h. auch im festen Zustand besteht eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten und es kommt zur Mischkristallbildung. Zwischen den zwei Einphasengebieten (Schmelze S und Mischkristalle MK) liegt das Zweiphasengebiet, in dem sowohl Feststoff als auch Schmelze vorhanden sind. Das mittlere Diagramm zeigt ein ideales eutektisches Schmelzdiagramm. Im festen Zustand liegen die Komponenten als heterogenes Gemenge vor und sind nicht miteinander mischbar (vollkommene Mischungslücke). Das Minimum der Liquiduslinie wird als Eutektikum E bezeichnet. Unterhalb des Eutektikums

erstarren die Komponenten abrupt und kristallisieren im eutektischen Gefüge aus. Bei idealen eutektischen Schmelzdiagrammen stellt die Schmelze das einzige Einphasengebiet dar. Im rechten Diagramm ist ein eutektisches System mit partieller Mischbarkeit dargestellt. Die Komponenten zeigen nur eine begrenzte Mischkristallbildung im festen Zustand. In der linken, unteren Hälfte des Diagramms existiert nur eine einphasige Feststoffphase a mit einer beschränkten Löslichkeit von Komponenten B in Komponenten A. Analog verhält es sich auf der rechten Seite, weshalb man auch von einer Randlöslichkeit spricht. Es existieren folglich drei Einphasengebiete Schmelze, Mischkristall a und Mischkristall β .^[118, 140]

Bei einer Vielzahl von Nitrat-Systemen handelt es sich um eutektische Systeme mit partieller Mischbarkeit im festen Zustand. Ein Schmelzdiagramm soll nun exemplarisch diskutiert werden (Abbildung 2.27).

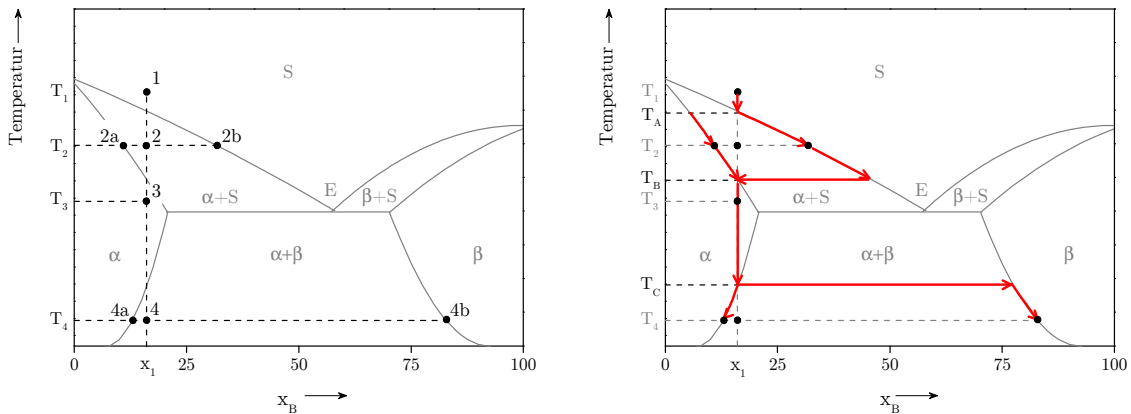


Abbildung 2.27: Interpretation eines eutektischen Schmelzdiagramms mit partieller Mischbarkeit im festen Zustand

Im oben dargestellten Schmelzdiagramm befindet sich der Punkt 1 im Einphasengebiet einer Schmelze bei Temperatur T_1 und Zusammensetzung x_1 . Kühlt man dieses System ab, so findet bei Temperatur T_A ein Übergang in das Zweiphasengebiet, bestehend aus Schmelze und α -Mischkristallen, statt (vgl. rechte Darstellung der Abbildung 2.27). Die Zusammensetzung für die Temperatur T_2 innerhalb dieses Zweiphasengebietes ergibt sich aus dem Hebelgesetz der äußeren Punkte 2a und 2b auf der Konode (linke Darstellung der Abbildung 2.27). Bei weiterer Abkühlung bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze entlang der Liquiduslinie und die Zusammensetzung der α -Mischkristalle entlang der Soliduslinie. Ab der Temperatur T_B ist die Mischung einphasig und besteht aus α -Mischkristallen. Die Zusammensetzung bleibt bis zu der Temperatur T_C konstant. Bei weiterem Abkühlen existiert ein Zweiphasengebiet aus α - und β -Mischkristallen. Die Zusammensetzung für den Punkt 4 lässt sich anhand des Hebelgesetzes mit den Endpunkten 4a und 4b ermitteln.^[118, 140]

Doppeltangentenregel

Die chemischen Potentiale einer Komponente sind im Gleichgewicht für alle Phasen gleich (vgl. Gleichung 2.22). Für ein binäres System aus zwei Phasen α und β kann man den Gleichgewichtszustand graphisch veranschaulichen (Abbildung 2.28). Hierbei werden bei konstantem Druck und Temperatur die molaren freien Enthalpien der beiden Phasen g_m^α und g_m^β gegen den Stoffmengenanteil x aufgetragen. Für eine bestimmte Konzentration können die chemischen Potentiale durch Anlegen einer Tangente an die beiden Kurven der freien Mischungsenthalpie g_m^α und g_m^β abgelesen werden. Diese Herangehensweise wird als Doppeltangentenregel bezeichnet. Im Gleichgewichtszustand stimmen die chemischen Potentiale μ^α und μ^β einer Komponente überein, während sich die chemischen Potentiale außerhalb des Gleichgewichtszustandes unterscheiden.^[141, 142]

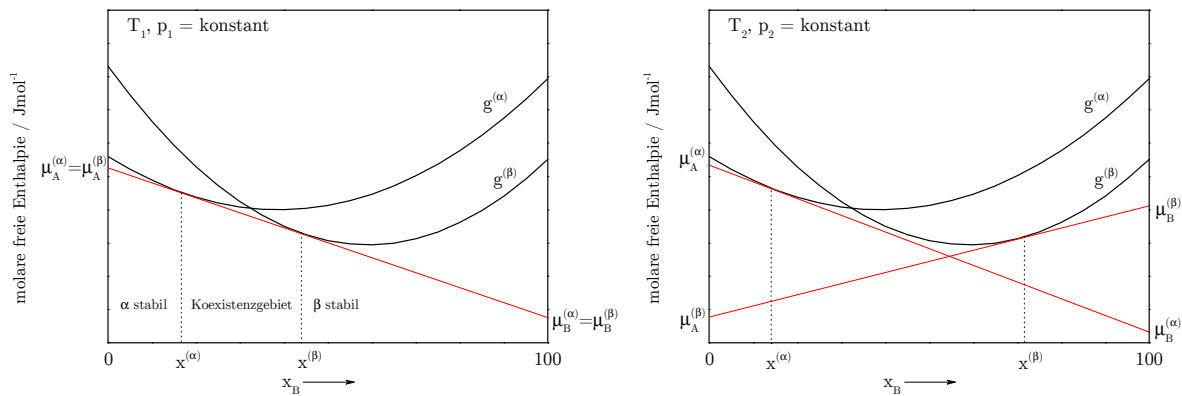


Abbildung 2.28: Graphische Darstellung der freien molaren Enthalpie im Gleichgewichtszustand (links) und außerhalb des Gleichgewichtszustandes (rechts)

Mithilfe der Doppeltangentenregel lässt sich der Gleichgewichtszustand zwischen unterschiedlichen Phasen ermitteln, wodurch man alle thermodynamischen Kenngrößen bestimmen kann (vgl. Abbildung 2.29 T_2 , T_3 und T_4). Liegt kein Gleichgewichtszustand vor, handelt es sich um ein Einphasengebiet (vgl. Abbildung 2.29 T_1). Bei der eutektischen Temperatur liegen die chemischen Potentiale der Komponenten $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ und $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ auf einer Tangente (vgl. Abbildung 2.29 T_E). Um ein Schmelzdiagramm zu erhalten, müssen genügend solcher temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtszustände bestimmt werden. Dabei wird die Temperatur gegen die Zusammensetzung für jeden Gleichgewichtszustand aufgetragen (vgl. Abbildung 2.29; unten rechts). Die Zusammensetzung des Gleichgewichts bei einer definierten Temperatur kann neben der graphischen Auswertung auch über das Newton-Raphson-Verfahren (numerischen Lösung von nichtlinearen Gleichungen) ermittelt werden.^[141-144]

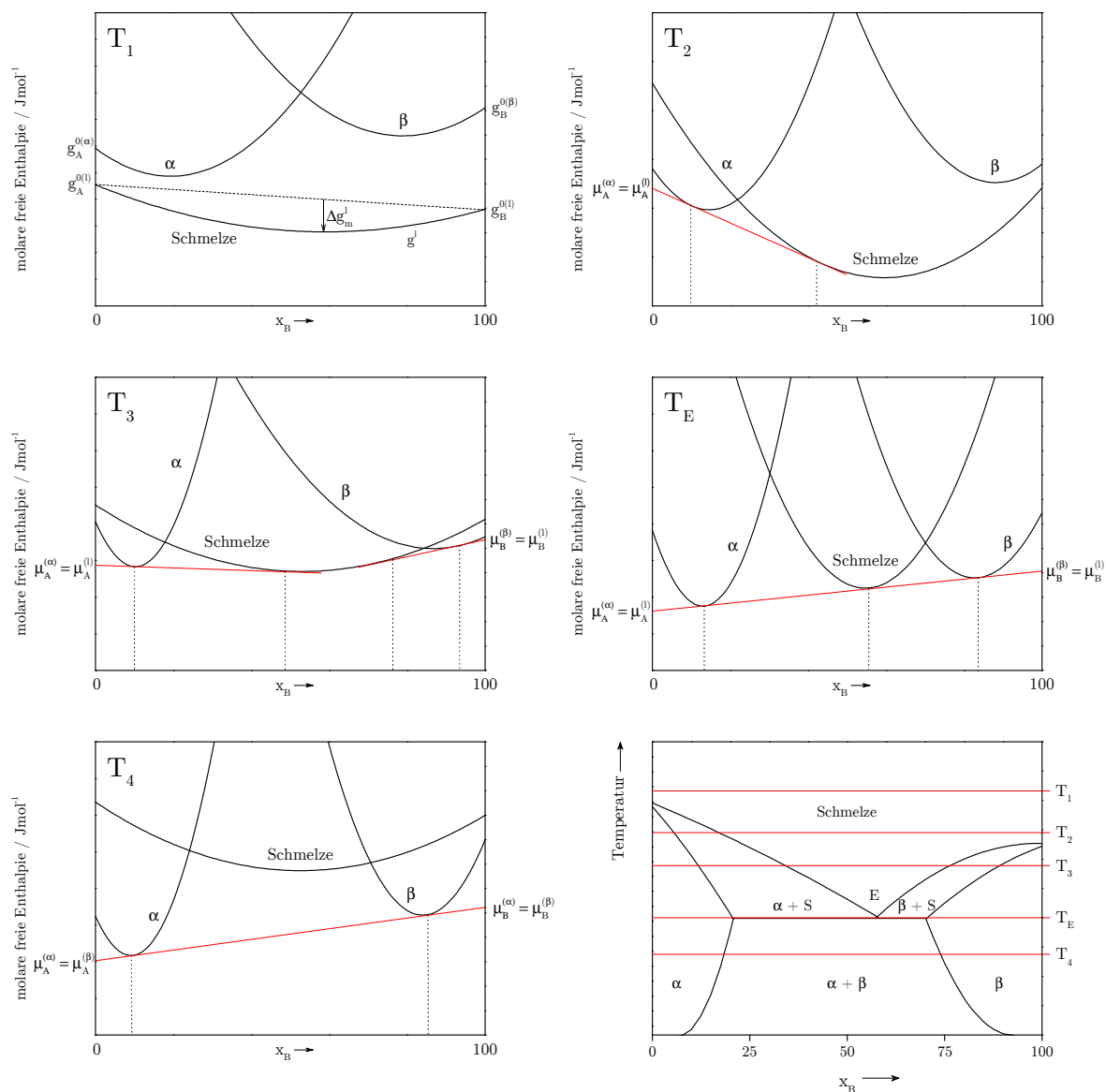


Abbildung 2.29: Schematischer Verlauf der molaren freien Enthalpie der Phasen α , β und Schmelze bei konstantem Druck und entsprechender Temperatur sowie das zugehörige Schmelzdiagramm (unten rechts)

3 Motivation und Zielsetzung

In der heutigen Zeit wird der globale Energiebedarf zum Großteil durch fossile Kraftwerke gedeckt. Sowohl die Ressourcenknappheit als auch die lokale Beschränktheit der Vorkommen der fossilen Energieträger Gas, Öl und Kohle dürfte die wirtschaftliche Preisentwicklung dieser Rohstoffe sowie die Abhängigkeit von einzelnen Exportstaaten weiter ansteigen lassen. Des Weiteren werden bei fossilen Kraftwerken große Mengen an Schadstoffen freigesetzt, deren Auswirkungen auf Mensch und Natur heute schon spürbar sind. Langfristig muss ein Wechsel der Energieversorgung stattfinden, um den rasant ansteigenden Energiebedarf ökologisch und ökonomisch zu decken. Um nicht auf Atomkraftwerke zurückzugreifen zu müssen, deren Gefahrenpotential, u.a. bei der Endlagerung von Brennstäben, ein stetiges Diskussionsthema darstellt, sollten erneuerbare Energien als ökologische Alternative in Betracht gezogen werden.

Solarthermische Kraftwerke sind insbesondere für die zentrale Energieversorgung in Gebieten mit hoher Sonneneinstrahlung geeignet. Parabolrinnen-Kraftwerke sind seit Jahren im Markt etabliert und liefern CO₂-neutralen Strom im MW-Bereich. Im Hinblick auf eine Senkung der Stromgestehungskosten sowie einer Erhöhung der Wettbewerbsfähigkeit hat diese Technologie aber noch großes Optimierungspotential. Die Weiterentwicklung von potentiellen Wärmeträgern kann eine Erhöhung der Turbinenauslastung und eine Steigerung des Wirkungsgrades der Kraftwerke ermöglichen. Momentan wird ein synthetisches Thermoöl als Wärmeträger verwendet, das aufgrund der geringen Zersetzungstemperatur die Turbineneintrittstemperatur auf 385-390 °C limitiert. Durch die Substitution des Thermoöls durch preiswertere Wärmeträger, die eine höhere thermische Stabilität besitzen, könnten deutlich höhere Prozesstemperaturen realisiert werden. Um die Versorgungstabilität zu erhöhen, können solarthermische Kraftwerke mit thermischen Energiespeichern ausgestattet werden. Sensible Speicher weisen in der Regel zwar eine geringere Energiedichte auf, lassen sich aber einfacher und kostengünstiger realisieren, vor allem wenn nur ein Medium für Solarfeld und thermischen Speicher verwendet wird.

Auch Solarturm-Kraftwerke stellen reale Alternativen mit großem Optimierungspotential zu den gängigen Kraftwerkstypen dar. Im Gegensatz zu Parabolrinnen-KW werden hier wesentlich höhere Prozesstemperaturen erreicht, die den Einsatz einer Gasturbine erlauben. Zudem sind die Wegstrecken des Wärmeträgers deutlich geringer als bei Parabolrinnen-KW. Auch Solarturm-KW können mit thermischen Speichern kombiniert werden, um die Energienachfrage während sonnenarmer Stunden zu decken.

Anorganische Wärmeträger können neben der Verwendung in solarthermischen Kraftwerken auch zur Wärmerückgewinnung in Industrieprozessen eingesetzt werden und garantieren somit einen nachhaltigeren Umgang mit bereitgestellter Energie. Die überschüssige thermische Energie kann nach dem eigentlichen Prozessschritt in einem Sekundärprozess effizient genutzt werden. Je nach herrschenden Bedingungen sind unterschiedliche Anwendungen denkbar. Von der Gebäudetemperierung bis hin zur Umwandlung in elektrische Energie sind viele Szenarien mit anorganischen Wärmeträgern realisierbar. Um einen nachhaltigen Betrieb zu erreichen, sind je nach Einsatzgebiet anwendungsspezifische Wärmeträger notwendig. Diese effiziente Ausnutzung der (Primär-)Energie reduziert nicht nur den Ausstoß von Schadstoffen, sondern birgt auch ein großes Potential im Hinblick auf Kosteneinsparungen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung von Wärmeträgern für den Einsatz in solarthermischen Kraftwerken. Die zu entwickelnden Wärmeträger sollen hierbei sowohl im Solarfeld als auch als sensible Speicher eingesetzt werden können. Mit Blick auf die einschlägige Literatur zeichnen sich Salzmischungen aus Nitratverbindungen als vielversprechende Kandidaten ab. Eine gängige Mixtur, die bereits als sensibles Speichermedium etabliert ist, stellt die binäre Mischung Natriumnitrat-Kaliumnitrat dar. Aus diesem Grund ist es das Hauptziel dieser Arbeit, einen nitratbasierten Wärmeträger für den Einsatz in Parabolrinnen-KW zu entwickeln, der einen Schmelzpunkt unterhalb von 120 °C und eine thermische Stabilität von > 500 °C aufweist. Selbstverständlich müssen die restlichen thermophysikalischen sowie chemischen Kennwerte auch in das Anforderungsprofil passen. Eine weitere signifikante Kenngröße ist die Wärmekapazität als Maß für die Speicherfähigkeit thermischer Energie. Korrosionsuntersuchungen unter dynamischen Bedingungen sollen die technologische Realisierbarkeit mit etablierten Konstruktionsmaterialien prüfen. Letztlich muss ein günstiger Materialpreis die großtechnische Umsetzung ermöglichen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, ein Wärmeträger-System für die Verwendung im Solarturm-KW zu entwickeln. Hierbei werden Chloridverbindungen favorisiert, die bei Dauerbetriebstemperaturen von über 750 °C einsetzbar sind und einen Schmelzpunkt unterhalb von 260 °C aufweisen.

Abschließend wurden Untersuchungen zu niedrigschmelzenden Salzschnmelzen, die aus unterschiedlichen Kationen und Anionen aufgebaut sind, durchgeführt. Angestrebt werden Systeme, die sich durch Schmelztemperaturen unter 50 °C auszeichnen. Gegenwärtig besitzt die bekannteste, niedrigschmelzende Salzmischung eine Schmelztemperatur von 53 °C.^[69] Durch geeignete Materialkombination sollen neuartige Systeme generiert werden, die unterhalb von 50 °C in die flüssige Phase übergehen.

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Materialien

Bei der Entwicklung und Optimierung eines Wärmeträgers für solarthermische Kraftwerke dienten Nitratverbindungen als Ausgangspunkt. Hierbei sind sowohl die Alkalinitrate NaNO_3 und KNO_3 als auch die Erdalkalinitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Bestandteile der Mischungen. Alle vier Verbindungen sind in hoher Reinheit ($> 99\%$) kommerziell zugänglich. Die Entwicklung eines Hochtemperatur-Wärmeträgers erfolgte aus den Chloridverbindungen LiCl , NaCl , KCl sowie CsCl . Zur Entwicklung von Systemen für Niedrigtemperatur-Anwendungen wurden hauptsächlich Nitrate und Nitrite der Alkali- und Erdalkaligruppe herangezogen, die durch geringe Mengen an Caesiumchlorid und/oder Lithiumsulfat modifiziert werden. Zudem wurde Kaliumphosphat im binären System Kalium-Nitrat-Phosphat verwendet.

Tabelle 4.1: Verwendete Ausgangsverbindungen³

Chlorid	Nitrit	Nitrat	Sulfat	Phosphat
LiCl	NaNO_2	LiNO_3	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	K_3PO_4
NaCl	KNO_2	NaNO_3		
KCl	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	KNO_3		
CsCl		CsNO_3		
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
		$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$		
		$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		

³ P.A. Chemikalien der Firma Merck KGaA.

4.2 Mischungsherstellung

4.2.1 Synthese von anorganischen Wärmeträgern

Abbildung 4.1 zeigt den Prozess zur Herstellung von anorganischen Mischungen.

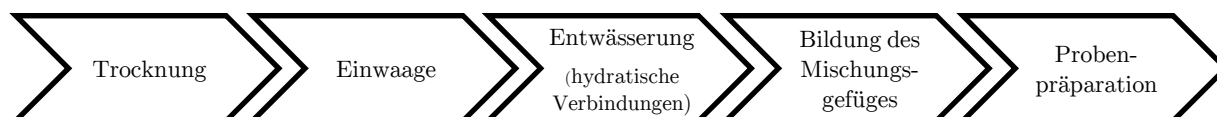


Abbildung 4.1: Prozess für die Herstellung von Salzschnmelzen

Zunächst wurde bei (stark) hygroskopischen Substanzen, wie Chloriden, das Material vortrocknet. Chemikalien, die mit der Zeit Feuchtigkeit aus der Umgebung aufnehmen, müssen vor der Einwaage vom anhaftenden Wasser befreit werden, da insbesondere die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von einem definierten Verhältnis der Komponenten abhängt. Dabei wurden die Chemikalien in einem offenen Tiegel platziert und bei 120 °C für 3 Stunden im Vakuum getrocknet. Direkt im Anschluss erfolgte die Einwaage der Komponenten. Mittels Analysewaage wurden die Chemikalien in einem definierten Mischungsverhältnis eingewogen.

Hydratbildende Verbindungen wie Calciumnitrat-Tetrahydrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden vor dem eigentlichen Mischungsprozess in einer Schlenk-Apparatur entwässert. Für Calciumnitrat-Hydrat wurde eine Entwässerungstemperatur von 250 °C gewählt, da die Zersetzungstemperatur des Hydrats ca. 210 °C beträgt, ein Wert, der mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt wurde (vgl. Abbildung 2.17).

Im Anschluss an die Entwässerung erfolgte die Bildung des Mischungsgefüges. Zunächst wurde die wasserfreie Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor die stetige Erwärmung in den flüssigen Zustand erfolgte. Die Endtemperatur richtete sich nach den Zersetzungstemperaturen der jeweiligen Komponenten. Für die Verbindungsklassen Nitrite, Nitrate und Chloride gibt Tabelle 4.2 einen Überblick über die verwendeten Mischungstemperaturen.

Tabelle 4.2: Mischungstemperaturen der Verbindungsklassen bei der Probenherstellung

Verbindung	Mischungstemperatur / °C
Nitrit	350
Nitrat	400
Chlorid	800

Die Mischungen wurden für 1,5 Stunden bei der oben erwähnten Temperatur gehalten. Im Anschluss erfolgte die langsame Abkühlung auf Umgebungstemperatur, wobei sich das Mischungsgefüge einstellt. Die einzelnen Komponenten bilden dann eine Mischung mit einem charakteristischen, komponentenabhängigen Phasen- und Schmelzverhalten. Abschließend erfolgte die Probeentnahme und -präparation für die nachfolgenden Analysen.

4.2.2 Syntheseroute zur Einarbeitung von Nanopartikeln

Als Nanopartikel wurden Aluminiumoxid-Partikeln Al_2O_3 (NANOBYK[®] 3600 der Firma BYK-Chemie) verwendet. Dieses Produkt ist als Dispersion im Lösungsmittel Wasser erhältlich, wobei der Anteil der Al_2O_3 -Partikeln zwischen 50–55 Gew.-% liegt. Der mittlere Teilchendurchmesser der Nanopartikeln beträgt nach Herstellerangaben $d_{50} = 40$ nm.

Die Synthese der Nanofluide erfolgte durch definierte Einwaage von Salz und Dispersion, bei einer Gesamtmasse von 3,0 mg. Durch Zugabe von 100 ml demineralisiertem Wasser wurde das Salz gelöst. Die Homogenisierung erfolgte dann im Ultraschall-Bad und dauerte 3,5 Stunden. Im Anschluss wurde die Lösung in eine Petrischale überführt und auf einer Heizplatte platziert. Bei einer Temperatur von 55 °C wurde dann das Wasser langsam verdampft, es verbleibt reines Nanofluid (vgl. Abbildung 4.2).

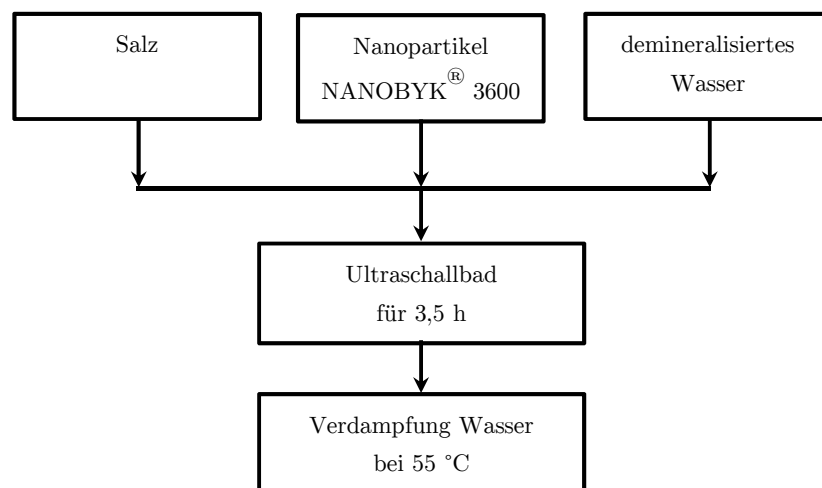


Abbildung 4.2: Prozess zur Einarbeitung von Nanopartikeln in eutektische Salzmischungen

4.3 Charakterisierung hinsichtlich thermischer Kennwerte

4.3.1 Schmelzpunktbestimmung

Dynamische Differenzkalorimetrie - DSC

Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie⁴ (engl.: *Differential Scanning Calorimetry*, „DSC“) können sowohl Schmelztemperaturen als auch Liquidus- und Solidustemperaturen von anorganischen Gemischen ermittelt werden. Jede Phasenumwandlung ist mit einer Änderung der Enthalpie verbunden. Um eine Verbindung oder Mischung vom festen in den flüssigen Zustand zu überführen, wird eine bestimmte Schmelzenthalpie benötigt. Diese Schmelzenthalpie lässt sich mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmen. Für die Schmelztemperatur lässt sich während des Aufschmelzvorgangs nur ein schmaler Schmelzpeak beobachten, wie etwa bei Verbindungen oder eutektischen Mischungen. Dagegen sind für nicht-eutektische Mischungen mehrere Schmelzpeaks im Verlauf des Aufschmelzens erkennbar. Der erste Schmelzpeak gibt die Solidustemperatur und der letzte die Liquidustemperatur wieder.

Als Messprinzip dient die dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie, wobei Probe und Referenz demselben Temperatur-Zeit-Programm ausgesetzt werden und der jeweilige notwendige Wärmestrom gemessen wird. Die Messung erfolgt bei einer Heizrate von 10 K/min und einer Probenmasse von 10-15 mg unter Luft.

Melting-Point-System - MP

Als Methode zur Bestimmung der Liquidustemperaturen diene ein Schmelzpunktmesssystem⁵. Bei diesem Messverfahren wird die Lichttransmission der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Diese Methode ist daher ungeeignet für transparente Proben wie Gläser. Die Temperatur bei einer Transmission von 40% und einer Heizrate von 5 K/min wird als Liquidustemperatur definiert. Das Verfahren ist besonders für schnelle Messungen geeignet. Diese Methode wurde ausschließlich für das System $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ in Kapitel 5.5 verwendet.

⁴ TA Instruments DSC Q100[®].

⁵ Mettler Toledo MP70[®].

4.3.2 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität wird mittels Thermogravimetrie⁶ bestimmt. Bei diesem Messverfahren wird die Masse bzw. Massenänderung in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit aufgezeichnet. Die Probe mit einer Masse zwischen 10 und 15 mg wurde bei einer Heizrate von 10 K/min auf 350 °C aufgeheizt und anschließend für 30 min bei dieser Temperatur gehalten, um enthaltenes Kristallwasser bzw. anhaftende Feuchtigkeit auszutreiben. Nach der Entwässerung erfolgte die Aufheizung mit einer Heizrate von 10 K/min bis 550 °C bzw. 600 °C. Der Probenraum wurde dabei von Luft oder Stickstoff durchströmt.

4.3.3 Spezifische Wärmekapazität

Die Bestimmung der spezifischen, isobaren Wärmekapazität c_P erfolgt mittels dynamischer Differenzkalorimetrie⁷. Die Wärmekapazität wurde in Anlehnung an die DIN 51007 durch drei Messungen, d.h. leerer Probeniegel, Probeniegel mit Saphir (Referenz) sowie Probeniegel mit Probe, ermittelt. Alle drei Messungen folgen demselben Messprotokoll. Dabei wurde die Probe isotherm im flüssigen Zustand, knapp über dem jeweiligen Schmelzpunkt, für 15 min gehalten und der Wärmestrom abgeglichen. Die eigentliche Messung erfolgte sodann bei 10 K/min bis 425 °C.

⁶ TA Instruments TGA Q500[®].

⁷ TA Instruments DSC Q100[®].

4.4 Korrosionsuntersuchungen

4.4.1 Herstellung der Probekörper

Für die Korrosionsuntersuchungen wurde ein kommerziell erhältliches Absorberrohr *HEMS11* aus Stahl von Archimede Solar Energy verwendet, das gegenwärtig in Parabolrinnen-KW verbaut wird. Dieses Produkt ist ausgelegt auf nitratbasierte Wärmeträger für Anwendungen bis 580 °C und einem maximal zulässigen Innendruck von 40 bar. Der Werkstoff dieses Absorberrohres ist ein nichtrostender, austenitischer Stahl mit Titanstabilisierung (vgl. Tabelle 4.3). Der Werkstoffkurzname des Stahls lautet X6CrNiMoTi17-12-2 mit der Werkstoffnummer 1.4571 (EN 10027-2). Im amerikanischen Raum wird dieser Werkstoff gemäß AISI (*American Iron and Steel Institute*) als 316Ti-Stahl bezeichnet. Die Innen- und Außenflächen des Stahls sind elektropoliert und besitzen einen Mittelrauwert Ra von 0,2 μm (Feinschleifen). Das verwendete Absorberrohr hat einen Außendurchmesser von 70 mm und eine Wandstärke von 3 mm.

Tabelle 4.3: Bestandteile des Stahlwerkstoffs X6CrNiMoTi17-12-2

Material	Cr	Ni	Mo	Mn	C	Ti	Si
Anteil %	16,5 – 18,5	10,5 – 13,5	2 – 2,5	≤ 2	Max. 0,08	5 * C $\leq 0,7$	≤ 1

Die Probekörper wurden aus dem kommerziellen Absorberrohr für solarthermische Kraftwerke herausgetrennt (vgl. Abbildung 4.3). Die Probenlänge l der Probekörper beträgt 50 mm bei einer Breite b von 15 mm. Die Probengeometrie für die Charakterisierung via Rasterelektronenmikroskopie beträgt $l=10$ mm und $b=15$ mm.

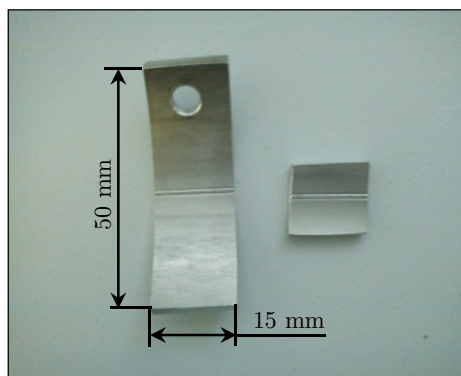


Abbildung 4.3: Probengeometrie der turbulent beanspruchten Proben (links) sowie des Probekörpers für die Rasterelektronenmikroskopie (rechts)

Die Probenkörper wurden über 4 h in einem Gemisch aus Aceton und Isopropanol gereinigt. Im Anschluss wurden die Proben im Vakuumofen bei 60 °C für 10 Std. getrocknet.

4.4.2 Messapparatur

Die Korrosionsuntersuchungen wurden in einem eigens angefertigten Prüfstand durchgeführt (Abbildung 4.4). Dadurch lässt sich der Dauerbetrieb in solarthermischen Kraftwerken adäquat simulieren. Durch den Einsatz von keramischen Infrarot-Flächenstrahlern lassen sich Temperaturen von bis zu 850 °C realisieren. Integrierte Thermofühler ermöglichen eine exakte Temperaturführung im Probenraum. Der Tiegel, in dem sich die Salzschnmelzen befinden, besteht aus dem feuerfesten Material Alsint 99,7. Diese Oxidkeramik besteht zum Wesentlichen aus Al_2O_3 (99,7%), wobei die restlichen 0,3% sich hauptsächlich aus MgO und SiO_2 zusammensetzen. An der oberen Außenseite des Tiegels wurden punktuell Kalkspatstreifen angebracht, die als Auflagefläche für die Probenhalterung dient. Dies ist insofern notwendig, da Tiegel und Probenhalterung eine unterschiedliche Längenausdehnung aufweisen und beim Temperieren die Gefahr von Rissbildungen am Tiegel besteht. Als Isolationsmaterial wurden feuerfeste Schamottplatten mit einer Wandstärke von 60 mm verwendet, die an allen Seiten sowie Boden und Deckel angebracht sind. Aus Sicherheitsgründen und zur besseren Isolierung wurden jeweils zwei solcher Schamottplatten nacheinander montiert. Ein gängiger Motor liefert eine Drehbewegung, die durch einen an der Motorwelle angebrachten Exzenter in translatorische Bewegung umgewandelt wird und die axiale Führung der Probengestänge ermöglicht. Die Bewegungsgeschwindigkeit betrug während des Dauerversuchs etwa 2,0 m/s. Damit können die Proben unter dynamischen Bedingungen ausgelagert werden. Die Probenkörper sind über ein eloxiertes Blech, das für mehrere Tage bei 800 °C unter Luft ausgelagert wurde, an einem Gestänge befestigt. Es können bis zu 12 Proben simultan charakterisiert werden.

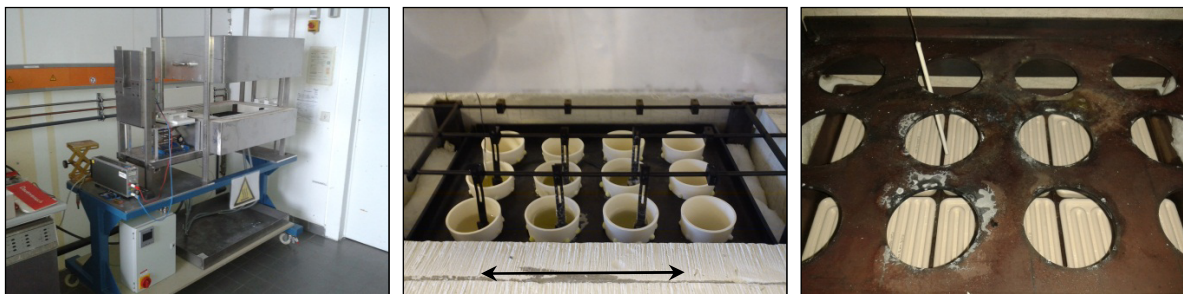


Abbildung 4.4: Angefertigte Apparatur für Korrosionsuntersuchungen

4.4.3 Durchführung der Messungen

Zur Messdurchführung werden die Probekörper am Gestänge befestigt. Das zu untersuchende Salz wird im festen Zustand in den Probenraum gefüllt. Die Anlage wird verschlossen und langsam bis knapp über den Schmelzpunkt des Salzes temperiert. Aufgrund der geringeren Dichte im flüssigen Zustand muss Salz nachdosiert werden, bis das notwendige Volumen von etwa $0,15 \text{ m}^3$ erreicht ist und die Proben vollständig im Salz eingetaucht sind. Sobald das komplette Salz aufgeschmolzen ist, wird die Temperatur im Probenraum bzw. des Salzes auf 450 °C erhöht. Bei dieser Temperatur wird der Motor eingeschaltet und die Proben bewegen sich periodisch im Probenraum. Die Dauer der Untersuchungen betrug 2.880 Std. (120 Tage) bei einer konstanten Temperatur von 450 °C .

4.4.4 Probenanalyse

Für die Auswertung der Korrosionsuntersuchungen wurden sowohl die Stahlproben als auch die eingesetzte Salzmischung vor und nach der Messung charakterisiert. Die Stahlproben wurden vor der Analyse gereinigt und getrocknet. Zunächst wurde anhaftendes Salz mit demineralisiertem Wasser von der Stahlprobe gewaschen und diese anschließend im Aceton-Isopropanol-Bad für 4 h gelagert. Die Trocknung erfolgt im Vakuumofen bei 60 °C . Für die Charakterisierung des Salzes bedarf es keiner speziellen Präparation.

Charakterisierung der Stahlproben

Die Stahlproben werden anhand der Massenänderung sowie der Oberflächenmorphologie analysiert. Die Änderung der Probenmasse liefert erste Informationen über die Korrosionsneigung. Durch Massenzunahme oder -abnahme lassen sich erste Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten ziehen. Die Messungen wurden mit einer Analysewaage durchgeführt. Mittels Rasterelektronenmikroskop⁸ lässt sich die Oberflächenmorphologie analysieren. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (kurz EDX) gibt Aufschluss über die Zusammensetzung der Oberfläche der Stahlprobe.

⁸ Hitachi™ FE-SEM S-4800 Typ II®.

Charakterisierung des anorganischen Wärmeträgers

Auch die Salzmischungen wurden vor und nach den Korrosionsuntersuchungen analysiert. Die Charakterisierung des Schmelzpunktes und der thermischen Stabilität geben Informationen über eine mögliche Änderung der Zusammensetzung. Eine Abnahme des Schmelzpunktes und eine geringere thermische Stabilität sind ein Indikator für die Umsetzung von Nitrat zu Nitrit. Der Schmelzpunkt wird mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (siehe 4.3.1) und die thermische Stabilität mittels Thermogravimetrie (siehe 4.3.3) bestimmt.

4.5 Analyse eutektischer Mischungen mittels Zentrifugation

4.5.1 Aufbau und Funktion der Zentrifuge

Aufgrund des Auftretens eines Minimums der freien Mischungsenthalpie ($\Delta G = \text{Minimum}$) liegt als erste flüssige Phase beim Abkühlen immer das Eutektikum E vor (vgl. Kapitel 2.4.4). Dieses thermodynamische Phänomen kann anhand eines Phasendiagrammes erläutert werden (vgl. Abbildung 4.5). Kühlt man eine binäre Mischung A-B bei einer Zusammensetzung von $x_A = 25 \text{ Mol-}\%$ und einer Starttemperatur von T_1 ab, so beginnt die Komponente A ab der Temperatur T_2 auszukristallisieren. Ab der Temperatur T_2 liegt ein Zweiphasengebiet vor, das sich aus dem reinen Feststoff A sowie der Schmelze zusammensetzt. Mit abnehmender Temperatur kristallisieren immer mehr Teilchen der Komponente A aus, wodurch der Anteil von A in der Schmelze abnimmt und die Schmelze „B-reicher“ wird. Die Zusammensetzung der Schmelze bewegt sich entlang der Liquiduslinie. Die Zusammensetzung bei einer Temperatur T_3 setzt sich entsprechend T_2 aus einem Anteil von reinem A und von der Schmelze zusammen, das über das Hebelgesetz der Strecken z_A und z_S auf der Konode bestimmt werden kann. Im Eutektikum stehen die drei Phasen A, B und S (Schmelze) im Gleichgewicht. Beim Unterschreiten der Schmelztemperatur des Eutektikums liegt keine flüssige Phase mehr vor. Die Schmelze ist vollständig auskristallisiert unter Bildung von Feststoffen (A und B). Analog verhält sich das System beim Erwärmen, nur in umgekehrter Reihenfolge. Erwärmt man das System bei einer Zusammensetzung von $x_A = 25 \text{ Mol-}\%$ ($T < T_E$), so liegt bei T_E neben den festen Phasen A und B auch die Schmelze mit der eutektischen Zusammensetzung vor. Bei der Bestimmung von eutektischen Mischungen

mittels Zentrifuge wird genau dieses thermodynamische Verhalten ausgenutzt. Ziel ist es, beim Erwärmen die flüssige, eutektische Phase von den Feststoffen A und B zu trennen.

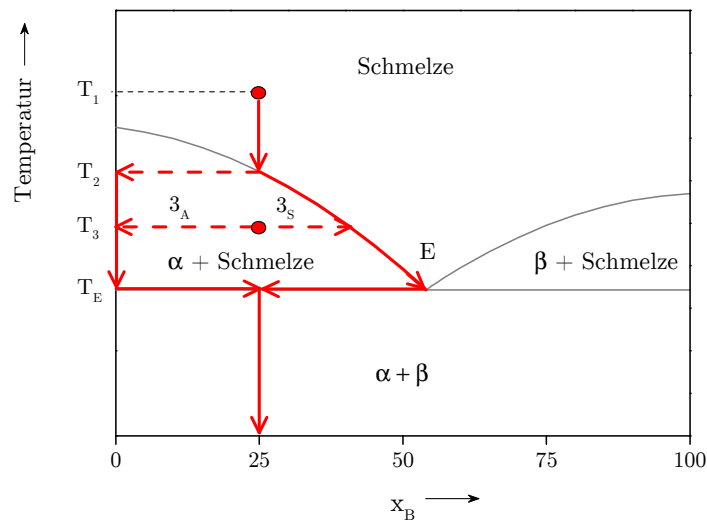


Abbildung 4.5: Interpretation eines binären Phasendiagrammes beim Abkühlvorgang

Die in der Zentrifuge befindliche Probe wird dabei sukzessive aufgewärmt, bei gleichzeitiger kontinuierlicher Rotation der Probe. Beim Erreichen der eutektischen Temperatur wird die flüssige Phase aufgrund der Zentrifugalkraft abgetrennt. Dabei wird die flüssige Phase durch ein feines Metallgitter, das als Ummantelung der Probe angebracht ist, an die Außenwand des Messraumes geschleudert. An dieser Außenwand befindet sich ein Kontaktsensor, der bei Berührung mit flüssiger Substanz die Heizvorrichtung abschaltet und den Probenraum mit Argon durchspült.

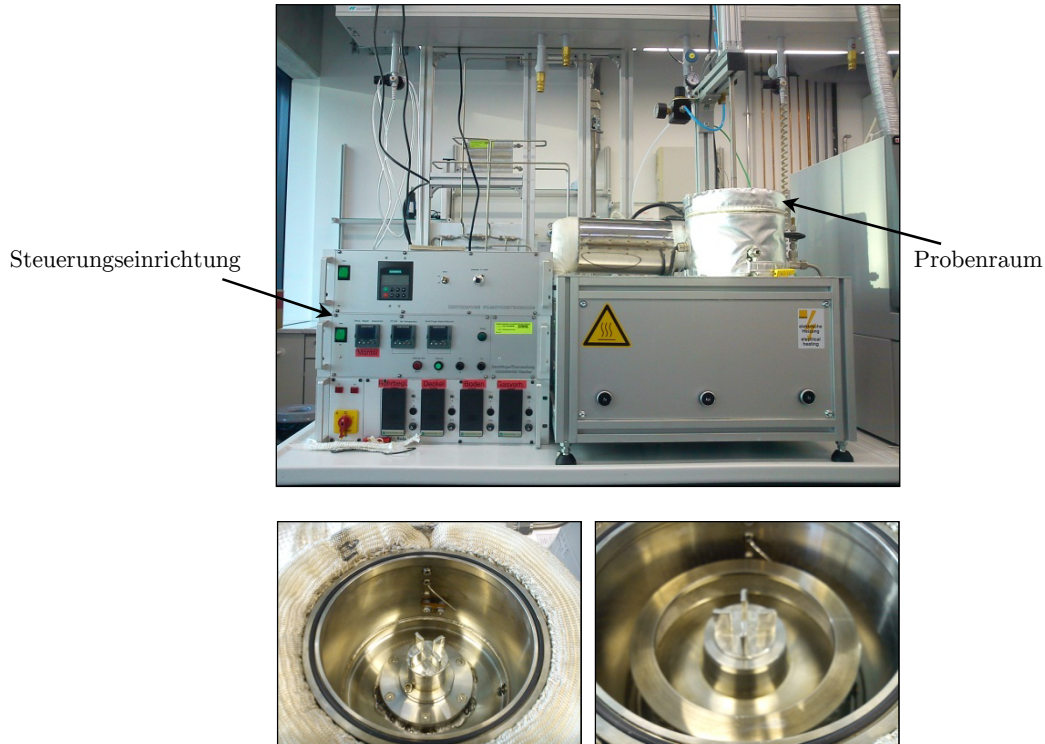


Abbildung 4.6: Zentrifuge am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Universität Erlangen-Nürnberg (oben), Probenraum ohne Einsatz (unten, links) und mit Einsatz (unten, rechts)

4.5.2 Versuchsdurchführung

Im Vorfeld der Messung wurden die Ausgangssalze, insbesondere Hydrate, getrocknet, da enthaltenes Wasser die Mischungszusammensetzung verfälscht. Die Substanzen wurden nach der Trocknung ohne exakte Kenntnis des Mischungsverhältnisses in den Probeneinsatz der Zentrifuge dosiert. Anschließend wurde der Probenraum sukzessive bis zu einer Temperatur von etwa 20 °C unter der erwarteten Solidustemperatur temperiert. Die Drehzahl betrug dabei etwa 150 U/min. Nach dem Erreichen dieser Zwischentemperatur wurde der Bodensatz, der durch das Metallgitter ausgetreten war, entfernt. Danach wird der Probenraum bei einer Heizrate von etwa 1 K/min und einer konstanten Drehzahl von 150 U/min aufgeheizt. Dies erfolgt solange, bis erste eutektische Phase an die Probenaußenwand geschleudert wird und die Anlage abschaltet. Während der Abkühlungszeit verfestigt sich die eutektische Phase. Bei Raumtemperatur wird dieses Material mit demineralisiertem Wasser herausgewaschen. Dann wurde der Großteil des Wassers am Rotationsverdampfer entfernt, bevor die eutektische Salzmischungen im Ölbad bei einer Temperatur von 60 °C und unter

Vakuum vollständig entwässert und getrocknet wird. Mittels Ionenchromatographie wurde im Anschluss der Gehalt an den einzelnen Ionen detektiert.

Die Zentrifuge liefert eine Zusammensetzung der Komponenten, die im Idealfall der eutektischen Mischung entspricht. Die ermittelte Mischung wird im Anschluss synthetisiert und die Schmelztemperatur (T_m) bzw. die Übergangstemperaturen (T_S und T_L) mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Entwicklung und Optimierung von anorganischen Salzschnmelzen für Parabolrinnen-KW

Gegenwärtig wird ausschließlich synthetisches Öl, eine eutektische Mischung aus Biphenyl und Diphenylether, als Wärmeträgermedium in Parabolrinnen-KW eingesetzt. Allerdings genügt dieses Synthetiköl nicht allen Anforderungen. Wie erwähnt, sind die Turbineneintrittstemperaturen aufgrund der relativ geringen thermischen Stabilität dieses Mediums auf 390 °C limitiert. Um höhere Prozesstemperaturen zu erreichen, wird eine Substitution des bestehenden Mediums durch anorganische Salzschnmelzen angestrebt. Zwar besitzen die meisten anorganischen Verbindungen eine ausreichend hohe thermische Stabilität, verfügen allerdings auch über hohe Schmelztemperaturen, die nicht unterschritten werden dürfen. Nitratmischungen werden dabei aufgrund ihrer relativ geringen Schmelztemperaturen favorisiert.

Die Entwicklung einer geeigneten Salzmischung für die Verwendung in Parabolrinnen-KW konzentriert sich deshalb auf Systeme, die im Temperaturbereich zwischen 120 °C und 550 °C eingesetzt werden können. Da anorganische Systeme meist hohe Schmelzpunkte aufweisen, liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Reduktion des Schmelzpunktes. Ein niedriger Schmelzpunkt ist vor allem aus anlagentechnischer Sicht erforderlich. Bei Stillstandzeiten der Anlage, etwa bei sonnenarmen Stunden oder Wartungsarbeiten, muss ein Kristallisieren des Wärmeträgers vermieden werden. Zwar besteht die Möglichkeit, ein Erstarren durch Begleitheizungen oder externe Zufeuerung zu verhindern, jedoch sind solche Zusatzmaßnahmen mit einem erheblichen wirtschaftlichen sowie technischen Aufwand verbunden. Die Salzmischung soll sowohl im Solarfeld (HTF-Medium) als auch im Speicher (TES-Medium) eingesetzt werden, um kostenintensive HTF-TES Wärmeübertrager zu umgehen. Um möglichst viel thermische Energie zu speichern, sollte der Wärmeträger möglichst hohe Energiespeicherdichten aufweisen. Zudem sollte sich der Wärmeträger durch einen möglichst geringen Rohstoffpreis auszeichnen, weshalb kein Lithium- oder Caesiumnitrat verwendet wird.

5.1.1 Thermische Analyse

5.1.1.1 Schmelzpunkt

Das Phänomen der Schmelzpunktniedrigung von Mischungen dient als Grundlage der Entwicklung von neuen Wärmeträgern. Voraussetzung ist hierbei die Löslichkeit der beteiligten Komponenten im flüssigen Zustand. Als Ausgangsmischung wird das binäre System Natriumnitrat-Kaliumnitrat Na-K/NO₃, mit einer eutektischen Zusammensetzung von 50 Mol-% NaNO₃ und einen Schmelzpunkt T_m von 225 °C, sowie einer spezifischen Schmelzenthalpie $\Delta_{fus}h$ von 100 Jg⁻¹, herangezogen (vgl. Abbildung 5.1). Der Beginn des Schmelzbereiches liegt dabei bei ca. 220 °C und korrespondiert mit dem Beginn des Erstarrungsbereiches. Zudem findet eine „fest-fest“-Phasenumwandlung bei etwa 97 °C statt, die sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen beobachtet wird.

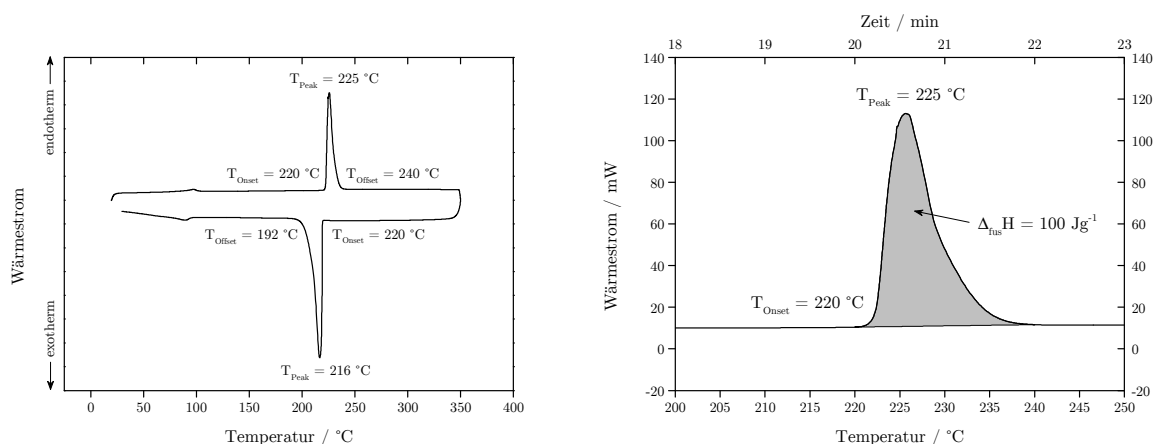


Abbildung 5.1: DSC-Verlauf der eutektischen Mischung von Na-K/NO₃ (links) sowie die Schmelzenthalpie (rechts)

Durch Erweiterung des Systems Na-K/NO₃ durch Calciumnitrat, erhält man die ternäre Mischung Na-K-Ca/NO₃, die u.a. unter dem Handelsnamen Hitec[®] XL bekannt ist. Die Zusammensetzung dieser Mischung beträgt 21 Mol-% NaNO₃, 54 Mol-% KNO₃ und 25 Mol-% Ca(NO₃)₂. Der Schmelzpunkt dieser Salzmischung beträgt 133 °C und liegt somit um 92 °C unterhalb des Schmelzpunktes der eutektischen Mischung von Na-K/NO₃ (Abbildung 5.2). In der Literatur findet man für dieses ternäre System eine Reihe von Publikationen, in denen unterschiedliche Zusammensetzungen sowie Schmelztemperaturen für das Eutektikum angegeben werden.^[70, 83] Diese Uneinigkeit liegt auch darin begründet, dass das System ab einem höheren Calcium-Gehalt typisch glasartige Eigenschaften beim Erwärmen und Abkühlen zeigt.^[83] So liegt bei hohem Calcium-Anteil kein definierter Schmelzpunkt vor,

sondern ein breiter Schmelzbereich, in dem die Verbindung langsam vom festen in den flüssigen Zustand übergeht. Die Salzmischung Hitec[®] XL besitzt einen relativ geringen Calcium-Anteil von 25 Mol-%, weshalb die Schmelz- und Erstarrungsbereiche deutlich ausgeprägt sind. Beim Aufheizen sind sowohl die Glasübergangstemperatur T_G bei 45 °C, als auch ein Rekristallisationsübergang T_C bei 93 °C gut erkennbar. Aufgrund des Calcium-Anteiles beträgt die spezifische Schmelzenthalpie dieser Nitratmischung lediglich 33,15 Jg⁻¹ (vgl. Abbildung 5.2 rechte Darstellung).

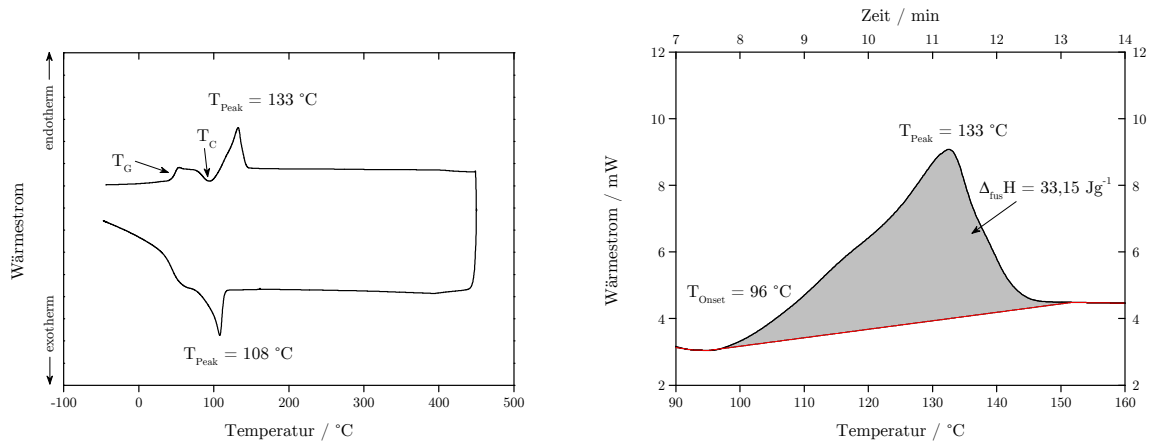


Abbildung 5.2: DSC-Verlauf der ternären Na-K-Ca/NO₃-Mischung (21-54-25 Mol-%) (links) sowie eine vergrößerte Darstellung des Schmelzpeaks (rechts)

Durch Zusatz von Bariumnitrat Ba(NO₃)₂ als vierte Komponente sollte eine Mischung erzeugt werden, deren Schmelzpunkt unterhalb von 120 °C liegt. Vorab wurde die Löslichkeit und Mischbarkeit von Ba(NO₃)₂ in Na-K-Ca/NO₃ geprüft. Hierbei wurde die Zusammensetzung der Ausgangsmischung Hitec[®] XL (21 Mol-% NaNO₃, 54 Mol-% KNO₃ und 25 Mol-% Ca(NO₃)₂) konstant gehalten und der Ba(NO₃)₂-Anteil sukzessive erhöht. Die gemessenen Schmelztemperaturen der quaternären Salzmischung in Abhängigkeit des Barium-Gehaltes sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

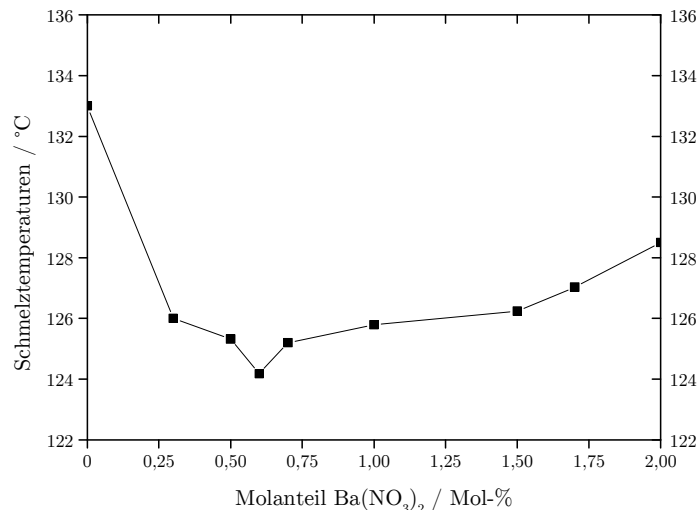


Abbildung 5.3: Schmelztemperaturen von Hitec[®] XL in Abhängigkeit vom Ba(NO₃)₂-Anteil

Durch die visuelle Beobachtung des Aufschmelzverhaltens konnte die vollständige Löslichkeit von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ im eutektischen Salzgemisch Na-K-Ca/ NO_3 bis zu 2 Mol-% nachgewiesen werden. Unterstützt wird diese Behauptung durch die DSC-Analysen, bei denen keine weiteren Schmelzpeaks oberhalb der hier angegebenen Schmelztemperaturen beobachtet wurden. Zudem konnte eine deutliche Schmelzpunkterniedrigung von Hitec[®] XL durch Zugabe von divalentem Ba^{2+} festgestellt werden. Bei einem Anteil von 0,6 Mol-% Bariumnitrat beträgt die Schmelztemperatur der quaternären Mischung 124 °C und liegt somit 9 °C unterhalb der von Hitec[®] XL.

Die Bestimmung der eutektischen Zusammensetzung erfolgt anhand von definierten Messreihen. Um ein systematisches Vorgehen zu gewährleisten, wird das quaternäre System auf das pseudo-binäre System reduziert. Hierbei werden die Molanteile der beiden Komponenten $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (1%) und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (21%) konstant gehalten und der Anteil der verbleibenden zwei Komponenten NaNO_3 bzw. KNO_3 variiert. In der Abbildung 5.4 sind die Liquidus- und Solidustemperaturen für eine Messreihe mit konstanten Barium- (1 Mol-%) und Calcium-Anteil (21 Mol-%) dargestellt. Sowohl die Solidus- als auch die Liquidustemperatur lassen sich mittels DSC-Analyse bestimmen. Beide Zustände sind mit einem Phasenwechsel verknüpft, für den eine bestimmte Wärmeenergie benötigt wird. Diese Phasenwechsel führen zu Temperaturpeaks in der DSC-Messung. Charakteristisch für nicht-eutektische Mischungen sind daher mehrere Temperaturpeaks während des Aufschmelzvorgangs.

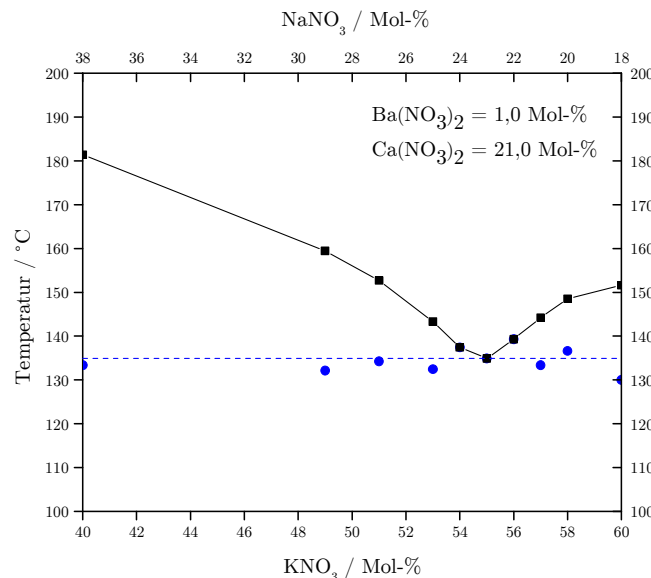


Abbildung 5.4: Auftragung der Liquidus- (schwarz) und Solidus- (blau)-Temperaturen bei konstantem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - (1 Mol-%) sowie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Anteil (21 Mol-%)

Der Übergang von pseudo-binären zu pseudo-ternären Systemen erfolgt durch Variation des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Anteils. Hierbei setzt sich ein pseudo-ternäres System aus einer Vielzahl von pseudo-binären Messreihen zusammen, mit den Variablen NaNO_3 , KNO_3 sowie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. In

der Abbildung 5.5 sind die pseudo-ternären Liquidusdiagramme bei einem konstanten Bariumnitrat-Anteil von 0,5 Mol-%, 0,6 Mol-%, 0,7 Mol-% sowie 1,0 Mol-% dargestellt.

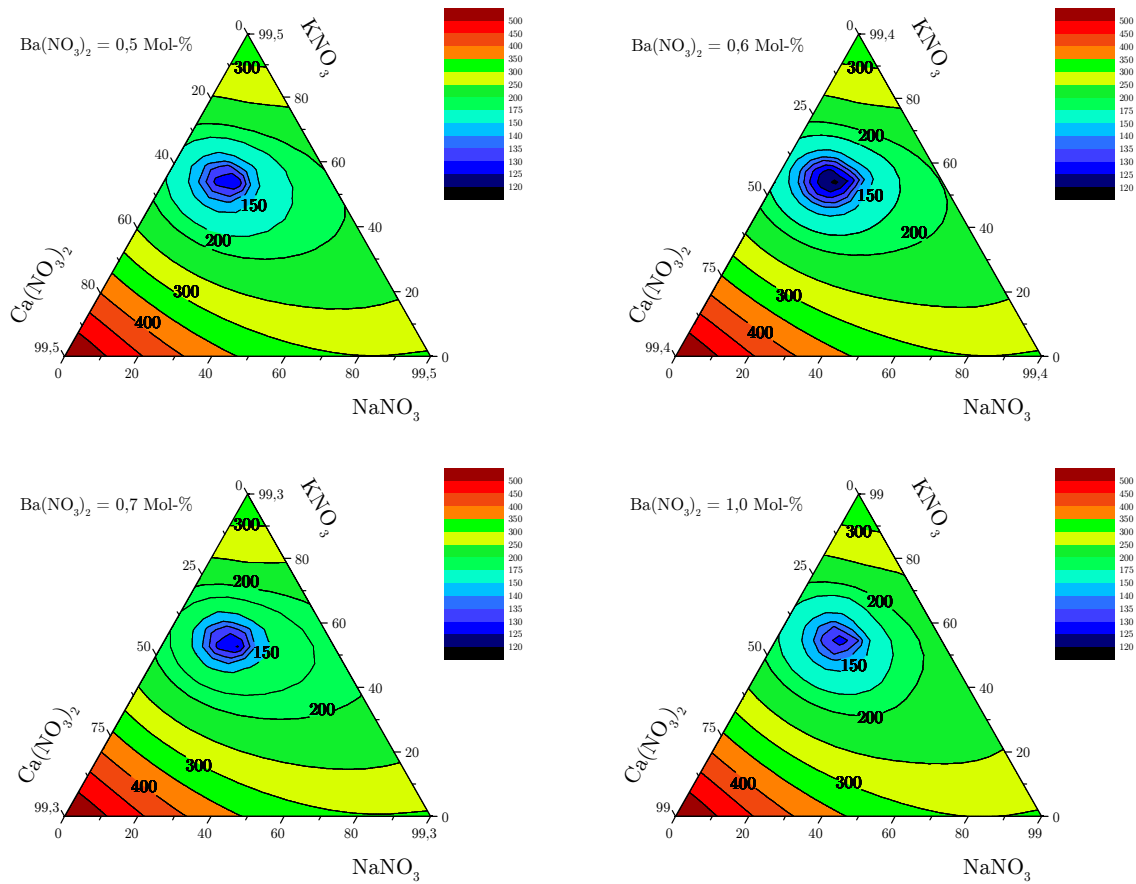


Abbildung 5.5: Farbkodierte Darstellung der pseudo-ternären Liquidusdiagramme von Na-K-Ca-Ba/NO₃ bei konstantem Bariumanteil

Nach Auswertung der pseudo-ternären Systeme, konnte die Eutektikums-Schmelztemperatur zu 118,5 °C abgeschätzt werden. Die entsprechende eutektische Zusammensetzung ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Eutektische Zusammensetzung der quaternären Mischung Na-K-Ca-Ba/NO₃

Nitrat	Mol-%	Gew.-%
NaNO ₃	19,6	14,4
KNO ₃	53,0	46,3
Ca(NO ₃) ₂	26,8	38,0
Ba(NO ₃) ₂	0,6	1,3

Das Schmelz- sowie Erstarrungsverhalten dieser neuartigen Mischung ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Bedingt durch den höheren Calcium-Anteil von 26,8 Mol-% der quaternären Mischung im Vergleich zur ternären Salzmischung Hitec[®] XL, verschiebt sich die

Glasübergangstemperatur T_G zu einer niedrigeren Temperatur von 40 °C. Dagegen bleibt die Rekristallisationstemperatur T_C konstant bei 93 °C. Die Umwandlung des glasartigen, amorphen Zustands in den kristallinen Zustand ist ein exothermer Vorgang, da die metastabile Phase (Glas) Energie benötigt, um eine stabile Kristallstruktur auszubilden. Der eigentliche Schmelzvorgang beginnt ab einer Temperatur von 95 °C mit einem Peak-Schmelzpunkt von 118,5 °C, wobei die spezifische Schmelzenthalpie dieser Salzmischung lediglich 14,06 Jg⁻¹ beträgt. Der Abkühlvorgang zeigt den typischen Verlauf einer unterkühlten Schmelze (Supercooling), bei der keine Kristallisation eintritt und somit kein definierter Erstarrungspeak vorliegt. Das geringe Kristallisationsvermögen dieser Salzmischung führt zu einem amorphen Zustand, in dem keine Fernordnung, sondern ausschließlich eine Nahordnung der Ionen existiert. Von daher ist das Material auch bei Temperaturen um 100 °C nicht vollkommen erstarrt. Allerdings liegt die quaternäre Salzmischung in diesem Temperaturbereich im hochviskosen Zustand vor und fordert daher hohe Pumpleistungen für den erforderlichen, kontinuierlichen Volumenstrom. Die geringere Kristallisierfähigkeit wirkt sich besonders bei Stillstandzeiten der Anlage, etwa bei sonnenarmen Stunden oder Wartungsarbeiten, vorteilhaft aus. Sobald das Material eine kritische Temperatur, meist 20 °C oberhalb der Erstarrungstemperatur, erreicht, kann die Mischung durch eine externe Energiequelle (z.B. eine Begleitheizung) temperiert werden, um ein Erstarren zu vermeiden. Der unterkühlte Zustand gewährt hierbei einen größeren Gebrauchstemperaturbereich und senkt den Bedarf und Aufwand einer externen Heizung erheblich.

Diese neuartige Mixtur ist auch als sensibles Speichermedium geeignet, aber als Phasenwechselmaterial (engl.: *Phase Change Material*, „PCM“), bedingt durch die sehr geringe spezifische Schmelzenthalpie von 14,06 Jg⁻¹, unbrauchbar. Die geringe Schmelzenthalpie wirkt sich sowohl bei einem Blackout, einer langfristigen Unterbrechung der Elektrizitätszufuhr, als auch beim erstmaligen Aufschmelzen dieser wasserfreien Nitratmischung vorteilhaft aus. Die wesentlich geringere Energie, die für das Aufschmelzen notwendig ist, mindert die hierfür erforderlichen Kosten um ein Vielfaches, im Vergleich zum eutektischen Na-K/NO₃-Gemisch sogar um den Faktor 7.

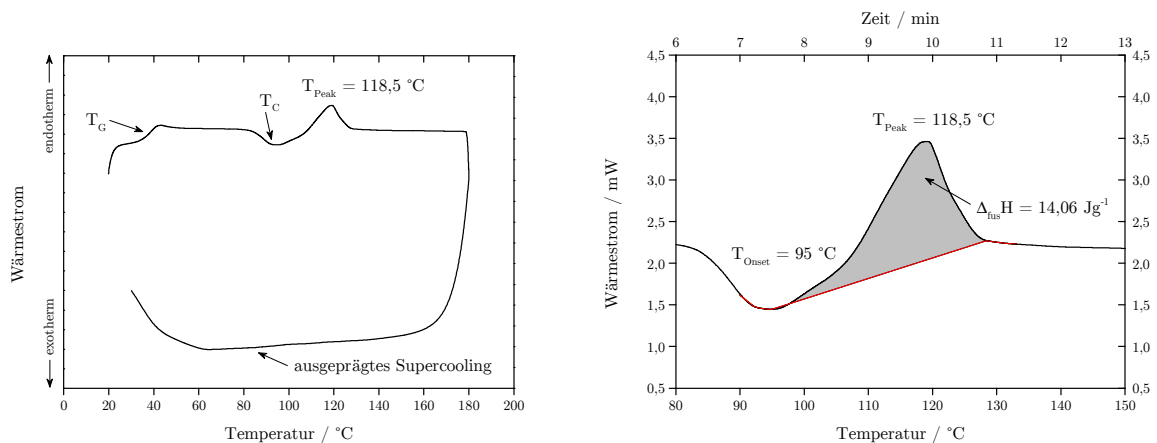


Abbildung 5.6: DSC-Verlauf der quaternären Na-K-Ca-Ba/NO₃-Mischung (19,6-53-26,8-0,6Mol-%) (links) sowie eine vergrößerte Darstellung des Schmelzpeaks (rechts)

Durch Einbeziehung weiterer Komponenten kann der Schmelzpunkt einer Mischung gezielt reduziert werden. So nimmt der Schmelzpunkt vom eutektischen Na-K/ NO_3 -Gemisch durch Zugabe von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ um 90 °C ab. In dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass der Schmelzpunkt vom ternären Na-K-Ca/ NO_3 durch Zusatz von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ um weitere $14,5\text{ °C}$ reduziert werden kann. Die Schmelzpunktreduktion von Na-K/ NO_3 durch Zusätze von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist in Abbildung 5.7 schemenhaft dargestellt.

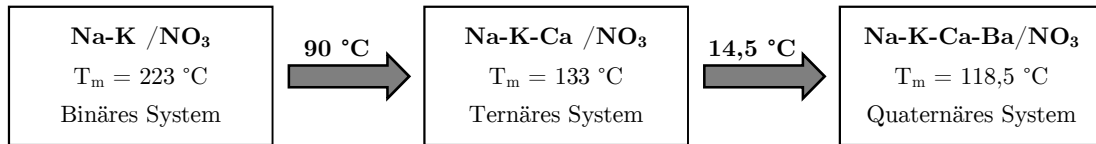


Abbildung 5.7: Schmelzpunktreduktion ausgehend von Na-K/ NO_3 durch Zugabe von Calcium- und Bariumnitrat

5.1.1.2 Thermische Stabilität

Für die thermische Stabilität von Salzmischungen ist der limitierende Faktor jene Komponente mit der geringsten Zersetzungstemperatur. Dabei nimmt die thermische Stabilität von Nitraten mit höherem Kationenradius zu und mit höherer Ladung ab, weshalb Alkalinitrate thermisch stabiler sind als die Erdalkalinitrate.

In Abbildung 5.8 ist die Massenabnahme gegen die Temperatur für die eutektischen Systeme Na-K/ NO_3 , Na-K-Ca/ NO_3 sowie Na-K-Ca-Ba/ NO_3 dargestellt. Die Messungen wurden sowohl unter Luft- als auch unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

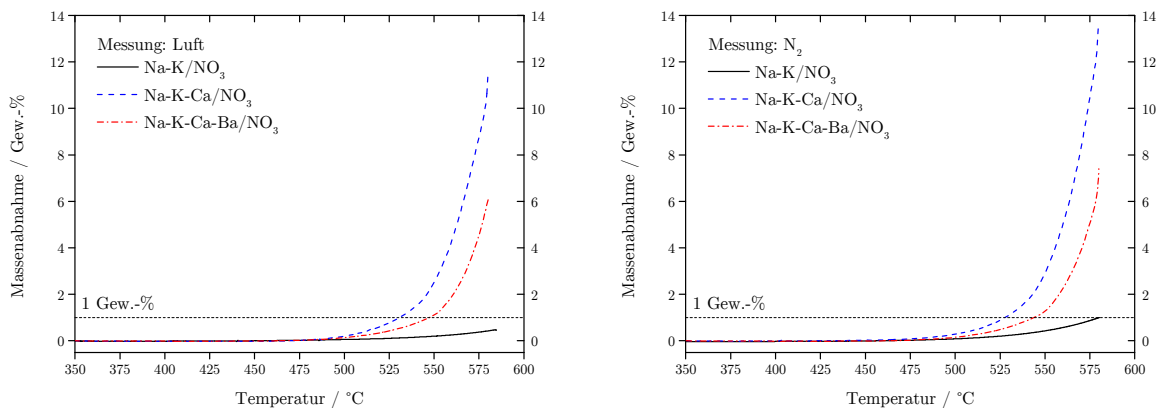


Abbildung 5.8: Messung der thermischen Stabilität von Na-K/ NO_3 , Na-K-Ca/ NO_3 und Na-K-Ca-Ba/ NO_3 unter Luft- (links) sowie N_2 -Atmosphäre (rechts)

Wie bereits in Kapitel 2.3.4.2 diskutiert, verschiebt der in der Luft enthaltene Sauerstoff das Nitrat-Nitrit-Gleichgewicht auf die Seite des Nitrats, weswegen Nitratmischungen unter Luftatmosphäre thermisch stabiler sind als unter Stickstoffatmosphäre (vgl. Reaktion XII). Als Kriterium der thermischen Stabilität wird in dieser Arbeit die Temperatur $T_{1-Gew.-%}$ definiert, bei der die Masse um 1 Gew.-% abnimmt. Dabei werden alle Messungen bei einer Heizrate von 10 K/min sowie einer Probenmasse von etwa 10 mg durchgeführt. Für die drei untersuchten Salzmischungen sind diese Temperaturen $T_{1-Gew.-%}$ in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Vergleich der Massenabnahme bei $T_{1-Gew.-%}$ sowie die prozentuale Gewichtsabnahme bei einer Temperatur von 550 °C, gemessen unter Luft und N₂

Mischung	$T_{1-Gew.-%} / ^\circ\text{C}$		gemessen bei 550 °C / Gew.-%	
	Luft	N ₂	Luft	N ₂
Na-K/NO ₃	603	580	0,21	0,44
Na-K-Ca/NO ₃	530	526	2,47	2,88
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	547	544	1,08	1,26

Die thermische Stabilität der quaternären Na-K-Ca-Ba/NO₃-Mischung liegt zwischen der binären Na-K-/NO₃- und der ternären Na-K-Ca/NO₃-Mischung. Aufgrund des Bariumnitrat-Anteils konnte die maximale Anwendungstemperatur unter Luftatmosphäre um knapp 20 °C auf 550 °C erhöht werden. Unter Stickstoffatmosphäre liegt $T_{1-Gew.-%}$ geringfügig niedriger bei 544 °C.

Insbesondere der Calciumnitrat-Anteil beeinflusst die thermische Stabilität maßgeblich. Abbildung 5.9 zeigt die thermische Stabilität für unterschiedliche Calciumnitrat-Anteile bei konstantem Na-K-Ba/NO₃-Gehalt, wobei die Mischungsverhältnisse von Natrium-, Kalium- und Bariumnitrat der eutektischen Mischung entsprechen.

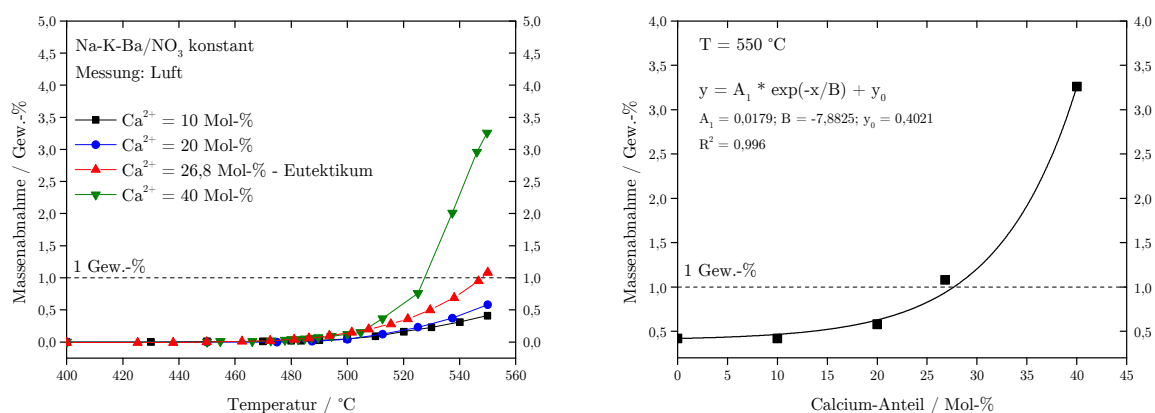


Abbildung 5.9: Messung der thermischen Stabilität von Na-K-Ca-Ba/NO₃ mit unterschiedlichen Calciumnitrat-Anteilen (links) sowie Einfluss des Calciumnitrat-Anteils auf die thermische Stabilität bei 550 °C (rechts)

Tendenziell nimmt die thermische Stabilität mit zunehmendem Calcium-Anteil ab (Abbildung 5.9, links). Dies ist vor allem auf die hohe Polarisationskraft des Calcium-Kations zurückzuführen. Bei einer Temperatur von 550 °C kommt es zu einer exponentiell zunehmenden Massenabnahme bei steigendem Calcium-Anteil (Abbildung 5.9, rechts).

5.1.1.3 Spezifische Wärmekapazität

Die isobaren, spezifischen Wärmekapazitäten c_p der Nitratverbindungen liegen etwa im Bereich zwischen 1,5 und 1,6 $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$. In Abbildung 5.10 sind die gemittelten Messwerte der spezifischen Wärmekapazität unter Berücksichtigung der Standardabweichung dargestellt. Die Streuung der einzelnen Messwerte für die Nitratmischungen liegt unter 3%. Besonders das System Na-K-Ca-Ba/ NO_3 zeigt eine hohe Reproduzierbarkeit, deren mittlere Abweichung nur $\pm 0,01 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($\pm 0,7\%$) beträgt. Eine etwas größere Streuung zeigen Na-K/ NO_3 sowie Na-K-Ca/ NO_3 , bei einer mittleren Abweichung von $\pm 0,03 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

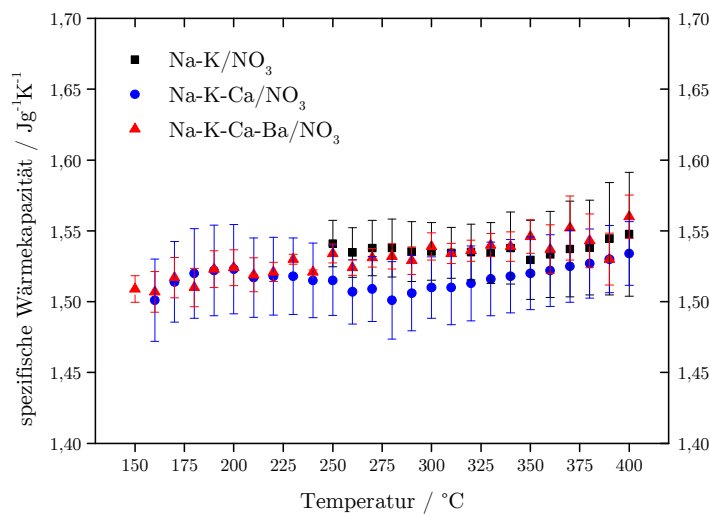


Abbildung 5.10: Isobare spezifische Wärmekapazität von Na-K/ NO_3 , Na-K-Ca/ NO_3 sowie Na-K-Ca-Ba/ NO_3 (Messwerte mit Standardabweichung)

Die Regressionsgerade $c_p = a + b \cdot T$ (T in °C) der gemittelten Messwerte drückt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität aus. Die entsprechenden Parameter sowie die zugehörigen Standardfehler σ_n sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Parameter a und b der Regressionsgeraden zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität

Mischung	a / Jg ⁻¹ K ⁻¹	σ_n	b / Jg ⁻¹ K ⁻²	σ_n
Na-K/NO ₃	1,4963	0,0121	1,33·10 ⁻⁴	3,53·10 ⁻⁵
Na-K-Ca/NO ₃	1,5019	0,0061	5,18·10 ⁻⁵	2,10·10 ⁻⁵
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	1,4866	0,0047	1,62·10 ⁻⁴	1,56·10 ⁻⁵

Die spezifischen Wärmekapazitäten der Nitratmischungen zeigen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit ($\approx 0,01 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ pro 100 °C). Für einige ausgewählte Temperaturen sind die Wärmekapazitäten in Tabelle 5.4 zu finden. Die beiden Systeme Na-K/NO₃ und Na-K-Ca-Ba/NO₃ besitzen annähernd gleiche Wärmekapazitäten im betrachteten Temperaturbereich, wohingegen die spezifische Wärmekapazität von Na-K-Ca/NO₃ etwas niedriger liegt. Sie nimmt in folgender Reihe ab:

$$\text{Na-K/NO}_3 \geq \text{Na-K-Ca-Ba/NO}_3 > \text{Na-K-Ca/NO}_3.$$

Tabelle 5.4: Spezifische Wärmekapazität der Nitratmischungen, in Jg⁻¹K⁻¹

Mischung	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
Na-K/NO ₃	1,541 ± 1,6·10 ⁻²	1,536 ± 2,0·10 ⁻²	1,530 ± 2,8·10 ⁻²	1,548 ± 4,4·10 ⁻²
Na-K-Ca/NO ₃	1,515 ± 2,5·10 ⁻²	1,510 ± 2,2·10 ⁻²	1,520 ± 2,6·10 ⁻²	1,534 ± 2,3·10 ⁻²
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	1,534 ± 0,7·10 ⁻²	1,539 ± 1,0·10 ⁻²	1,546 ± 1,2·10 ⁻²	1,560 ± 1,5·10 ⁻²

5.1.1.4 Spezifische Dichte und Energiespeicherdichte

Die Dichte einer Nitratmischung kann anhand der Regel von *Neumann* und *Kopp* ermittelt werden (Gleichung 2.13). Hierbei setzt sich die Dichte dieser Nitratmischung additiv aus den Dichten der enthaltenen Stoffe zusammen. Die Dichten vom reinen Ca(NO₃)₂ sowie vom reinen Ba(NO₃)₂ sind im flüssigen Zustand nicht bekannt und müssen deshalb ermittelt werden. *Petersen et al.* haben die Dichte von KNO₃-Ca(NO₃)₂ sowie KNO₃-Ba(NO₃)₂ bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt.^[145] Da die Dichte von reinem KNO₃ bekannt ist, kann durch Extrapolation die Dichte von Ca(NO₃)₂ sowie Ba(NO₃)₂ ermittelt werden. Dieses Vorgehen muss für unterschiedliche Temperaturen wiederholt werden, um die lineare Temperaturabhängigkeit der Dichte zu

bestimmen. Die stoffspezifischen Parameter der Dichten von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Tabelle 5.5: Parameter zur Berechnung der Dichte von Calcium- und Bariumnitrat

Nitrat	a / gcm^{-3}	b / $\text{gcm}^{-3}\text{K}^{-1}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,388	$-6,60 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3,95	$-1,06 \cdot 10^{-3}$

Die Dichten der beiden Komponenten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sowie $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zeigen, wie auch die der Alkalinitrate, eine negative Temperaturabhängigkeit (Abbildung 5.11). Die hohen Dichten von über $3,4 \text{ gcm}^{-3}$ vom $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sind in erster Linie auf den großen Kationenradius zurückzuführen.

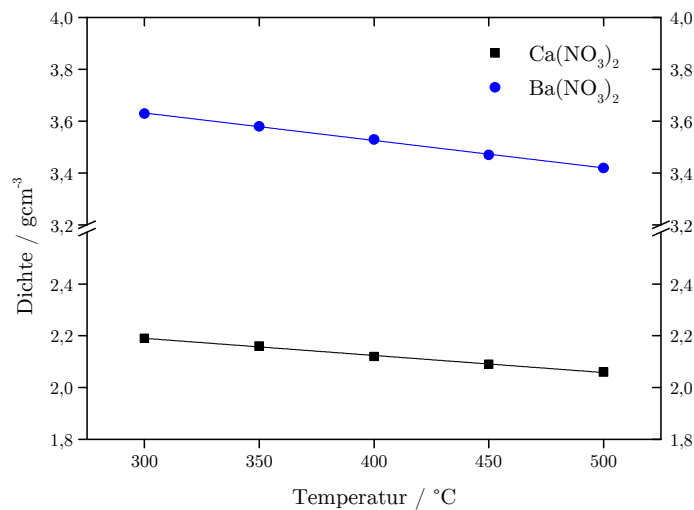


Abbildung 5.11: Theoretische Dichten von reinem Calcium- und Barium-Nitrat in Abhängigkeit der Temperatur im flüssigen Zustand

Anhand der ermittelten Dichten von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sowie der publizierten Werte von *Janz et al.*^[101] für NaNO_3 und KNO_3 , kann die Dichte für die quaternäre Mischung Na-K-Ca-Ba/NO_3 abgeschätzt werden. Zudem wurden die Dichten von Na-K/NO_3 sowie Na-K-Ca/NO_3 ermittelt und in Abbildung 5.12 gegenübergestellt.

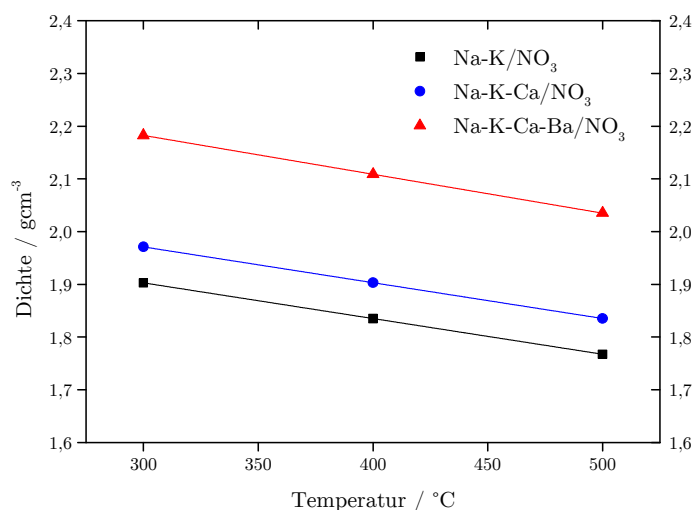


Abbildung 5.12: Ermittelte Dichten von Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO₃ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die in dieser Arbeit ermittelte Dichte von Na-K/NO₃ stimmt sehr gut mit den experimentellen Werten von *Bradshaw* und *Nissen* überein.^[102, 146] Die stoffspezifischen Parameter a und b zur Berechnung der Dichte sind für die drei verwendeten Mischungen in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Tabelle 5.6: Parameter zur Abschätzung der Dichte von Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃ und Na-K-Ca-Ba/NO₃

Nitrat	a / gcm^{-3}	$b / \text{gcm}^{-3}\text{K}^{-1}$
Na-K/NO ₃	2,11	$-6,77 \cdot 10^{-4}$
Na-K-Ca/NO ₃	2,17	$-6,79 \cdot 10^{-4}$
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	2,40	$-7,36 \cdot 10^{-4}$

Bei der sensiblen Speicherung von thermischer Energie ist die Energiespeicherdichte E_{Sp} eine zentrale Größe. Diese Kenngröße gibt die speicherbare Energie bei einem bestimmten Volumen an und setzt sich aus dem Produkt von Dichte, spezifischer Wärmekapazität sowie dem betrachteten Temperaturbereich zusammen (vgl. Gleichung 2.10). Die Temperaturuntergrenze liegt 20 °C oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Systems. Für die Temperaturen von 300 °C, 400 °C sowie 500 °C sind die Energiespeicherdichten der hier analysierten Nitratmischungen in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Tabelle 5.7: Energiespeicherdichten von Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO₃ bei unterschiedlichen Temperaturen

Mischung	Energiedichte MJm ⁻³		
	300 °C	400 °C	500 °C
Na-K/NO ₃	167,1	446,6	708,7
Na-K-Ca/NO ₃	440,4	719,3	974,4
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	539,3	854,8	1.155,1

Die Energiespeicherdichte der neuartigen, quaternären Mischung Na-K-Ca-Ba/NO₃ beträgt, bei einer Temperatur von 500 °C, 1.155 MJm⁻³ bzw. 320 kWhm⁻³. Aufgrund der hohen Dichte von Barium- und Calciumnitrat sowie des niedrigen Schmelzpunktes dieser Salzmischung werden sehr hohe Energiespeicherdichten realisiert. Im Vergleich zur binären Mischung Na-K/NO₃ konnte eine Steigerung um 63% erzielt werden, weshalb diese neuartige Mischung auch als Speichermedium geeignet ist. Folglich kann diese Salzmischung (Na-K-Ca-Ba/NO₃) sowohl als Wärmeträger- als auch als Speichermedium eingesetzt werden.

5.1.2 Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität von Salzen und Salzmischungen kann durch Einarbeitung von Nanopartikeln gezielt erhöht werden. Die anomale Erhöhung der Wärmekapazität beruht auf den hohen spezifischen Oberflächen und der höheren Oberflächenenergie der Nanopartikel im Vergleich zum „Bulk“-Material. Dieser Effekt tritt verstärkt bei kleineren Partikeln auf.^[147-149] Solche Systeme, die aus einer flüssigen Matrix und darin homogen verteilten Nanopartikeln bestehen, werden als Nanofluide bezeichnet. Zudem wird der Energieinhalt der Salze und Salzmischungen durch Störstellen im Kristallgitter erhöht, denen meist ein Wechsel vom kristallinen in den amorphen Zustand zugrunde liegt.^[34] Der Fachliteratur kann man entnehmen, dass die spezifische Wärmekapazität von Li-K/CO₃ sowie Li-Na-Ca-Ba/Cl durch Beimischung von Siliziumdioxid (SiO₂)-Nanopartikeln um 24% bzw. 14,5% zunimmt.^[147, 150]

In dieser Arbeit wurden Aluminiumoxid-Nanopartikel Al₂O₃ als Additiv verwendet. Als Handelsware wurde eine Dispersion aus Al₂O₃-Nanopartikeln und Wasser gewählt, das unter dem Namen NANOBYK[®]-3600 der Firma BYK-Chemie GmbH erhältlich ist. Der vom Hersteller angegebene mittlere Partikeldurchmesser d_{50} beträgt 40 nm.^[151] Zur Kontrolle

wurde die Korngrößenverteilung mittels dynamischer Lichtstreuung⁹ bestimmt. Hierbei wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} von 133 nm gemessen, der deutlich über den Herstellerangaben liegt. Die primären Nanopartikel lagern sich aufgrund der interpartikulären Wechselwirkungen vermutlich zu größeren Aggregaten zusammen, weshalb ein höherer mittlerer Partikeldurchmesser gemessen wurde.

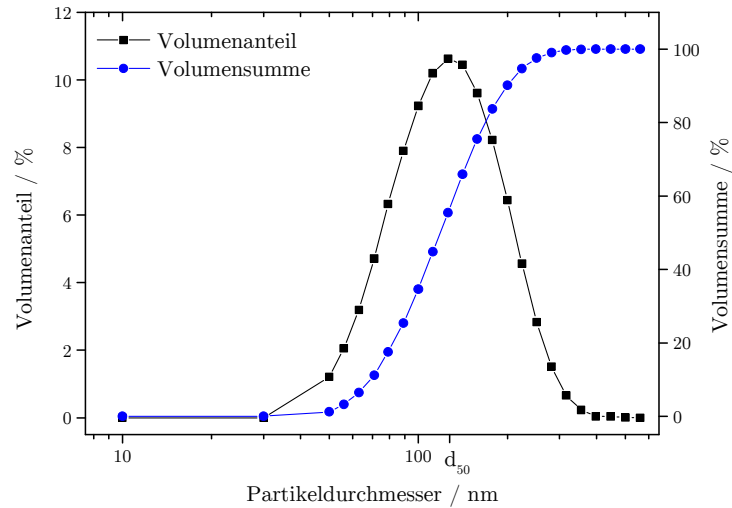


Abbildung 5.13: Korngrößenverteilung der Al_2O_3 -Partikel des Produktes NANOBYK[®]-3600

Als Matrix-System wurde eine kommerzielle, binäre, nicht-eutektische Salzmischung Na-K/ NO_3 (64 Mol-% NaNO_3 und 36 Mol-% KNO_3) verwendet. Die Einarbeitung der Nanopartikeln erfolgte im Ultraschallbad in der Schmelze, um eine homogene Verteilung zu gewährleisten. Die gemessenen Wärmekapazitäten der Nanofluide bei unterschiedlichen Al_2O_3 -Anteilen sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

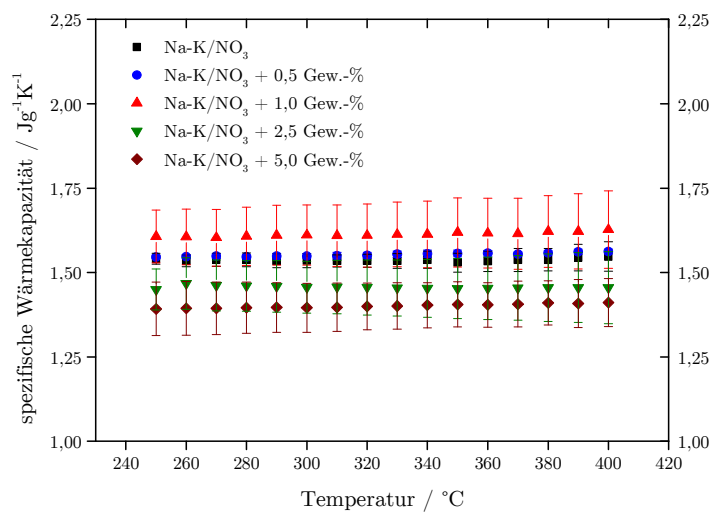


Abbildung 5.14: Spezifische Wärmekapazität von Na-K/ NO_3 bei unterschiedlichen Füllstoffanteilen von Al_2O_3 -Nanopartikeln (gemessene Werte mit Standardabweichung)

⁹ Malvern Mastersizer[®] 2000.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die spezifische Wärmekapazität der binären Mischung Na-K/NO₃ durch Einarbeitung von Nanopartikeln erhöht werden kann, die bereits bei geringen Mengen an Al₂O₃-Partikeln eintritt. Der höchste Zuwachs der spezifischen Wärmekapazität konnte bei 1 Gew.-% an Al₂O₃-Nanopartikeln festgestellt werden. Im Vergleich zu reinem Na-K/NO₃ konnte die Wärmekapazität um knapp 5% auf über 1,6 Jg⁻¹K⁻¹ erhöht werden. In Abbildung 5.15 sind die gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten bei einer Temperatur von 300 °C in Abhängigkeit vom Al₂O₃-Anteil dargestellt.

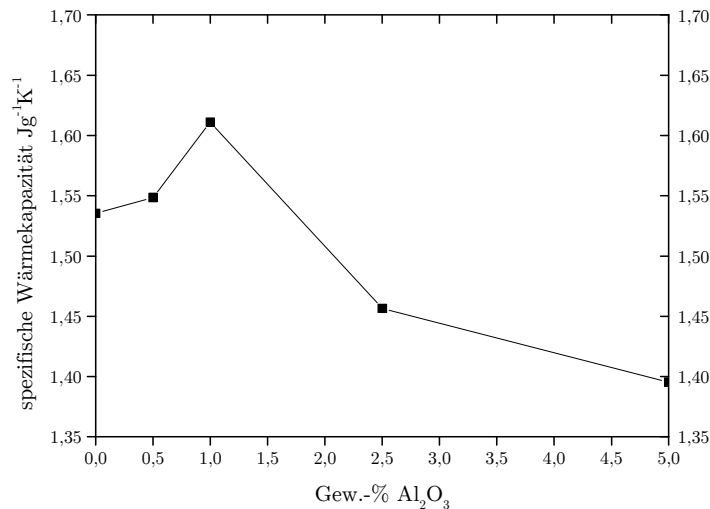


Abbildung 5.15: Spezifische Wärmekapazität von Na-K/NO₃ in Abhängigkeit vom Al₂O₃-Anteil, gemessen bei 300 °C

Die Analyse der thermischen Stabilität der Nanofluide zeigt, dass die Al₂O₃-Nanopartikel keinen nennenswerten Einfluss auf das Zersetzungsverhalten haben. Die Massenabnahme bei einer Temperatur von 550 °C liegt unter 1 Gew.-%, sowohl unter Luft-, als auch unter N₂-Atmosphäre.

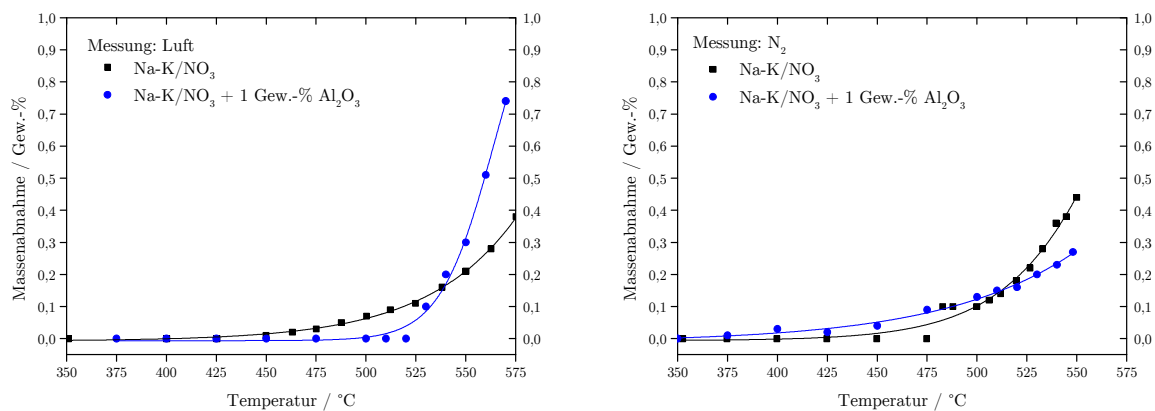


Abbildung 5.16: Thermische Analyse der nanopartikelmodifizierten Na-K/NO₃-Mischung, gemessen unter Luft- (links) bzw. N₂-Atmosphäre (rechts)

Die Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität durch Einarbeitung von Nanopartikeln wurde auch an den Systemen Na-K-Ca-Ba/ NO_3 sowie Li-Na-K/ NO_3 getestet. Dabei werden die jeweiligen eutektischen Mischungen mit je 1 Gew.-% Al_2O_3 -Nanopartikeln modifiziert. Die gemittelten Messwerte (mit Standardabweichungen) sind in Abbildung 5.17 dargestellt.

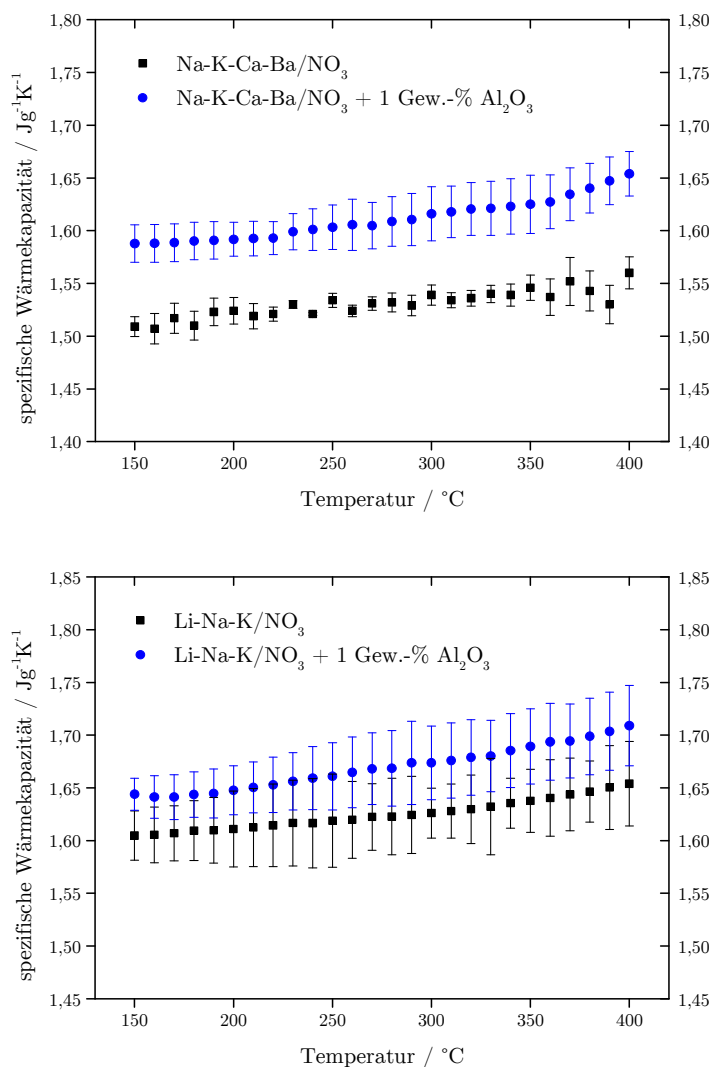


Abbildung 5.17: Spezifische Wärmekapazität der eutektischen Systeme Na-K-Ca-Ba/ NO_3 (oben) und Li-Na-K/ NO_3 (unten) mit und ohne Zusatz von 1 Gew.-% Al_2O_3 -Partikeln (gemessene Werte mit Standardabweichung)

Sowohl für das System Na-K-Ca-Ba/ NO_3 als auch für das System Li-Na-K/ NO_3 konnte die spezifische Wärmekapazität durch Zusatz von 1 Gew.-% an Al_2O_3 -Nanopartikeln erhöht werden. Die ermittelten Regressionsgeraden der Messwerte zeigen einen positiven Anstieg von der spezifischen Wärmekapazität mit der Temperatur. Die Parameter a und b der Regressionsgeraden sind in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tabelle 5.8: Ermittelte Parameter a und b der Regressionsgeraden für die spezifische Wärmekapazität der Systeme Na-K-Ca-Ba/NO₃ (oben) und Li-Na-K/NO₃ (unten) mit und ohne Zusätze von Al₂O₃-Nanopartikeln

Mischung	a / Jg ⁻¹ K ⁻¹	σ _n	b / Jg ⁻¹ K ⁻²	σ _n
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	1,4866	0,0047	1,62·10 ⁻⁴	1,56·10 ⁻⁵
Na-K-Ca-Ba/NO ₃ + 1 Gew.-% Al ₂ O ₃	1,5436	0,0034	2,45·10 ⁻⁴	1,18·10 ⁻⁵
Li-Na-K/NO ₃	1,5708	0,0022	1,98·10 ⁻⁴	7,57·10 ⁻⁶
Li-Na-K/NO ₃ + 1 Gew.-% Al ₂ O ₃	1,5921	0,0025	2,83·10 ⁻⁴	8,29·10 ⁻⁶

Beide nanopartikelmodifizierten eutektischen Mischungen zeigen eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit als die „reinen“ Systeme. Für einige ausgewählte Temperaturen sind die spezifischen Wärmekapazitäten der reinen und nanopartikelmodifizierten Na-K-Ca-Ba/NO₃- sowie Li-Na-K/NO₃-Mischungen in Tabelle 5.9 gegenübergestellt. Für das System Na-K-Ca-Ba/NO₃ nimmt die Wärmekapazität um bis zu 5,8% zu. Dagegen konnte die Wärmekapazität von Li-Na-K/NO₃ im Rahmen dieser Arbeit nur um knapp 3,4% erhöht werden.

Tabelle 5.9: Spezifische Wärmekapazität der Nanofluide bestehend aus Na-K-Ca-Ba/NO₃ bzw. Li-Na-K/NO₃ und 1 Gew.-% Al₂O₃-Partikeln in Jg⁻¹K⁻¹

Mischung	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	1,5104	1,5186	1,5268	1,5350	1,5432	1,5515
Na-K-Ca-Ba/NO ₃ + 1 Gew.-% Al ₂ O ₃	1,5803	1,5925	1,6048	1,6170	1,6293	1,6415
Steigerung	4,63%	4,87%	5,11%	5,34%	5,58%	5,80%
Li-Na-K/NO ₃	1,6005	1,6103	1,6202	1,6301	1,6400	1,6499
Li-Na-K/NO ₃ + 1 Gew.-% Al ₂ O ₃	1,6345	1,6487	1,6628	1,6769	1,6911	1,7052
Steigerung	2,12%	2,38%	2,63%	2,87%	3,12%	3,35%

Es konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass die spezifische Wärmekapazität durch geringe Mengen (1 Gew.-%) an Al₂O₃-Nanopartikeln erhöht werden kann. Davon bleiben die thermischen Kenngrößen Schmelzpunkt sowie thermische Stabilität nahezu unberührt. Allerdings müssen in weiteren Untersuchungen eine eventuelle Agglomeration und/oder Sedimentation der Nanopartikel detailliert analysiert werden, um Aussagen über einen möglichst reibungslosen Dauerbetrieb abzuleiten. Zudem muss die Anwendung und Machbarkeit einer großtechnischen Herstellung der Nanofluide geklärt werden.

5.1.3 Korrosionsuntersuchungen

Die eutektischen Mischungen Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO₃ wurden nun hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens analysiert. Als Stahlsorte wurde eine nichtrostende, austenitische Legierung mit dem Werkstoffkurznamen X6CrNiMoTi17-12-2 verwendet, welche gegenwärtig im salzbasierten Parabolrinnen-KW von Archimede Solar Energy in Priolo Gargallo Italien zum Einsatz kommt.

Die Analyse des Korrosionsverhaltens erfolgte im eigens angefertigten Messstand (vgl. Kapitel 4.4). Durch die axiale Bewegung der Stahlproben wird der Einsatz unter dynamischen Bedingungen simuliert. Die Temperatur der Salzschnmelzen betrug über die komplette Messdauer von 2.880 h 450 °C.

Die Gewichtsmessungen der Stahlproben vor und nach der Korrosionsauslagerung sind in Tabelle 5.10 dargestellt. Hierbei konnte eine geringe Massenzunahme der Stahlproben nach der Auslagerung festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass es an der Stahloberfläche zur Ausbildung einer Oxidschicht kommt.

Tabelle 5.10: Gewichtsmessungen der Stahlproben, gelagert in Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃ und Na-K-Ca-Ba/NO₃, sowohl vor als auch nach der Korrosionsuntersuchung

Mischung	N ^o	vor Messung / g	nach Messung / g	Zunahme / g	Zunahme / %
Na-K/NO ₃	1	3,9330	3,9332	0,0002	0,005
	2	16,4701	16,4703	0,0002	0,001
	3	16,5762	16,5773	0,0011	0,007
Na-K-Ca/NO ₃	1	5,1144	5,1158	0,0014	0,027
	2	17,2256	17,2263	0,0007	0,004
	3	16,8456	16,8474	0,0018	0,011
Na-K-Ca-Ba/NO ₃	1	3,2731	3,2735	0,0004	0,012
	2	17,2329	17,2346	0,0017	0,010
	3	17,5144	17,5152	0,0008	0,005

Die thermischen Stabilitätsmessungen der Salzschnmelzen Na-K-Ca/NO₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO₃ vor und nach der Korrosionsauslagerung sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Bei dem System Na-K/NO₃ findet keine merkliche Massenabnahme unterhalb von 550 °C statt. Auch bei den beiden Mischungen Na-K-Ca/NO₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO₃ konnte nach der

Auslagerung kein nennenswerter thermischer Abbau registriert werden. Vielmehr sind die Salzschnmelzen nach der Auslagerung augenscheinlich thermisch stabiler.

Bei der Betrachtung des Aufschmelz- und Erstarrungsverhaltens konnten keine signifikanten Unterschiede, insbesondere des Schmelzpunktes, festgestellt werden. Bei den Salzmischungen finden während der gesamten Messdauer keine signifikante Zersetzungs- oder Abbauprozesse statt.

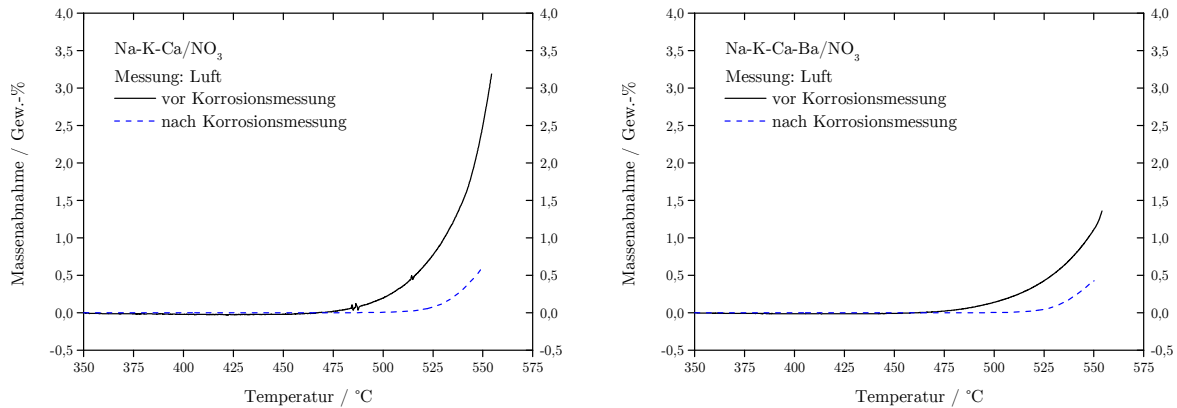
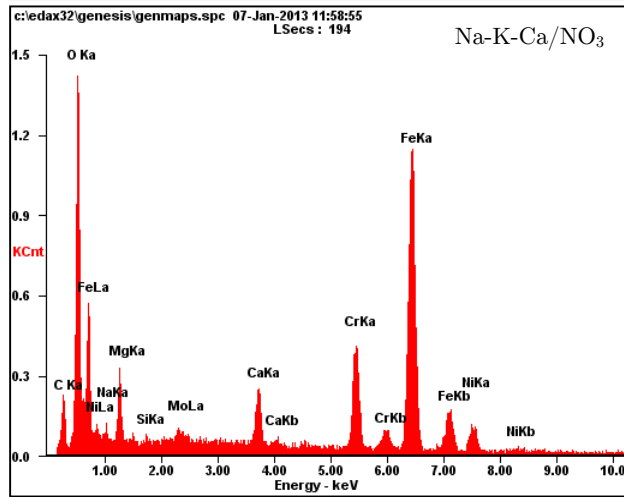
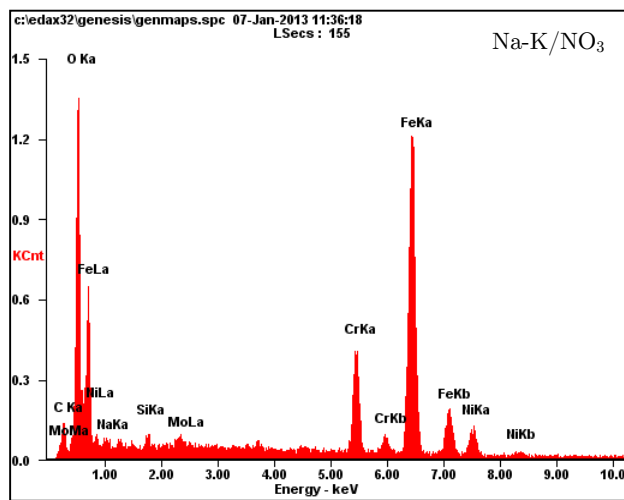
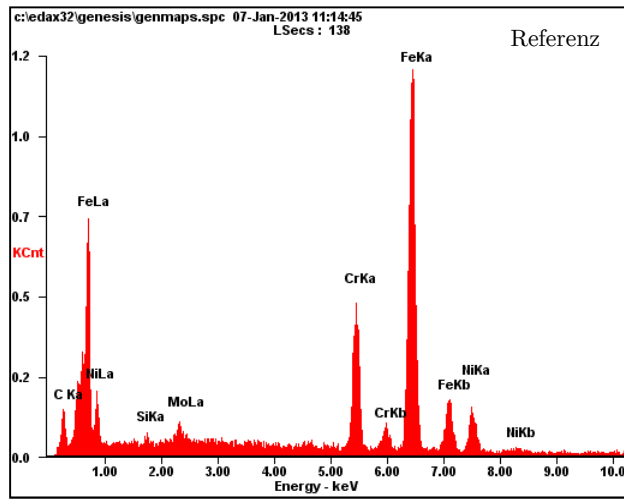


Abbildung 5.18: Vergleich der thermischen Stabilität vor und nach der Korrosionsauslagerung für die eutektischen Mischungen Na-K-Ca/NO₃ und Na-K-Ca-Ba/NO₃

Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie lässt sich die Elementzusammensetzung der Stahloberflächen bestimmen. Die EDX-Spektren der ausgelagerten Stahlproben in den entsprechenden Salzschnmelzen sowie einer Referenzprobe, d.h. vor der Korrosionsuntersuchung, sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Spektren der gealterten Stahlproben in Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃ und Na-K-Ca-Ba/NO₃ zeigen allesamt einen hohen Sauerstoffanteil. Der Sauerstoff reagiert u.a. mit den Metallen Eisen und Chrom an der Oberfläche des Stahls unter Bildung von Metalloxiden. Als Hauptprodukt bildet sich vermutlich überwiegend Eisen(II,III)-oxid (Fe₃O₄), daneben kommt es zur Bildung von Eisen(III)-oxid (Fe₂O₃) und Chrom(III)-oxid (Cr₂O₃). Zudem zeigen die EDX-Spektren einen geringen Natriumanteil, der auf die Bildung von Natriumferrat (NaFeO₄) aus Natriumoxid und Eisen(III)-oxid schließen lässt. Die in Na-K-Ca/NO₃ und Na-K-Ca-Ba/NO₃ gealterten Stahlproben besitzen zudem geringe Mengen an Calcium und Magnesium. Letzteres gelangt durch Verunreinigungen, insbesondere des Calciumnitrates, auf die Stahloberfläche.



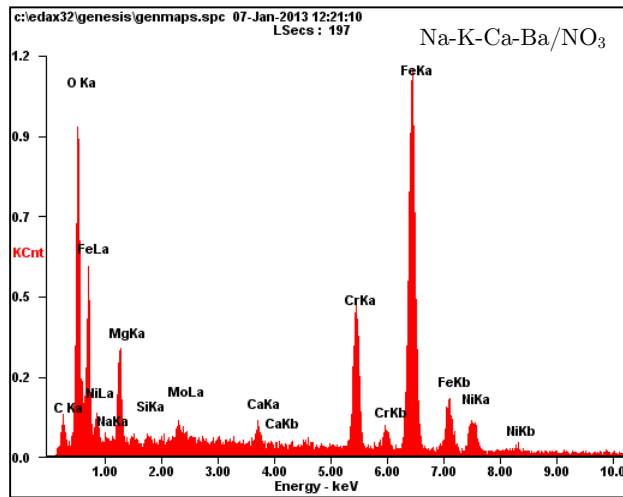
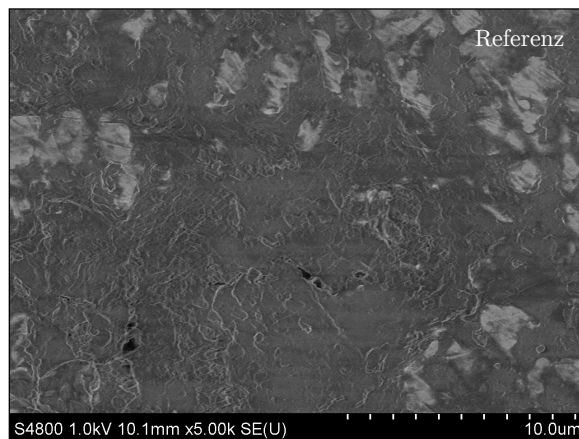


Abbildung 5.19: EDX-Spektren der Stahlproben ausgelagert in Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃ und Na-K-Ca-Ba/NO₃

Die Oberflächen wurden auch mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert, wobei speziell die Auswertung der in Na-K-Ca/NO₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO₃ gealterten Stahlproben auf eine homogene Oberflächentopographie schließen lässt (vgl. Abbildung 5.20). Die Oberfläche dieser beiden gealterten Stahlproben besitzen Anteile von Magnesium und Calcium. Magnesium wirkt passivierend und erzeugt eine Schutzschicht, wodurch die Korrosion gehemmt und verlangsamt wird. Diese Schutzschicht besteht vermutlich aus Magnesium-Eisen-Oxid (MgFe₂O₄). Bei der in Na-K/NO₃ gealterten Stahlprobe konnten keine Magnesiumanteile an der Oberfläche bestimmt werden. Diese Oberfläche setzt sich offenbar aus verschiedenen Metalloxiden zusammen und erscheint dadurch weniger homogen.



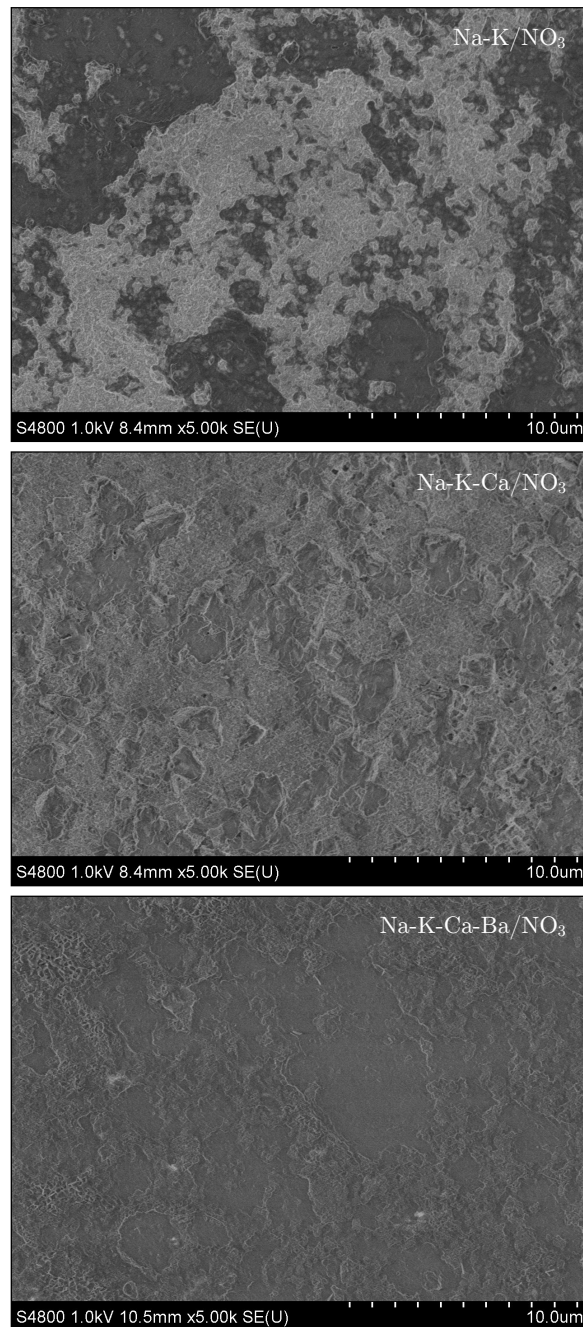


Abbildung 5.20: Oberflächentopographie der in Na-K/NO₃, Na-K-Ca/NO₃, Na-K-Ca-Ba/NO₃ gealterten Stahlproben sowie einer Referenzprobe vor der Auslagerung

Durch die Korrosionsuntersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass alle drei charakterisierten eutektischen Mischungen im Dauerbetrieb bei 450 °C problemlos einsetzbar sein sollten. Es findet keine nennenswerte Korrosion der hier untersuchten Stahlsorte statt. Zudem konnte keine signifikante Degradation der Salzmischung beobachtet werden.

5.2 Chloridschmelzen für Hochtemperatur-Anwendungen in Solarturm-KW

Neben der Entwicklung und Optimierung von anorganischen Salzschnmelzen für Parabolrinnen-KW, ist die Suche nach Wärmeträgern für Solarturm-KW von besonderem Interesse. Die Prozesstemperaturen des Wärmeträgers liegen bei Solarturm-KW zwischen 260 und 750 °C. Nitrate können bei diesen hohen Temperaturen nicht ohne O₂-Druckbeaufschlagung eingesetzt werden. Unter thermischen Gesichtspunkten sollten Chloride dagegen problemlos einsetzbar sein. Da Erdalkalichloride, wie Magnesium- oder Calciumchlorid, sehr hygroskopisch sind, eignen sich als Wärmeträger für Solarturm-KW nur Alkalichloride. Durch Literaturstudien konnten die jeweiligen ternären, eutektischen Systeme für die Chloride LiCl, NaCl, KCl sowie CsCl identifiziert werden. Tabelle 5.11 listet die eutektischen Zusammensetzungen aus der Literatur bei den entsprechenden Schmelztemperaturen auf. Besonders erwähnenswert ist die ternäre Mischung Li-K-Cs/Cl, welche einen Schmelzpunkt von nur 269 °C aufweist. Diese Schmelztemperatur konnte im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestätigt werden (vgl. Abbildung 5.21).

Tabelle 5.11: Eutektische Zusammensetzungen und Schmelztemperaturen von ternären Alkalichlorid-Schmelzen (Anteile in Mol-%)

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	T _m / °C	Quelle
53,5	4,5	42		357	[152]
59,5	6,5		34	299	[152, 153]
55,5		19,5	25	269	[154]
	30	24,5	45,5	480	[155]

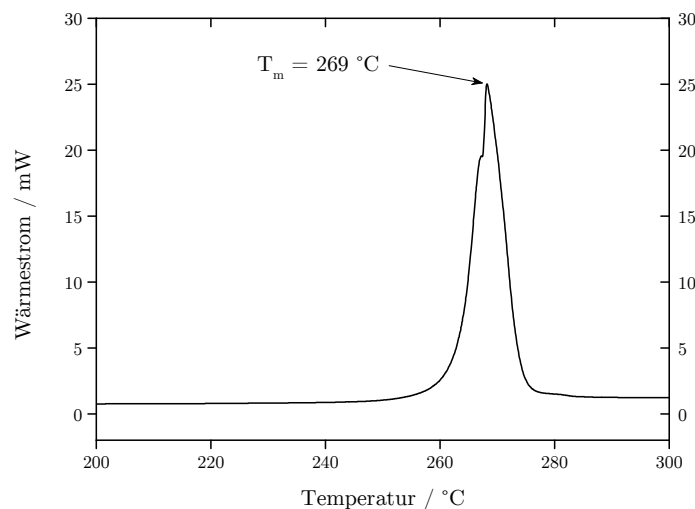
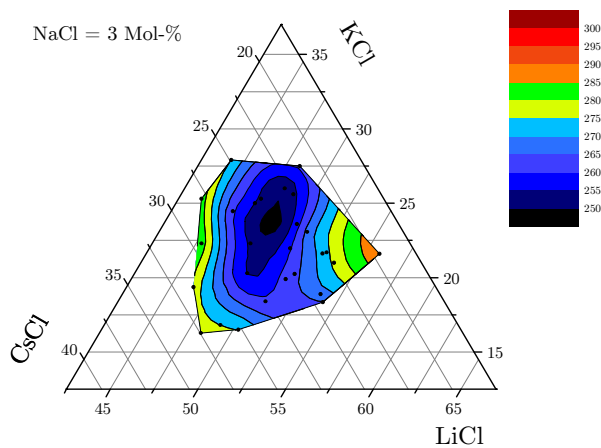
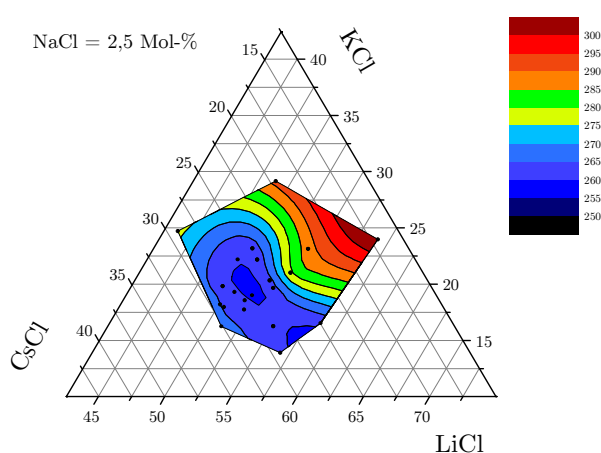


Abbildung 5.21: DSC-Messung zum Aufschmelzverhalten von Li-K-Cs/Cl

Als Basis für weitere Untersuchungen diente das ternäre System Li-K-Cs/Cl. Durch Zugabe von preiswertem NaCl wurde eine neuartige, quaternäre Salzmischung mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 250 °C erhalten.

Die experimentelle Bestimmung der Zusammensetzung des Eutektikums im quaternären System Li-Na-K-Cs/Cl erfolgt durch die Bestimmung von pseudo-binären Liquidustemperaturen. In einem solchen pseudo-binären Raum wird der Natrium-Anteil konstant gehalten und die Anteile an Lithium, Kalium sowie Caesium variiert. In der Abbildung 5.22 sind die pseudo-binären Schmelzdiagramme, konstruiert aus den experimentell bestimmten Liquidustemperaturen, für 2,5 Mol-%, 3,0 Mol-% sowie 5,0 Mol-% NaCl farbkodiert abgebildet.



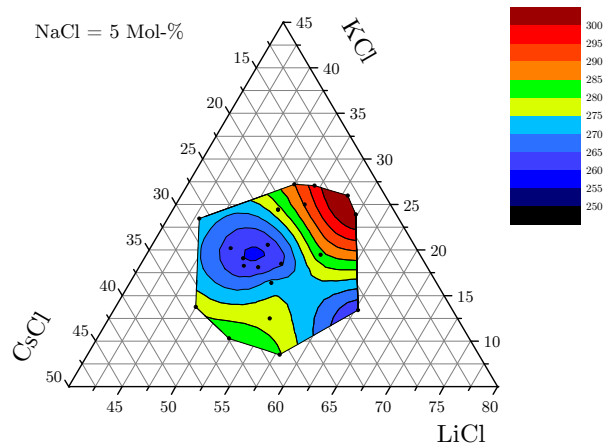


Abbildung 5.22: Ternäre Konturdiagramme für die Liquidustemperaturen von Li-K-Cs/Cl mit konstantem NaCl-Anteil von 2,5 (oben), 3 (Mitte) und 5 Mol-% (unten)

Es konnte ein Eutektikum lokalisiert werden, welches eine Zusammensetzung von 48,7 Mol-% LiCl, 3,0 Mol-% NaCl, 23,5 Mol-% KCl sowie 24,8 Mol-% CsCl bei einer Schmelztemperatur von nur 246,6 °C entspricht. Im Vergleich zum ternären Li-K-Cs/Cl enthält diese Mischung deutlich weniger, teures Lithiumchlorid. Stattdessen nimmt der Anteil an preiswerterem Kaliumchlorid zu.

Tabelle 5.12: Zusammensetzung der quaternären eutektischen Chloridmischung

Verbindung	Mol-%	Gew.-%
LiCl	48,7	25,3
NaCl	3,0	2,2
KCl	23,5	21,4
CsCl	24,8	51,1

Das Aufschmelz- sowie Erstarrungsverhalten der quaternären Mischung Li-Na-K-Cs/Cl ist in Abbildung 5.23 veranschaulicht. Der Schmelzpunkt dieser neuartigen Salzmischung ist bei 246,6 °C erkennbar, wobei der Schmelzvorgang bereits bei einer Temperatur von 210 °C einsetzt. Im Vergleich zum ternären Li-K-Cs/Cl konnte der Schmelzpunkt um 22,4 °C reduziert werden. Bei Abkühlung beginnt die Schmelze ab 240 °C vom flüssigen in den festen Zustand überzugehen, bei einem ermittelten Erstarrungspunkt von 234,5 °C.

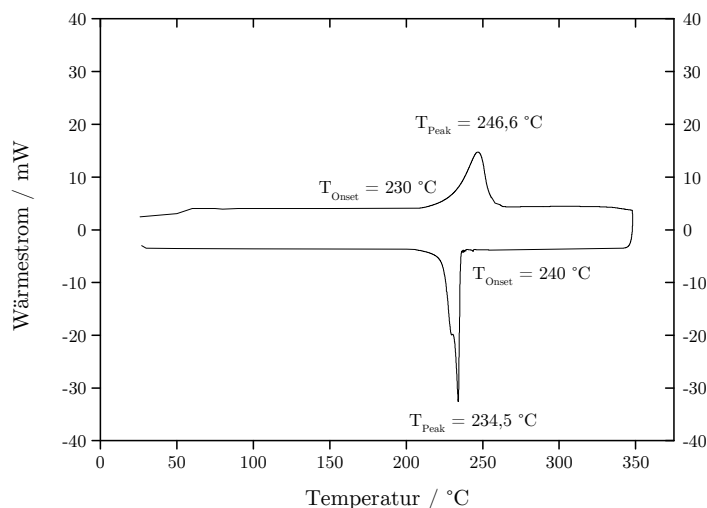


Abbildung 5.23: DSC-Lauf von Li-Na-K-Cs/Cl (48,7-3,0-23,5-24,8 Mol-%)

Der Schmelzpunkt dieser neuartigen Salzmischung liegt deutlich unterhalb der anvisierten Temperatur von 260 °C und ist daher für den Einsatz im Solarturm-KW geeignet. Die relativ hohen Materialkosten, insbesondere für Lithium- und Caesium-Chlorid, können zum Teil durch die hohen Prozesstemperaturen bei Verwendung einer Gasturbine kompensiert werden. Derartige Solarturm-KW können zudem als Gas- und Dampf-Turbinen-Kraftwerk (GUD-Kraftwerk) betrieben werden und hohe elektrische Wirkungsgrade erreichen. Zudem sind die Wegstrecken eines Wärmeträgers für solche punktfokussierte, solarthermische Anlagen deutlich geringer als beispielsweise für Parabolrinnen-KW.

5.3 Niedrigschmelzende Salzmischungen

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von niedrigschmelzenden Salzmischungen (sog. „low temperature“-Salzmischungen), d.h. Mischungen mit Schmelzpunkten unterhalb von 50 °C. Zur Entwicklung dieser Salzmischungen wurde die im Kapitel 4.5 erläuterte Phasenseparation in der Zentrifuge als Alternative zur klassischen, experimentellen Bestimmung sowie zur Modellierung von eutektischen Systemen herangezogen.

Bei kontinuierlicher, hinreichend langsamer Erwärmung liegt als erste flüssige Phase stets das eutektische Gefüge vor (vgl. Kapitel 2.4.4). Die Absonderung der flüssigen, eutektischen Phase wird mittels Zentrifugalkraft realisiert. Mit diesem Verfahren können Multi-Komponenten-Systeme in einem relativ überschaubaren Zeitraum charakterisiert werden.

Gerade in den vergangenen Jahren wurde eine Reihe von anorganischen Salzschnmelzen identifiziert, die sich durch Schmelztemperaturen unterhalb von 100 °C auszeichnen (vgl. Tabelle 5.13). Um Salzmischungen mit Schmelztemperaturen nahe Raumtemperatur zu erhalten, bedarf es der Kombinationen verschiedener Anionen. Ziel war nun die Identifizierung von neuartigen, anorganischen Salzschnmelzen, unter Verwendung von Kationen der 1. und 2. Hauptgruppe.

Tabelle 5.13: Bekannte niedrigschmelzende Salzgemische, Zusammensetzung in Mol-%

Li ⁺	Kation				Cl ⁻	Anion		Schmelzpunkt
	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺		NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	
33	19	48				64	36	80 °C ^[70]
15	10	30	30	15			100	65 °C ^[62]
24	11	53		13		79	21	61 °C ^[69]
26	15	48		12	2	74	24	53 °C ^[69]

Die oben genannte Prozedur wurde zunächst an der Referenzmischung Li-Na-K/NO₃ getestet, um Durchführung sowie Genauigkeit zu überprüfen. Es wurde die eutektische Zusammensetzung 30 Mol-% LiNO₃, 18 Mol-% NaNO₃ und 52 Mol-% KNO₃ ermittelt, die exakt mit der publizierten Zusammensetzung von *Bradshaw et al.* übereinstimmt.^[63] Allerdings geben *Bradshaw et al.* für diese Zusammensetzung einen Schmelzpunkt von 120 °C an. Die experimentelle Untersuchung zeigte einen Schmelzpunkt von 131 °C, wobei eine Onset-Temperatur von 120 °C bestimmt wurde (vgl. Abbildung 5.24). Die unterschiedlichen Schmelztemperaturen gehen vermutlich auf verschiedene Methoden und Prozeduren (Heizrate, Probenmasse usw.) der einzelnen Messungen zurück. Die Onset-Temperatur kann nur bei reinen Materialien als Schmelztemperatur interpretiert werden. Bei Mischungen, die einen breiten Schmelzbereich besitzen, ist diese jedoch ungeeignet, da nicht alle Komponenten bei der Onset-Temperatur vollständig aufgeschmolzen sind. Bei Erreichen des Schmelzpeaks sind hingegen alle Mischungsbestandteile vollständig aufgeschmolzen. Daher ist es insbesondere für Nitrate und Nitrite üblich, den Schmelzpunkt durch den Schmelzpeak zu definieren.

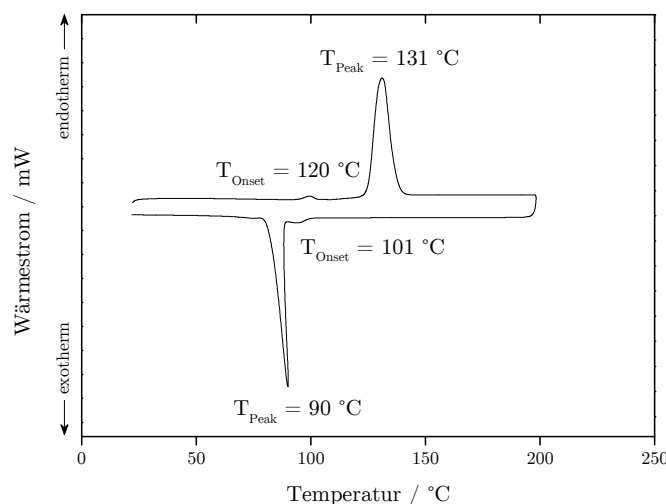


Abbildung 5.24: DSC-Messung der Referenzmischung Li-Na-K/NO₃ (30-18-52 Mol-%), isoliert aus Zentrifugenexperimenten

Mit der beschriebenen Methodik der Phasenseparation konnten neuartige Salzmischungen identifiziert werden. Die DSC-Analysen dieser Salzmischungen (vgl. Abbildung 5.25-5.27) zeigen keinen schmalen Schmelzpeak, wie es für eutektische Systeme üblich wäre, sondern deuten auf eine Zusammensetzung der Mischung aus dem Zweiphasengebiet hin. Das Zweiphasengebiet wird durch die Solidus- (unterer Schmelzpunkt) und Liquidustemperatur (oberer Schmelzpunkt) begrenzt. Der erste Temperaturpeak beim Aufheizen kennzeichnet die Solidustemperatur und stellt den Beginn des Schmelzvorganges dar. Diese Temperatur konnte durch optische Analyse bestätigt werden. Zwar liegen die hier ermittelten Salzmischungen allesamt bei der Temperatur des ersten Schmelzpeaks im flüssigen Zustand vor, zeigen jedoch ein trübes Erscheinungsbild. Dies deutet darauf hin, dass sich in der flüssigen Phase noch Mischkristalle befinden. Nach dem zweiten bzw. letzten Temperaturpeak schmelzen auch die verbleibenden Feststoffanteile und die Mischungen zeigen einen klaren, transparenten Zustand. Dieser Temperaturpeak gibt die Liquidustemperatur an. Die folgenden Diskussionen der niedrigschmelzenden Salzmischungen orientieren sich an den Solidustemperaturen. Die Solidustemperaturen von Salzmischungen sind in der nahen Umgebung des Eutektikums meist konstant und entsprechen der eutektischen Temperatur. Dadurch können die hier publizierten Mischungen eine Vorhersage der eutektischen Temperaturen geben, wenngleich die Zusammensetzungen etwas außerhalb des Eutektikums liegen.

5.3.1 Nitrit-Nitrat-Systeme

Die neuartigen Nitrit-Nitrat-Salzmischungen sind in Tabelle 5.14 aufgelistet, wobei sich die Systeme im Wesentlichen aus den Kationen Lithium, Natrium und Kalium zusammensetzen. Als weitere Komponenten wurden Caesium, Calcium und/oder Strontium ermittelt. Der molare Nitrat/Nitrit-Anteil der Mischungen liegt zwischen 0,67 und 0,88.

Tabelle 5.14: Neuartige Nitrit-Nitrat-Salzmischungen, Angaben in Mol-%

№	Anion		Kation						T_S °C
	NO_2^-	NO_3^-	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	
1	59,9	40,1	30,5	28,5	40,0			1,0	75,5
2	53,0	47,0	36,0	23,1	31,2	8,5	1,0	0,2	55,8
3	53,1	46,9	36,3	17,9	33,6	5,9	6,3		35,7

Bauer et al. haben ein System bestehend aus Li-Na-K/ NO_2 - NO_3 publiziert, dessen Liquidustemperatur 80 °C beträgt.^[70] Durch Addition von geringen Mengen an Strontiumnitrat konnte eine neuartige Salzmischung (№1) identifiziert werden. Beim Erwärmen findet zunächst eine Rekristallisation ($T_C = 34$ °C) statt. Der Schmelzvorgang erstreckt sich von der Solidustemperatur ($T_S = 75,5$ °C) bis hin zur Liquidustemperatur ($T_L = 92,2$ °C), bei der alle Mischungsanteile vollständig aufgeschmolzen sind.

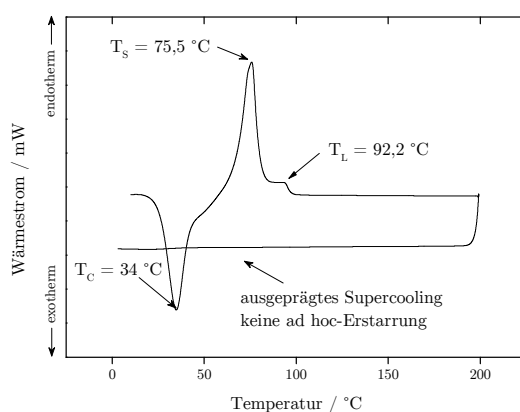


Abbildung 5.25: DSC-Messung der Verbindung Li-Na-K-Sr/ NO_2 - NO_3 (№1)

Durch Erweiterung des genannten Systems mit Caesium-Ionen, konnte eine weitere, neuartige Nitrit-Nitratbasierte Mischung entwickelt werden. Der geringe Calcium-Anteil dieser Salzmischung (№2) resultiert eventuell aus Verunreinigungen des zugegebenen Strontiumnitrats. Die publizierte Mischung Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/ NO_2 - NO_3 besitzt eine Solidustemperatur von 55,8 °C. Zwar zeigt die DSC-Messung einen Beginn der Erstarrung

bei 25 °C (Abbildung 5.26, links), allerdings fallen schon bei höherer Temperatur Kristalle aus.

Die Solidustemperatur konnte durch Zugabe von Calcium zum System №2 nochmals reduziert werden (№3). Die Salzmischung bestehend aus Li-Na-K-Cs-Ca/NO₂-NO₃ und besitzt eine Solidustemperatur von 35,7 °C. Der Erstarrungsvorgang läuft ähnlich wie bei dem System №2 ab. Die Liquidustemperaturen der beiden Salzmischungen liegen etwa bei 85 °C.

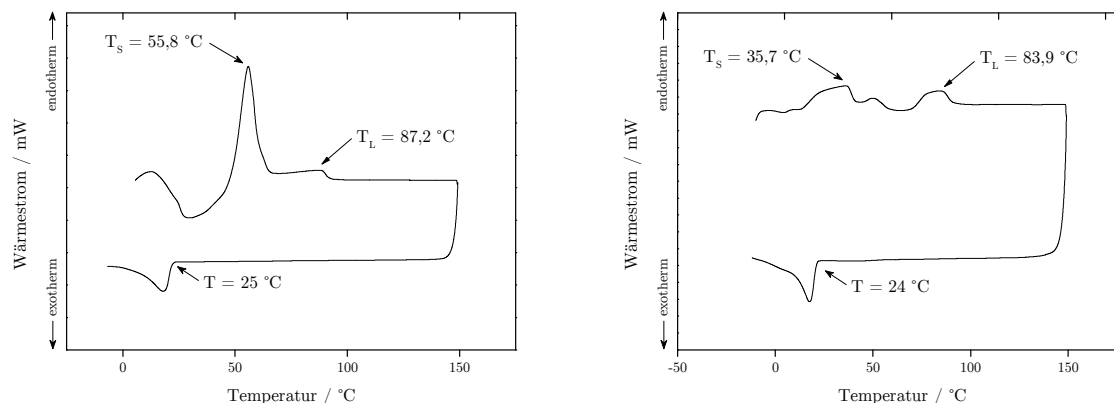


Abbildung 5.26: DSC-Messung der Salzmischungen Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/NO₂-NO₃ (№2, links) sowie Li-Na-K-Cs-Ca/NO₂-NO₃ (№3, rechts)

5.3.2 Chlorid-Nitrit-Nitrat-Sulfat-Systeme

Aufbauend auf die Salzmischung №3, konnten durch Ergänzung mit Chlorid- und/oder Sulfat-Ionen neuartige Salzmischungen identifiziert werden (Tabelle 5.15). Wie erwähnt, beinhaltet die Patenschrift von *Raade et al.* das System mit dem derzeit niedrigsten Schmelzpunkt von 53 °C mit der Komponentenzusammensetzung Li-Na-K-Ca/Cl-NO₂-NO₃.^[69] Die hier ermittelten Salzmischungen zeigen allesamt niedrigere Solidustemperaturen als das genannte System.

Tabelle 5.15: Neue Salzmischungen bestehend aus Chlorid-, Nitrit-, Nitrat- und/oder Sulfat-Ionen, Angaben in Mol-%

№	Anion				Kation						T _S °C
	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	
4	0,1	51,3	48,6		33,7	19,9	31,2	8,9	5,4	0,9	36,4
5		52,6	46,7	0,7	36,2	19,4	31,4	5,8	7,2		33,3
6	1,0	54,4	44,4	0,2	35,1	20,8	29,9	9,3	4,9		38,9

Das ermittelte System Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/Cl-NO₂-NO₃ (№4) enthält sehr geringe Mengen (0,1 Mol-%) an Chlorid-Ionen. Die Solidustemperatur dieses Systems beträgt 36,4 °C und ist vergleichbar mit der Mischung №3. Die Substitution der Chlorid-Ionen durch Sulfat-Ionen liefert ein vergleichbares System mit den Komponenten Li-Na-K-Cs-Ca/NO₂-NO₃-SO₄ (№5), wobei die Solidustemperatur um 3 °C auf 33,3 °C reduziert wird. Schließlich konnte noch eine Salzmischung ermittelt werden, die aus den Anionen Cl-NO₂-NO₃-SO₄ (№6) besteht und eine Solidustemperatur von 38,9 °C aufweist.

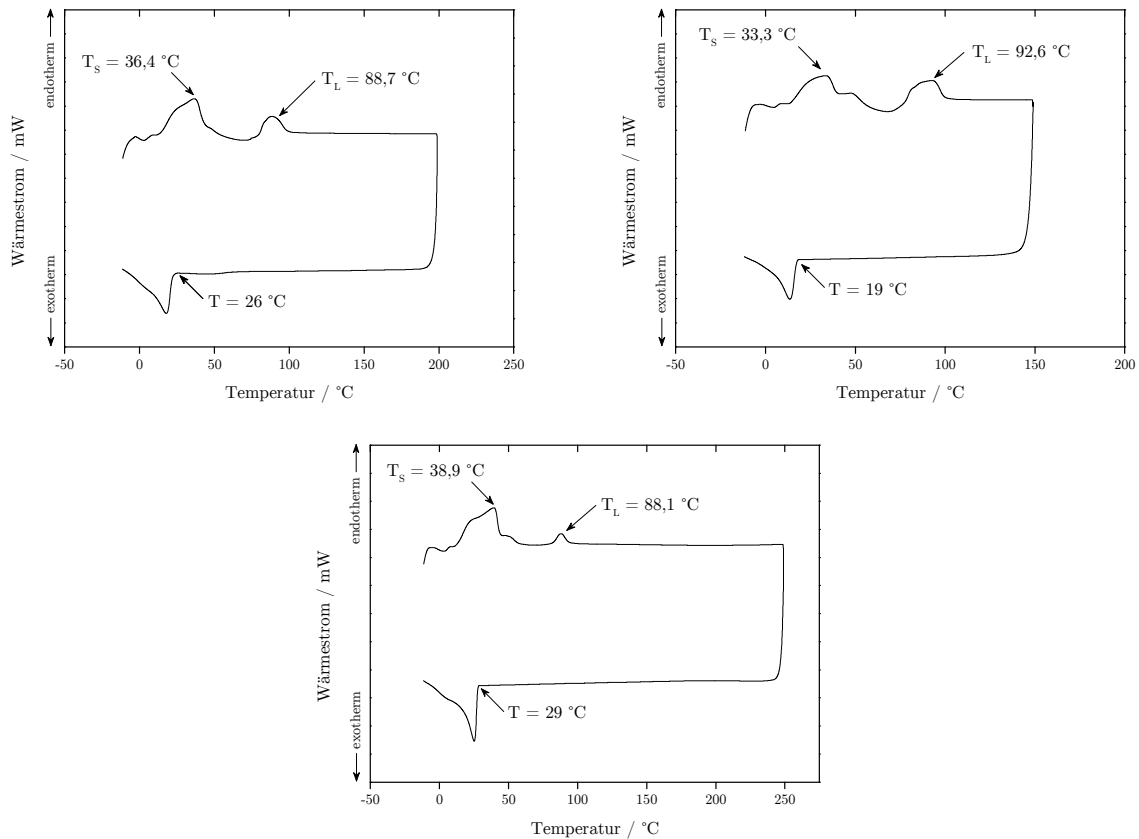


Abbildung 5.27: DSC-Messung der Mischung Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/Cl-NO₂-NO₃ (№4, oben, links), Li-Na-K-Cs-Ca/NO₂-NO₃-SO₄ (№5, oben, rechts) sowie Li-Na-K-Cs-Ca/Cl-NO₂-NO₃-SO₄ (№6, unten)

Die Liquidustemperaturen der Mischungen liegen etwa bei 90 °C. Der Flächeninhalt unterhalb der Liquidustemperatur der Salzmischung №6 ist im Vergleich zu den beiden anderen Systemen deutlich geringer. Das bedeutet, dass für diese Mischung weniger Energie benötigt wird, um die verbleibenden Feststoffanteile bzw. Mischkristalle, die nach der Solidustemperatur vorliegen, zum Schmelzen zu bringen. Offensichtlich liegt die Zusammensetzung dieser Mischung schon nahe dem Eutektikum. Das Salzgemenge besteht aus wenigen Mischkristallen und zeigt einen deutlichen Überschuss der eutektischen Zusammensetzung. Aufgrund des geringen Ca²⁺-Gehaltes der Systeme №4, №5 sowie №6 findet kein Verglasen im Abkühlvorgang statt, weshalb bei diesen Salzmischungen der Erstarrungspeak deutlich erkennbar ist. Der eigentliche Erstarrungsprozess setzt bei allen drei Mischungen unterhalb

von 30 °C ein. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass sich die Mischungen ab einer Temperatur von ca. 40 °C zu verfestigen beginnen. Oberhalb dieser Temperatur liegt das Material im flüssigen, viskosen Zustand vor (Abbildung 5.28).

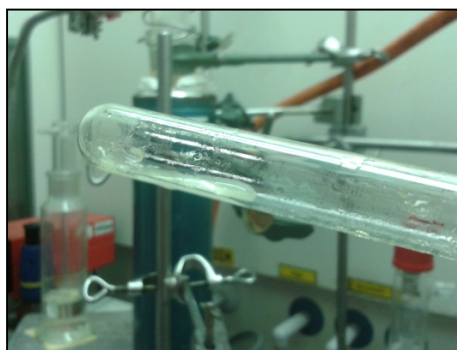


Abbildung 5.28: Salzgemisch Li-Na-K-Cs-Ca/Cl-NO₂-NO₃-SO₄ (N^o 6) bei 45 °C gelagert

Der relativ hohe Nitrit-Gehalt der hier beschriebenen neuartigen Mischungen limitiert die thermische Stabilität dieser Salzgemische, die im Vergleich zu reinen Nitratgemischen deutlich geringer ist. Das Nitrit-Ion zersetzt sich in einer irreversiblen Reaktion zu den entsprechenden Metalloxiden sowie Stickoxiden.^[103] Für den Dauerbetrieb liegt die obere thermische Stabilitätsgrenze bei 400-450 °C (vgl. Abbildung 5.29).

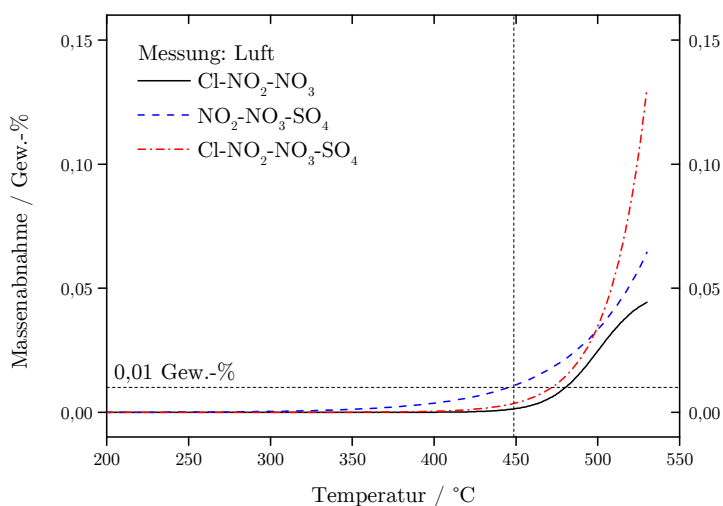


Abbildung 5.29: TGA-Messungen der neuartigen Mischungen Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/Cl-NO₂-NO₃ (N^o4), Li-Na-K-Cs-Ca/NO₂-NO₃-SO₄ (N^o5) sowie Li-Na-K-Cs-Ca/Cl-NO₂-NO₃-SO₄ (N^o6)

5.4 Das System K/NO₃-PO₄

In Ergänzung zu den bisherigen Ergebnissen erschien es als aussichtsreich, dass bisher unbekanntes System Kalium-Nitrat-Phosphat K/NO₃-PO₄ näher zu betrachten. Es wurde vermutet, dass sich dieses System aufgrund seiner Kennwerte sowie der geringen Rohstoffpreise der einzelnen Komponenten ebenfalls als Wärmeträger für die Anwendung im mittleren Temperaturbereich eignet. Für das zu untersuchende System K/NO₃-PO₄ konnte ein Eutektikum mit der Zusammensetzung von 98,97 Mol-% KNO₃, identifiziert werden (vgl. Tabelle 5.16).

Tabelle 5.16: Eutektische Zusammensetzung des Systems K/NO₃-PO₄

Anteil	Mol-%	Gew.-%
KNO ₃	98,97	97,86
K ₃ PO ₄	1,03	2,14

Reines Kaliumphosphat K₃PO₄ besitzt aufgrund der höheren Ladung des Phosphatanions und der damit höheren Gitterenergie, einen relativ hohen Schmelzpunkt von 1.340 °C. Allerdings reichen schon geringe Mengen an K₃PO₄ aus, um den Schmelzpunkt von Kaliumnitrat (337 °C) herabzusetzen. Die eutektische Temperatur beträgt 331,5 °C und liegt somit um 5,5 °C unterhalb von reinem KNO₃ (vgl. Abbildung 5.30).

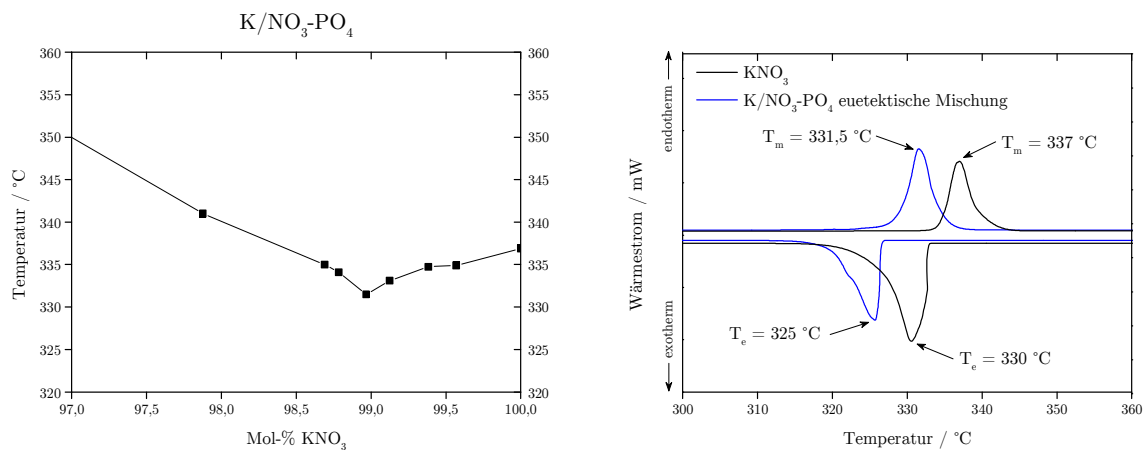


Abbildung 5.30: Schmelzdiagramm von Kalium-Nitrat-Phosphat (K/NO₃-PO₄) (links), DSC-Messung der eutektischen Zusammensetzung (rechts)

Die spezifische Wärmekapazität der eutektischen K/NO₃-PO₄-Mischung zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit, bei steigenden Werten von 1,40-1,45 Jg⁻¹K⁻¹ (Abbildung 5.31). Im Vergleich zum reinen KNO₃ konnte die Wärmekapazität gering erhöht werden. So liegt die die Wärmekapazität der binären Mischung mit einer Temperatur von 350 °C um 1,1% höher.

Mit steigender Temperatur wird der prozentuale Anstieg der Wärmekapazität noch deutlicher und liegt bei 430 °C um ca. 4,4% oberhalb der von KNO₃.

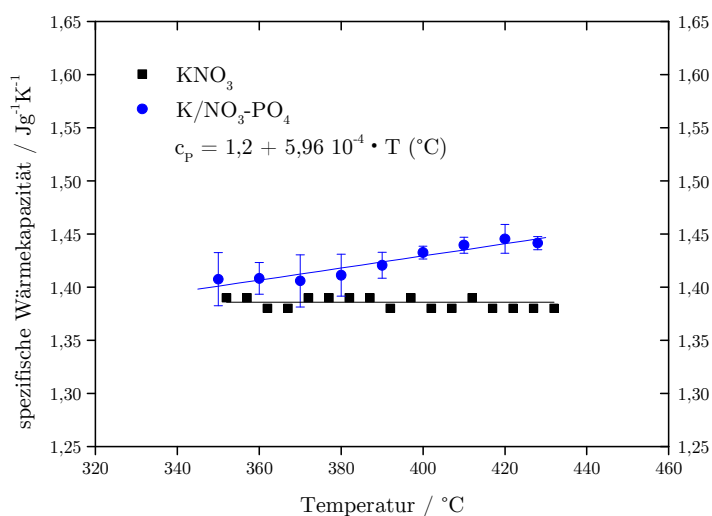


Abbildung 5.31: Spezifische Wärmekapazität von K/NO₃-PO₄ im Vergleich zu reinem KNO₃

Die geringe Menge an K₃PO₄ in der binären, eutektischen K/NO₃-PO₄-Mischung erhöht die thermische Stabilität im Vergleich zu reinem KNO₃ (Abbildung 5.32). Allerdings ist nur eine marginale Erhöhung feststellbar. Ab einer Temperatur von 600 °C setzt auch bei der binären Mischung eine abrupte Massenabnahme ein.

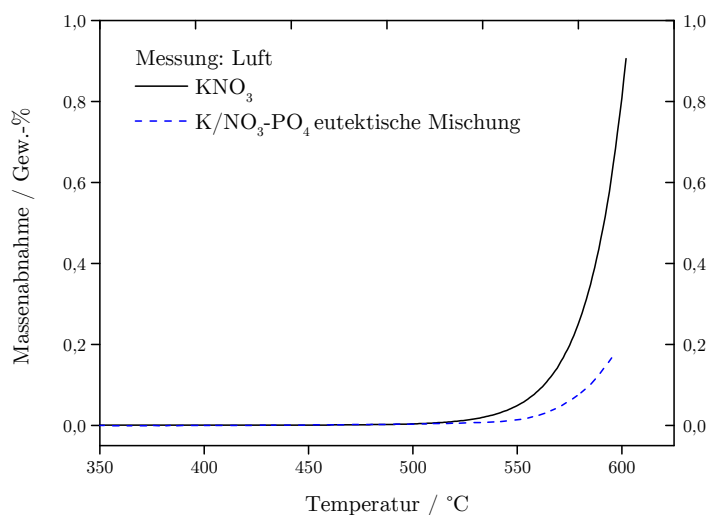


Abbildung 5.32: TGA-Messungen von K/NO₃-PO₄ im Vergleich zu KNO₃

5.5 Das System $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$

Als weitere Ergänzung zu den bisherigen Ergebnissen wird im Folgenden die bereits am Markt etablierte Salzmischung Hitec[®] HTS als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines weiteren Wärmeträgermediums herangezogen. Der Schmelzpunkt von Hitec[®] HTS beträgt 142 °C. Um Systeme mit Liquidustemperaturen um 100 °C zu erhalten, ist eine Zumischung von nitrihaltigen Komponenten unvermeidlich. Zwar existieren Mischungen, die unterhalb von 100 °C schmelzen, die jedoch allesamt Lithium-Kationen beinhalten. Die Nachfrage nach diesen Verbindungen dürfte in Zukunft aufgrund deren Verwendung in der Energiespeicherung (Batterien) sowie in der Elektromobilität deutlich ansteigen, da Li_2CO_3 als Ausgangsverbindung für LiNO_3 und LiNO_2 dient. Aufgrund der stetigen Nachfrage nach anorganischen Wärmeträgern wurde eine ternäre Mischung bestehend aus $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ entwickelt und hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens charakterisiert.

Die Chemikalien (NaNO_2 , KNO_3 , CsNO_3) wurden allesamt in hoher Reinheit verwendet. Dazu wurden die Komponenten des Phasensystems in Ansätzen zu 0,5 g in Keramiktiegeln auf einer Analysenwaage eingewogen und in einem stickstoffgefluteten Muffelofen 16 h bei 400 °C aufgeschmolzen. Die gelblich-klares Salzschnmelzen wurden sodann in flüssigen Stickstoff abgeschreckt, gemörsert und die Liquidustemperaturen mittels optischer Schmelzpunktbestimmung bei einer Heizrate von 5 K/min (40% Transmission) ermittelt (vgl. Kapitel 4.3.1).

Für das System $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ konnten zwei Eutektika lokalisiert werden (vgl. Abbildung 5.33). Das erste Eutektikum E_1 ist durch die Zusammensetzung von 39 Mol-% NaNO_2 , 40 Mol-% KNO_3 sowie 21 Mol-% CsNO_3 bei einer Schmelztemperatur von etwa 100 °C gegeben. Der Schmelzpunkt des zweiten Eutektikums E_2 liegt mit 102 °C etwas oberhalb von E_1 .

Tabelle 5.17: Eutektische Zusammensetzung des Systems $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$

Mischung	$E_1, T_{E1} = 100 \text{ °C}$		$E_2, T_{E2} = 102 \text{ °C}$	
	Mol-%	Gew.-%	Mol-%	Gew.-%
NaNO_2	39,0	24,8	46,0	29,6
KNO_3	40,0	37,3	31,5	29,6
CsNO_3	21,0	37,9	22,5	40,8

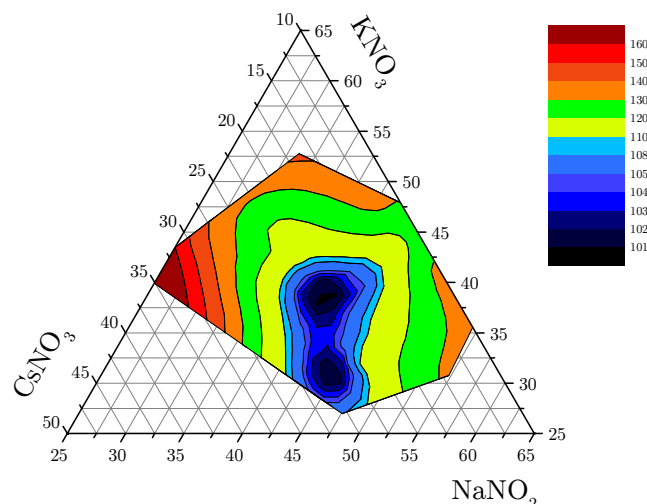


Abbildung 5.33: Farbkodierte Darstellung der Liquidusfläche im System $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$

Die eutektische Mischung E_1 stellt eine Alternative zum gebräuchlichen Hitec[®] HTS dar. Zwar sind die Materialkosten der neuartigen Salzmischung aufgrund des hohen Caesiumnitrat-Preises höher, gleichwohl liegt der Schmelzpunkt um 44 °C niedriger. Diese Salzmischung zeichnet sich besonders durch ihren geringen Anteil an toxischem Nitrit aus. Mischungen mit geringem Nitrit-Anteil sind insofern gewünscht, da diese die thermische Stabilität erhöhen. Gemäß der Nitrit-Nitrat-Gleichgewichtsreaktion (XII), verschiebt sich das Gleichgewicht in Gegenwart von Sauerstoff zugunsten der Nitrat-Bildung, wodurch sich die Zusammensetzung ändert und zum Anstieg des Schmelzpunktes führt. Aus diesem Grunde sollten nitrithaltige Mischungen unter Inertgas betrieben werden und/oder erfordern eine kontinuierliche Regeneration. Der relativ geringe Anteil an NaNO_2 in dieser neuartigen Salzmischung minimiert solche Regenerationsphasen und den damit verbundenen wirtschaftlichen Aufwand.

Bedingt durch den Caesium-Anteil ist die spezifische Wärmekapazität geringer als bei Hitec[®] HTS. Unter Verwendung der Regel nach *Neumann* und *Kopp* ergibt sich eine abgeschätzte spezifische Wärmekapazität von $1,22 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ für E_1 des Systems $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$. Zudem bewirkt der CsNO_3 -Anteil in der Mischung einen Anstieg der dynamischen Viskosität sowie der Dichte.

5.6 Modellierung von eutektischen Nitratmischungen

Modellierungen der Phasengleichgewichten kamen immer dann zum Einsatz, wenn neuartige Multikomponenten-Systeme in einem überschaubaren Zeitraum identifiziert werden sollten. Des Weiteren sollte durch dieses Vorgehen ein Vergleich von Experiment und Modell ermöglicht werden, um die Anwendbarkeit der Ergebnisse überprüfen zu können. Ausgehend von der Minimierung der freien Mischungsenthalpie wurden neuartige, nitratbasierte Mischungen modelliert, die als potentielle Wärmeträger angewendet werden können.

5.6.1 Vereinfachte Modellierung von Nitratmischungen

Die Minimierung der freien Mischungsenthalpie ist ein geläufiger Ansatz zur Bestimmung der thermodynamischen Kenngrößen von Mehrkomponenten-Systemen. Im Gleichgewichtszustand der festen und flüssigen Phase ergibt sich für eine Komponente A folgender Ausdruck:

$$\Delta G_{\text{fus, A}} + R \cdot T \cdot \ln(x_A) + G_A^E = 0 \quad (5.1)$$

mit

$$\Delta G_{\text{fus, A}} = \Delta H_{\text{fus, A}} - T \cdot \Delta S_{\text{fus, A}} = \Delta H_{\text{fus}} - T \frac{\Delta H_{\text{fus, A}}}{T_{\text{m, A}}} \quad (5.2)$$

$$G_A^E = H_A^E = H^E + (1 - x_A) \frac{dH^E}{dx_A} \quad (5.3)$$

Da es im Gleichgewichtszustand zu keiner Änderung der Entropie ΔS kommt (vgl. Gleichung 2.19), folgt die Bedingung $G_A^E = H_A^E$. *Kleppa* und *Hersh* haben für binäre Alkalinitrat-Systeme bei einer bestimmten Temperatur den Exzessanteil der Mischungsenthalpie H^E quantifiziert.^[156] Die Temperaturabhängigkeit von H^E wird durch den Polynomansatz von *Redlich* und *Kister* berücksichtigt (vgl. Gleichung 2.34). Dabei konnten in weiterführenden Arbeiten die Parameter a , b und c bestimmt werden.^[68, 157]

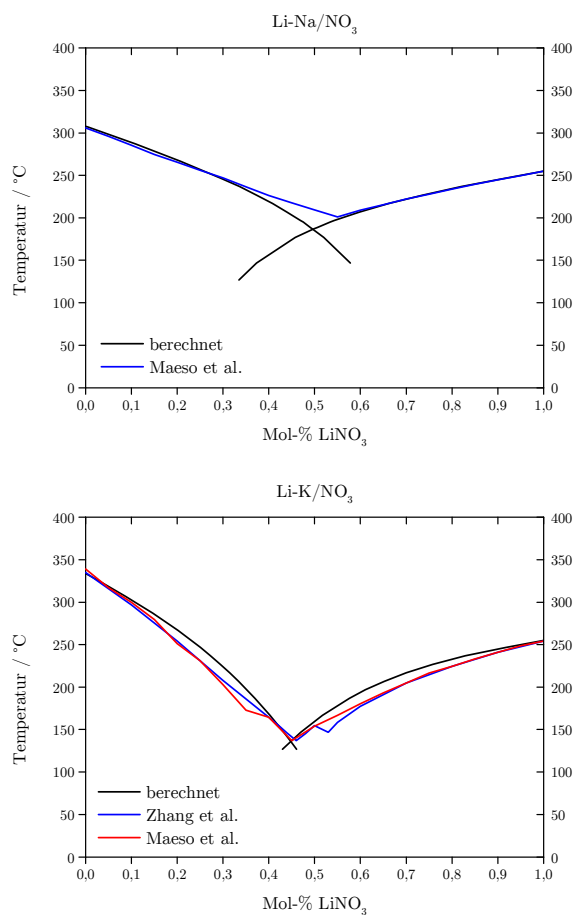
$$H^E = x_A (1 - x_A) [a + (b \cdot T_m) + (c \cdot T_m \cdot \ln T_m)] \quad (5.4)$$

Die Parameter a , b und c sind für einige binäre Nitrat-Systeme in der Tabelle 5.18 wiedergegeben.

Tabelle 5.18: Temperaturabhängige Parameter des Exzessanteils der Mischungsenthalpie von binären Nitratmischungen, nach^[68, 157]

Mischung	a	b	c
Li-Na/NO ₃	-18910	205,27	-27,5
Li-K/NO ₃	-5310	30,5	-6,01
Na-K/NO ₃	-1842,5	0,4324	

Die iterative Modellierung der Liquidustemperaturen erfolgt nach der Gleichung 5.1. Dabei wird die Liquidustemperatur vorgegeben und der entsprechende Molanteil einer Komponente des binären Systems berechnet (siehe Anhang). In Abbildung 5.34 sind für die binären Systeme Li-Na/NO₃, Li-K/NO₃ sowie Na-K/NO₃ die ermittelten Liquidustemperaturen dargestellt.



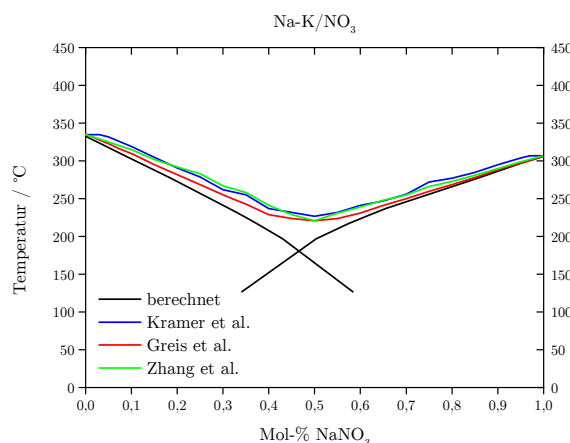


Abbildung 5.34: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmte Schmelzdiagramme der binären Mischungen Li-Na/NO₃ (oben), Li-K/NO₃ (Mitte) sowie Na-K/NO₃ (unten), experimentelle Werte nach^[157-161]

Die ermittelten Liquidustemperaturen zeigen allesamt eine Abweichung von den experimentellen Literaturwerten. Bei dem System Li-Na/NO₃ liegen sowohl die eutektische Temperatur als auch die eutektische Zusammensetzung der experimentellen und modellierten Werte weit auseinander, wohingegen im System Li-K/NO₃ die beste Übereinstimmung mit den Literaturwerten erzielt wurde. Die modellierte eutektische Schmelztemperatur von Na-K/NO₃ liegt deutlich unterhalb des experimentellen Wertes. Die hier verwendete Modellierung eignet sich nur zur abschätzenden Betrachtung und ist damit für ternäre oder quaternäre Systeme eher ungeeignet.

5.6.2 Modellierung von Nitratmischungen mittels FactSage™

Die weitere Modellierung thermodynamischer Kenndaten von Nitratmischungen wurde mit dem Software-Paket FactSage™ durchgeführt. Mit diesem Softwarepaket können Phasengleichgewichte und deren thermodynamischen Kenngrößen exakter modelliert werden. Das Programm FactSage™ liefert genauere Werte, da u.a. Volumenänderungen, magnetische Ordnungen und Wechselwirkungsenergien berücksichtigt werden.

Optimierung im System $M'-M''/NO_3$ ($M' = Li, Na, K, Cs$; $M'' = Ca$)

Binäre und ternäre Nitratmischungen besitzen für viele technische Anwendungen zu hohe Schmelztemperaturen. Aus prozesstechnischer Sicht werden Temperaturen unterhalb von 120

°C benötigt, ohne dabei die thermische Stabilität zu beeinträchtigen. Die Modellierung solcher neuartigen Nitrat-Systeme geht von den Ausgangsmischungen Li-Na-Ca/NO₃, Li-K-Ca/NO₃ sowie Na-K-Ca/NO₃ (Tabelle 5.19).

Tabelle 5.19: Ausgangsmischungen für die Modellierung von Nitratmischungen mit Schmelztemperaturen unterhalb von 120 °C mittels FactSage™

Mischungen	Schmelzpunkt
Li-Na-Ca/NO ₃	170 °C ^[66]
Li-K-Ca/NO ₃	117 °C ^[67]
Na-K-Ca/NO ₃	133 °C ^[63]

Durch Addition von Caesiumnitrat konnten neuartige, bislang unbekannte quaternäre Nitrat-Systeme ermittelt werden, die allesamt Schmelztemperaturen unterhalb von 120 °C aufweisen. Die modellierten Ergebnisse wurden experimentell verifiziert. Allerdings weichen die modellierten Werte leicht von den experimentell bestimmten Werten ab. Besonders bei den Schmelztemperaturen sind größere Schwankungen zwischen experimentellen und modellierten Werten zu beobachten (vgl. Tabelle 5.20).

Tabelle 5.20: Neuartige, quaternäre Nitrat-Mischungen mit Schmelztemperaturen unterhalb von 120 °C, Angaben in Mol-% (Werte der spezifische Wärmekapazität c_P , der Dichte ρ sowie der dynamische Viskosität η am Schmelzpunkt)

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	T / °C exp.	T / °C ber.	c_P Jg ⁻¹ K ⁻¹	ρ gcm ⁻³	η mPas
18,4		24,2	41,8	15,6	75	73	0,94	2,65	9591,4
	11,4	26,6	42,2	20,8	110	90	0,96	2,63	5501,5
	13,9	39,3	17,4	29,4	111	111	1,09	2,33	3818,9
19,3	13,4		52,9	14,4	115	96	0,93	2,78	1018,6

In Tabelle 5.20 sind zudem die berechneten Werte der spezifischen Wärmekapazität c_P , der Dichte ρ sowie der dynamischen Viskosität η im flüssigen Zustand am Schmelzpunkt dargestellt. Bedingt durch die verhältnismäßig hohen Anteile an Kalium- und Caesiumnitrat, besitzen die Salzmischungen eine relativ geringe spezifische Wärmekapazität. Die hohen Viskositätswerte sind dagegen auf den hohen Ca²⁺-Anteil zurückzuführen.

In unserer Studie konnten Systeme modelliert werden, deren Schmelzpunkte durch Addition von CsNO₃ deutlich niedriger liegen als die der ternären Ausgangsmischungen. Die ternäre Mischung Li-K-Ca/NO₃ besitzt einen Schmelzpunkt von 117 °C. Durch Quaternärisierung mit CsNO₃ konnte eine neue Salzmischung mit einer Schmelztemperatur von 75 °C ermittelt werden. Die modellierte Schmelztemperatur des Systems Li-Na-Cs-Ca/NO₃ von 96 °C konnte experimentell nicht bestätigt werden, die Schmelztemperatur liegt mit 115 °C deutlich über

dem modellierten Wert. Trotzdem nimmt die Schmelztemperatur im Vergleich zum ternären Li-Na-Ca/NO₃ um über 50 °C ab. Die bekannte Salzmischung Na-K-Ca/NO₃ wurde ebenfalls um CsNO₃ erweitert und modelliert. Es konnten zwei Zusammensetzungen des Systems Na-K-Cs-Ca/NO₃ gefunden werden, deren Schmelztemperaturen etwa bei 110 °C liegen.

Optimierung im System M'-M''/NO₃ (M' = Na, K, Cs; M'' = Sr, Ba)

Das binäre System Na-K/NO₃ ist als Wärmeträger- sowie als Speichermedium in technischen Anwendungen etabliert. Die eutektische Temperatur dieser Mischung beträgt 223 °C. Zwar nimmt der Schmelzpunkt dieser Mischung durch Zugabe von divalenten Kationen wie Strontium oder Barium ab, liegt aber dennoch oberhalb von 200 °C.

Tabelle 5.21: Ausgangsmischung für die Modellierung von Nitrat-Systemen mittels FactSage™

Mischung	Schmelzpunkt
Na-K-Sr/NO ₃	208 °C ^[162]
Na-K-Ba/NO ₃	214 °C ^[162]
K-Sr-Ba/NO ₃	260 °C ^[163]

Auch hier konnten neuartige Systeme durch Addition von CsNO₃ modelliert werden, die auf den bekannten ternären Nitratmischungen Na-K-Sr/NO₃ sowie Na-K-Ba/NO₃ aufbauen. Für beide quaternären Systeme konnten niedrige Schmelztemperaturen modelliert und experimentell bestätigt werden, die unterhalb von 150 °C liegen. Die Schmelzpunkte konnten somit um 64 °C bzw. 66 °C durch Quaternärisierung mittels CsNO₃ reduziert werden. Zudem konnte der relativ hohe Schmelzpunkt des Systems K-Sr-Ba/NO₃ (260 °C) durch Erweiterung mit CsNO₃ um knapp 70 °C auf 191 °C reduziert werden. Die modellierten spezifischen Wärmekapazitäten liegen im Bereich von 1,0 Jg⁻¹K⁻¹. Die modellierte Viskosität am Schmelzpunkt der drei Salzmischungen beträgt etwa 15 mPas (vgl. Tabelle 5.22).

Tabelle 5.22: Neuartige quaternäre Nitrat-Mischungen mit Schmelztemperaturen unterhalb von 200 °C, Angaben in Mol-% (Werte der spezifische Wärmekapazität c_p , der Dichte ρ sowie der dynamische Viskosität η am Schmelzpunkt)

Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	T / °C		c_p Jg ⁻¹ K ⁻¹	ρ g cm ⁻³	η mPas
					exp.	ber.			
34,3	28,7	34,9	2,1		144	144	1,00	2,55	15,06
35,3	28,9	34,7		1,1	148	145	1,01	2,54	16,02
	49,8	39,2	7,2	3,8	191	191	0,92	2,63	13,24

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionen eines Wärmeträgermediums beschränken sich nicht nur auf den Wärmetransport innerhalb eines meist geschlossenen Kreislaufes, sondern sind vielfältig. Anwendungsmöglichkeiten für Wärmeträgermedien bestehen sowohl bei der Energiebereitstellung im MW-Bereich als auch auf dem Gebiet der Wärmerückgewinnung. In beiden Bereichen werden aktuell verschiedene Wärmeträger organischer und anorganischer Natur verwendet.

Bei der Energiebereitstellung im MW-Bereich weisen solarthermische Kraftwerke, insbesondere Parabolrinnen-KW, große Potenziale auf dem Gebiet der erneuerbaren Energien auf. Die momentan am Netz befindlichen kommerziellen Parabolrinnen-Anlagen nutzen ausschließlich organisches Thermoöl als Wärmeträgermedium, eine eutektische Mischung aus Biphenyl und Biphenylether. Zwar besitzt dieses Thermoöl aufgrund der organischen Molekülstruktur einen geringen Schmelzpunkt von 12 °C, entwickelt jedoch bei höherer Temperatur Dampfdrücke von bis zu 15 bar. Ab einer Temperatur von über 400 °C tritt die thermische Degradation der organischen Moleküle ein und limitiert dadurch die obere Prozesstemperatur. Da die Turbineneintrittstemperatur in direkter Korrelation mit dem Gesamtwirkungsgrad und den Stromgestehungskosten steht, ist das Erreichen von höheren Prozesstemperaturen unabdingbar, um konkurrenzfähig zu den fossilen Kraftwerken zu werden. Diese Steigerung der Prozesstemperatur könnte durch den Einsatz geeigneter anorganischer Salzschnmelzen ermöglicht werden.

Die Wärmerückgewinnung erlangt, insbesondere bei energieaufwendigen Prozessen wie in der Stahlindustrie, immer mehr an Bedeutung. Hierbei wird die überschüssige, nicht nutzbare Abwärme in einem Sekundärprozess beispielsweise zur Gebäudetemperierung oder zur Verstromung verwertet, was letztlich zur deutlichen Effizienzsteigerung des Gesamtprozesses führt. Zudem gewährleistet die Wärmerückgewinnung nicht nur eine nachhaltige Produktion, sondern reduziert auch die Schadstoffemissionen für bestehende Anlagen. Ein geeigneter Wärmeträger muss den Temperaturen im Dauerbetrieb standhalten und darf idealerweise keine Zersetzungserscheinungen zeigen. Geeignete anorganische Salzschnmelzen könnten als Wärmeträger diesen Anforderungen gerecht werden.

Der Gesamtwirkungsgrad eines Industrieprozesses wird maßgeblich durch die Wahl des Wärmeträgermediums beeinflusst. Die jeweiligen Eigenschaften des Wärmeträgers, d.h. Schmelzpunkt, thermische Stabilität, Wärmekapazität oder Viskosität, müssen sich mit dem Anforderungsprofil der Anwendung decken, um einen effizienten sowie ökonomischen Betrieb zu gewährleisten. Anorganische Salzschnmelzen sind als Wärmeträgermedien besonders gut

für Anwendungen oberhalb von 300 °C geeignet, da diese bis zur beginnenden Zersetzung keinen nennenswerten Dampfdruck entwickeln. Außerdem sind die meisten Systeme preiswert und in großen Tonnagen verfügbar. Die wesentlichen Nachteile von anorganischen Verbindungen sind jedoch deren relativ hohe Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte und die damit verbundene Volumenausdehnung beim „fest-flüssig“-Phasenwechsel. Diese Schwäche kann durch die Entwicklung neuer, anorganischer Salzschnmelzen mit niedrigem Schmelzpunkt umgangen werden, auch um den Einsatz von zusätzlichen Systemen (Begleitheizungen, Zufeuerung), die ein Einfrieren verhindern, zu minimieren.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Optimierung von anorganischen Salzschnmelzen für verschiedene Einsatzbereiche, die jeweils einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, als die bisher eingesetzten anorganischen Wärmeträgermedien. Für die Anwendung in solarthermischen Kraftwerken stand die Entwicklung von anorganischen Salzschnmelzen im Vordergrund, die im großtechnischen Maßstab eingesetzt werden können. Hierbei galt es zu beachten, dass sowohl Parabolrinnen-KW als auch Solarturm-KW jeweils unterschiedliche Anforderungen insbesondere im Hinblick auf die Prozesstemperaturen an das jeweilige Wärmeträgermedium stellen, welche die neu entwickelten Salzschnmelzen erfüllen müssen. Für die Anwendung in der Wärmerückgewinnung sind Wärmeträger mit niedrigem Schmelzpunkt besonders geeignet. Hier wurde die Entwicklung von Salzmischungen mit Solidustemperaturen unterhalb von 50 °C angestrebt.

Für die Verwendung in Parabolrinnen-KW wurde eine neuartige Salzmischung, bestehend aus Natrium-, Kalium-, Calcium- sowie Bariumnitrat entwickelt. Diese quaternäre Mischung Na-K-Ca-Ba/NO₃ weist einen Schmelzpunkt von 118,5 °C auf, der unterhalb der anvisierten Schmelztemperatur von 120 °C liegt und eine Schmelzenthalpie von lediglich 14 Jg⁻¹ besitzt. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes und der geringen Schmelzenthalpie wird weniger Energie für den Aufschmelzvorgang bei Inbetriebnahme benötigt, was infolgedessen auch die Investitionskosten mindert. Zudem besitzt die eutektische Na-K-Ca-Ba/NO₃-Mischung keinen definierten Erstarrungspunkt, sondern zeigt typisches Verhalten einer unterkühlten Flüssigkeit. Dies führt dazu, dass die Salzmischung auch noch bei 100 °C im hochviskosen, noch flüssigen Zustand vorliegt. Wenngleich hier hohe Pumpleistungen notwendig sind, um das hochviskose Fluid zu befördern, gewährt der unterkühlte Zustand einen breiten, „schleichenden“ Erstarrungsvorgang. Da ein Erstarren der quaternären Salzmischung in den Rohren unbedingt vermieden werden muss, wirken sich niedrige Erstarrungspunkte vorteilhaft aus. Des Weiteren erlaubt diese quaternäre Mischung Anwendungstemperaturen von über 500 °C, da die in dieser Arbeit definierte thermische Stabilitätsgrenze $T_{1-Gew-\%}$ bei 547 °C liegt. Die spezifische Wärmekapazität der Salzmischung Na-K-Ca-Ba/NO₃ nimmt bei 500 °C den Wert 1,57 Jg⁻¹K⁻¹ an. Die modellierte Dichte (bei einer Temperatur von 500 °C)

beträgt $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ und die modellierte Energiespeicherdichte (ebenfalls bei einer Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$) beträgt 1.155 MJm^{-3} bzw. 320 kWhm^{-3} . Durch diese Kennwerte ist die Mischung Na-K-Ca-Ba/ NO_3 nicht nur als Wärmeträgerflüssigkeit, sondern auch als Speichermedium geeignet.

Um die Energiespeicherdichte weiter zu erhöhen, wurde 1 Gew.-% an Al_2O_3 -Nanopartikeln in die anorganische Matrix eingearbeitet. Dies führte zu einer deutlichen Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität um ca. 6% bei einer Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Anwendbarkeit in Parabolrinnen-KW wurde durch Korrosionsuntersuchungen im eigens angefertigten Messstand unter dynamischen Bedingungen überprüft. Im Rahmen dieser Messung konnten keine außerordentlichen Korrosionserscheinungen und kein Massenabtrag am verwendeten Stahl festgestellt werden. Auch die thermische Charakterisierung der verwendeten Salzmischungen lieferte keine Hinweise auf einen signifikanten thermischen Abbau.

Mit Na-K-Ca-Ba/ NO_3 wurde eine Salzmischung identifiziert, die sowohl als Wärmeträgermedium, als auch als Speichermedium in Parabolrinnen-KW geeignet ist. Diese innovative Salzmischung zeichnet sich durch einen niedrigen Erstarrungsbereich sowie eine hohe thermische Stabilität aus. Zudem kann diese nitratbasierte Mischung im Dauerbetrieb zirkulieren, ohne nennenswerte Korrosionsneigungen an den Stahlrohren zu zeigen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist der relativ geringe Materialpreis der quarternären Mischung, der um den Faktor 4-5 unterhalb des heute verwendeten Thermoöls VP1 liegt.

Die Anwendungstemperaturen in Solarturm-KW liegen zwischen $260 \text{ }^\circ\text{C}$ und $750 \text{ }^\circ\text{C}$ und damit deutlich über denen von Parabolrinnen-KW. Um diese hohen Gebrauchstemperaturen zu gewährleisten, wurden erfolgsversprechende Chlorid-Systeme untersucht. Ausgehend von der ternären Li-K-Cs/Cl-Mischung ($T_m=269 \text{ }^\circ\text{C}$) konnte durch Addition von preiswertem NaCl eine quaternäre Mischung mit einem Schmelzpunkt von $246,6 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Schmelztemperatur konnte im Vergleich zur ternären Mischung um $22 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert werden. Die neuartige Salzmischung besteht zudem aus wesentlich geringeren Anteilen an kostenintensivem LiCl, wobei der Anteil vom preiswerteren KCl deutlich erhöht werden konnte.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Entwicklung von Salzmischungen mit Schmelztemperaturen unterhalb von $50 \text{ }^\circ\text{C}$, die u.a. als Wärmeträger in der Wärmerückgewinnung angewendet werden können. Für die Entwicklung dieser niedrigschmelzenden Salzmischungen wurde die Methodik der „Eutektikums-Abtrennung“ in der Zentrifuge angewandt. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Methodik geeignet ist, um Eutektika von unbekanntem Multikomponenten-Systemen abzutrennen und zu identifizieren. Insgesamt konnten sechs neuartige Salzmischungen ermittelt werden, die in der Fachliteratur bisher unbekannt waren und sich durch besonders niedrige Solidustemperaturen auszeichnen.

Hierbei konnten vier Salzmischungen gefunden werden, deren gemessene Solidustemperatur unterhalb von 40 °C liegen.

Für die beiden neuen Systeme Kalium-Nitrat-Phosphat $\text{K}/\text{NO}_3\text{-PO}_4$ und Natriumnitrit-Kaliumnitrat-Caesiumnitrat $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ konnten die eutektischen Zusammensetzungen experimentell identifiziert werden. Für das bislang unbekannt System $\text{K}/\text{NO}_3\text{-PO}_4$ konnte die eutektische Zusammensetzung bei 98,97 Mol-% KNO_3 (97,86 Gew.-%) ermittelt werden. Zudem konnte der Schmelzpunkt durch Addition von K_3PO_4 im Vergleich zu reinem KNO_3 um ca. 6 °C auf 331,5 °C reduziert werden. Die spezifische Wärmekapazität dieser eutektischen Mischung zeigt einen linearen Anstieg von 1,40 bis 1,45 $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$, gemessen zwischen 340 °C und 430 °C. Die Zugabe des geringen Anteils von K_3PO_4 erhöht die thermische Stabilität der binären Salzmischung im Vergleich zu reinem KNO_3 geringfügig. Darüber hinaus konnten zwei eutektische Mischungen mit Schmelztemperaturen von $T_{E1}=100$ °C und $T_{E2}=102$ °C für das neue System $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-CsNO}_3$ ermittelt werden. Speziell die Mischung E_1 mit einer Zusammensetzung von 39 Mol-% NaNO_2 , 40 Mol-% KNO_3 sowie 21 Mol-% CsNO_3 stellt eine Alternative zu gebräuchlichen nitrit-basierten Wärmeträgern dar und erlaubt Anwendungstemperaturen von bis zu 450 °C.

Neben der experimentellen Herangehensweise wurde auch eine Modellierung von Phasengleichgewichten zur Bestimmung von eutektischen Nitratmischungen verwendet. Um verlässliche Aussagen in Bezug auf die Modellierung von thermodynamischen Gleichgewichten treffen zu können, ist ein geeignetes Software-Programm notwendig. In dieser Arbeit wurde das Software-Paket FactSage™ verwendet, welches in der Datenbank alle zur Berechnung notwendigen Parameter enthält. Ausgehend von bekannten ternären Nitratmischungen konnten durch Zusatz von CsNO_3 in der Modellierung sieben neuartige, quaternäre Nitratmischungen ermittelt werden. Die ermittelten Schmelztemperaturen liegen zum Teil um knapp 70 °C unterhalb der Schmelztemperaturen der ternären Ausgangsmischung.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit 18 neuartige Salzmischungen auf Basis von experimentellen und Modelluntersuchungen ermittelt (vgl. Abbildung 6.1). So konnte eine nitratbasierte Mischung entwickelt werden, welche das gegenwärtig verwendete Thermoöl in Parabolrinnen-KW substituieren und damit die Stromgestehungskosten solcher Anlagen deutlich reduzieren kann. Zudem wurden Salzschnmelzen mit Solidustemperaturen unterhalb von 40 °C erzeugt, die zum heutigen Zeitpunkt in der Literatur unbekannt waren. Darüber hinaus konnten prozessorientierte Salzschnmelzen für Niedrig- sowie Hochtemperaturanwendungen definiert werden.

Tabelle 6.1: Übersicht der neuartigen Salzmischungen die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden

№	Komponenten	T / °C	Kapitel
1	Na-K-Ca-Ba/NO ₃	118,5	Kap. 5.1
2	Li-Na-K-Cs/Cl	246,6	Kap. 5.2
3	Li-Na-K-Sr/NO ₂ -NO ₃	75,5	Kap. 5.3
4	Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/NO ₂ -NO ₃	55,8	Kap. 5.3
5	Li-Na-K-Cs-Ca/NO ₂ -NO ₃	35,7	Kap. 5.3
6	Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/Cl-NO ₂ -NO ₃	36,4	Kap. 5.3
7	Li-Na-K-Cs-Ca/NO ₂ -NO ₃ -SO ₄	33,3	Kap. 5.3
8	Li-Na-K-Cs-Ca/Cl-NO ₂ -NO ₃ -SO ₄	38,9	Kap. 5.3
9	K/NO ₃ -PO ₄	331,5	Kap. 5.4
10	NaNO ₂ -KNO ₃ -CsNO ₃	100	Kap. 5.5
11	NaNO ₂ -KNO ₃ -CsNO ₃	102	Kap. 5.5
12	Li-K-Cs-Ca/NO ₃	75	Kap. 5.6
13	Na-K-Cs-Ca/NO ₃	110	Kap. 5.6
14	Na-K-Cs-Ca/NO ₃	111	Kap. 5.6
15	Li-Na-Cs-Ca/NO ₃	115	Kap. 5.6
16	Na-K-Cs-Sr/NO ₃	144	Kap. 5.6
17	Na-K-Cs-Ba/NO ₃	148	Kap. 5.6
18	K-Cs-Sr-Ba/NO ₃	191	Kap. 5.6

Aufbauend auf den Erkenntnissen, die im Rahmen dieser Dissertation gewonnen wurden, sollten weitere Analysen erfolgen, um die neu entwickelten Salzschnmelzen für deren industrielle Großanwendung zu optimieren. Zunächst muss eine Evaluierung der Salzmischung für die Verwendung in Parabolrinnen-KW in einem Test-Loop erfolgen. Dabei wird das Verhalten der Schmelze im Dauerbetrieb untersucht, bei dem auch Extremsituationen, wie Stillstandzeiten simuliert werden sollen. Die Umsetzung dieses Vorhabens ist in einem Testloop geplant, welcher momentan in Evorá, Portugal errichtet und voraussichtlich noch im Jahr 2013 in Betrieb genommen wird. Um die großtechnische Machbarkeit in Bezug auf Nanofluide zu prüfen, müssen zudem Agglomerations- und Sedimentationsverhalten genau analysiert werden. Eine weitere, notwendige Analyse muss der großtechnischen Herstellung der hier entwickelten Salzmischungen gelten. Die exakte Kenntnis der Eutektika der niedrigschmelzenden Salzschnmelzen soll hierbei durch eine iterative Aufreinigung in Zentrifugenexperimenten und anschließende Charakterisierung hinsichtlich Veränderungen der Zusammensetzung erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] BP p.l.c.: Statistical Review of World Energy June 2012. Jahresbericht, 2012.
- [2] Sullivan, G.: Climate Change: Cooperation and Human Security. In *Encyclopedia of Violence, Peace, & Conflict (2. Auflage)*, 296–310. Academic Press, 2008.
- [3] Bick, J.A., Holbert, K.E.: An Analysis of Atmospheric Carbon Dioxide Content and Impacts of Global Generation Supply Changes. In *North American Power Symposium (NAPS)*, Champaign, 9-11 September. 2012.
- [4] Davis, S.J., Caldeira, K.: Consumption-Based Accounting of CO₂ Emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107(12), 5687–5692, 2010.
- [5] Wesselak, V., Schabbach, T.: Regenerative Energietechnik. Springer, 2009.
- [6] Kaltschmitt, M.: Erneuerbare Energien. Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte (4. Auflage). Springer, 2006.
- [7] Luzzi, A., Lovegrove, K.: Solar Thermal Power Generation. In *Encyclopedia of Energy*, 669–683. Elsevier, 2004.
- [8] Trieb, F., Langniß, O., Klaiß, H.: Solar Electricity Generation—A Comparative View of Technologies, Costs and Environmental Impact. *Sol. Energy*, 59(1–3), 89–99, 1997.
- [9] Datenblatt Fa. Solutia Inc.: Therminol[®] VP1. Heat Transfer Fluid by Solutia. 2008.
- [10] Herrmann, U., Kelly, B., Price, H.: Two-Tank Molten Salt Storage for Parabolic Trough Solar Power Plants. *Energy* 29(5–6), 883–893, 2004.
- [11] Kearney, D., Kelly, B., Herrmann, U., Cable, R., Pacheco, J., Mahoney, R., Price, H., Blake, D., Nava, P., Potrovitza, N.: Engineering Aspects of a Molten Salt Heat Transfer Fluid in a Trough Solar Field. *Energy* 29(5–6), 861–870, 2004.
- [12] Samus, T., Lang, B., Rohn, H.: Assessing the Natural Resource Use and the Resource Efficiency Potential of the Desertec Concept. *Sol. Energy*, 87, 176–183, 2013.
- [13] Stieglitz, R., Heinzl, V.: Thermische Solarenergie. Grundlagen, Technologie, Anwendungen. Springer, 2012.
- [14] Al-Soud, M.S., Hrayshat, E.S.: A 50MW Concentrating Solar Power Plant for Jordan. *J. Clean. Prod.*, 17(6), 625–635, 2009.
- [15] Poullikkas, A.: Economic Analysis of Power Generation from Parabolic Trough Solar Thermal Plants for the Mediterranean Region—A Case Study for the Island of Cyprus. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13(9), 2474–2484, 2009.

- [16] Müller-Steinhagen, H., Trieb, F.: Concentrating Solar Power. A Review of the Technology. *Ingenia*, 18, 43–50, 2004.
- [17] Tian, Y., Zhao, C.: A Review of Solar Collectors and Thermal Energy Storage in Solar Thermal Applications. *Appl. Energy*, 104, 538–553, 2013.
- [18] Pitz-Paal, R., Amin, A., Bettzüge, M., Eames, P., Fabrizio, F., Flamant, G., Garcia Novo, F., Holmes, J., Kribus, A., van der Laan, H., Lopez, C., Papagiannakopoulos, P., Pihl, E., Smith, P., Wagner, H.-J.: Concentrating Solar Power in Europe, the Middle East and North Africa: Achieving its Potential. *J. Energy Power Eng.*, 7(2), 219–228, 2013.
- [19] Wagner, W.: Wärmeträgertechnik. Mit organischen Medien (5 Auflage). Resch, 1994.
- [20] Schulze, H.: Flüssigkeiten und Dämpfe als Wärmeträger im Temperaturbereich von 200° - 400°. *Chem.-Ing.-Tech.*, 23(23-24), 565–569, 1951.
- [21] Perrier, C., Beroual, A., Bessède, J.L.: Improvement of Power Transformers by Using Mixtures of Mineral Oil with Synthetic Esters. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 13(3), 556–564, 2006.
- [22] Perrier, C., Beroual, A.: Experimental Investigations on Insulating Liquids for Power Transformers: Mineral, Ester, and Silicone Oils. *IEEE Electr. Insul. M.*, 25(6), 6–13, 2009.
- [23] Plechkova, N.V., Seddon, K.R.: Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chem. Soc. Rev.*, 37(1), 123, 2007.
- [24] van Valkenburg, M.E., Vaughn, R.L., Williams, M., Wilkes, J.S.: Thermochemistry of Ionic Liquid Heat-Transfer Fluids. *Thermochim. Acta*, 425(1–2), 181–188, 2005.
- [25] Borgstedt, H.U., Frees, G.: Natrium als flüssiger Wärmeträger bei Temperaturen von 500–750°C. *Mater. Corros.*, 38(12), 732–737, 1987.
- [26] Winnacker, K., Küchler, L.: Chemische Technik. Prozesse und Produkte (5. Auflage). Wiley-VCH, 2004-2006.
- [27] Boerema, N., Morrison, G., Taylor, R., Rosengarten, G.: Liquid Sodium Versus Hitec as a Heat Transfer Fluid in Solar Thermal Central Receiver Systems. *Sol. Energy*, 86(9), 2293–2305, 2012.
- [28] Ott, J.B., Goates, J.R., Anderson, D.R., Hall, H.T.: Solid-Liquid Phase Equilibria in the Sodium + Potassium System. *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2870–2878, 1969.
- [29] Forsberg, C.W., Peterson, P.F., Zhao, H.: High-Temperature Liquid-Fluoride-Salt Closed-Brayton-Cycle Solar Power Towers. *J. Sol. Energy Eng.*, 129(2), 141, 2007.
- [30] Kirst, W.E., Nagle W. M., Castner J. B.: A new Heat Transfer Medium for High Temperatures. *Trans. AIChE*, 36, 371–394, 1940.

- [31] Forsberg C. W.: Developments in Molten Salt and Liquid-Salt-Cooled Reactors. In *International Congress on the Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP'06)*, Reno, 4-6 Juni. 2006.
- [32] Agüero, A., García de Blas, F.J., García, M.C., Muelas, R., Román, A.: Thermal Spray Coatings for Molten Carbonate Fuel Cells Separator Plates. *Surf. Coat. Technol.*, 146–147, 578–585, 2001.
- [33] Baudis, U.: Technologie der Salzschnmelzen. Wärmebehandlung, Härtetechnik, Wärmeübertragung, Reinigung. *Moderne Industrie*, 2001.
- [34] Holleman, A.F.: Lehrbuch der anorganischen Chemie (91.-100. Auflage). De Gruyter, 1985.
- [35] Latscha, H.P., Klein, H.A.: Chemie - Basiswissen (9. Auflage). Springer, 2007.
- [36] Brooker, M.H., Bredig, M.A.: Significance of both Polarizability and Polarizing Power of Cations in Nitrate Vibrational Spectra. *J. Chem. Phys.*, 58(12), 5319–5321, 1973.
- [37] Patnaik, P.: Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2003.
- [38] Stern, K.H.: High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1(3), 747–772, 1972.
- [39] Stern, K.H.: The Effect of Cations on the Thermal Decomposition of Salts with Oxyanions: A Semi-Empirical Correlation. *J. Chem. Educ.*, 46(10), 645–649, 1969.
- [40] Janz, G.J., James, D.W.: Molten Nitrates as Electrolytes: Structure and Physical Properties. *Electrochim. Acta*, 7(4), 427–434, 1962.
- [41] James, D.W., Leong, W.-H.: Structure of Molten Nitrates. Part 4.-Relative Intensity Study in Raman Spectra. *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1948–1954, 1970.
- [42] Janz, G.J., James, D.W.: Raman Spectra and Ionic Interactions in Molten Nitrates. *J. Chem. Phys.* 35(2), 739–745, 1961.
- [43] Rhodes, E., Smith, W.E., Ubbelohde, A.R.: Melting and Crystal Structure: Association in Nitrate Melts. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 285(1401), 263–274, 1965.
- [44] Ralph E. Weston, JR., Brodasky, T.F.: Infrared Spectrum and Force Constants of the Nitrite Ion. *J. Chem. Phys.*, 27(3), 683–689, 1957.
- [45] Ziegler, G.E.: The Crystal Structure of Sodium Nitrite, NaNO₂. *Phys. Rev.*, 38(5), 1040–1047, 1931.
- [46] Goddard, J.D., Klein, M.L.: Structure of the Nitrite Ion. *Phys. Rev. A*, 28(2), 1141–1143, 1983.

- [47] Konovalov, S.P., Solomonik, V.G.: AnAB Initio Study of the Geometrical Structures and Vibrational Spectra of the Free Ion NO_2^- – and the LiNO_2 Molecule. *J. Struct. Chem.*, 25(6), 845-850, 1985.
- [48] Furukawa, K.: Structure of Molten Salts Near the Melting Point. *Discuss. Faraday Soc.*, 32, 53–62, 1961.
- [49] Mulcahy, M.F.R., Heymann, E.: On the Nature of Molten Salts and their Mixtures. *J. Phys. Chem.* 47(7), 485–496, 1943.
- [50] Ubbelohde, A.R.: The Molten State of Matter. Melting and Crystal Structure. Wiley, 1978.
- [51] Oshchapovskii, V.V.: Interpolation Determination of the Lattice Energy of Ionic Crystals within the Framework of Stereoatomic Model. *Russ. J. Gen. Chem.*, 78(4), 532-542, 2008.
- [52] Zarzycki, J.: High-Temperature X-ray Diffraction Studies of Fused Salts. Structure of Molten Alkali Carbonates and Sulphates. *Discuss. Faraday Soc.*, 32, 38–48, 1961.
- [53] Höjer, G., Meza-Höjer, S., Hernández de Pedrero, G.: A CNDO Study of the Electronic Structure of Oxyanions XO_4^{n-} with X = Si, P, S, Cl, Ge, As, Se and Br. *Chem. Phys. Lett.*, 37(2), 301–306, 1976.
- [54] Fischmeister, H.F.: Röntgenkristallographische Ausdehnungsmessungen an einigen Alkalisulfaten. *Monatsh. Chem.*, 93(2), 420-434, 1962.
- [55] Rao, K.J., Rao, C.N.R.: Crystal Structure Transformations of Alkali Sulphates, Nitrates and Related Substances: Thermal Hysteresis in Reversible Transformations. *J. Mater. Sci.*, 1(3), 238-248, 1966.
- [56] Voronin, V.I., Ponosov, Y.S., Berger, I.F., Proskurnina, N.V., Zubkov, V.G., Tyutyunnik, A.P., Bushmeleva, S.N., Balagurov, A.M., Sheptyakov, D.V., Burmakin, E.I., Shekhtman, G.S., Vovkotrub, E.G.: Crystal Structure of the Low-Temperature form of K_3PO_4 . *Inorg. Mater.*, 42(8), 908-913, 2006.
- [57] Pászthory, E.: Salpetergewinnung und Salpeterwirtschaft vom Mittelalter bis in die Neuzeit. *Chem. Unserer Zeit*, 29(1), 8–20, 1995.
- [58] Barnum, D.W.: Some History of Nitrates. *J. Chem. Educ.*, 80(12), 1393–1396, 2003.
- [59] Ternes, W.: Biochemie der Elemente. Springer, 2013.
- [60] Davis, W.J., Rogers, S.E., Ubbelohde, A.R.: Melting and Crystal Structure. The Mechanism of Melting of Group I Nitrates. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 220(1140), 14–24, 1953.
- [61] Kutzelnigg, A.: Die Schmelzpunkte der Alkalihalogenide als Funktion der Ionenradien. *Monatsh. Chem.*, 89(4-5), 459-468, 1958.

- [62] Raade, J.W., Padowitz, D.: Development of Molten Salt Heat Transfer Fluid With Low Melting Point and High Thermal Stability. *J. Sol. Energy Eng.*, **133**(3), 31013, 2011.
- [63] Bradshaw, R.W., Cordaro, J.G., Siegel, N.P.: Molten Nitrate Salt Development for Thermal Energy Storage in Parabolic Trough Solar Power Systems. In *ASME 3rd International Conference on Energy Sustainability*, San Francisco, 19-23 Juli. 2009.
- [64] Mantha, D., Wang, T., Reddy, R.G.: Thermodynamic Modeling of Eutectic Point in the $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ Ternary System. *J. Phase Equilib. Diffus.*, **33**(2), 110–114, 2012.
- [65] Davison, S.M., Sun, A.C.: Thermodynamic Analysis of Solid–Liquid Phase Equilibria of Nitrate Salts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(22), 12617–12625, 2011.
- [66] Lehrman, A., Breslow, D.: The Liquidus Surface of the System Sodium, Lithium and Calcium Nitrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**(4), 873–876, 1938.
- [67] Lehrman, A., Adler, E., Freidus, J., Neimand, M.: The Liquidus Curve and Surface of the Systems Lithium and Calcium Nitrates and Calcium, Lithium and Potassium Nitrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(1), 179–181, 1937.
- [68] Jriri, T., Rogez, J., Mathieu, J.C., Ansara, I.: Thermodynamic Analysis of the $\text{CsNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ System. *J. Phase Equilib. Diffus.*, **20**(5), 515–525, 1999.
- [69] Raade, J.W., Padowitz, D.: Inorganic Salt Heat Transfer Fluid, *Patentschrift*, Halotechnics Inc.. 2012.
- [70] Bauer, T., Laing D., Tamme R.: Recent Progress in Alkali Nitrate/Nitrite Developments for Solar Thermal Power Applications. In *Molten Salts Chemistry and Technology (MS9)*, Trondheim, 5-9 Juni. 2011.
- [71] Wang, T., Mantha, D., Reddy, R.G.: Novel Low Melting Point Quaternary Eutectic System for Solar Thermal Energy Storage. *Appl. Energy*, **102**, 1422–1429, 2013.
- [72] Cordaro, J.G., Rubin, N.C., Bradshaw, R.W.: Multicomponent Molten Salt Mixtures Based on Nitrate/Nitrite Anions. *J. Sol. Energy Eng.*, **133**(1), 11014–11017, 2011.
- [73] Olivares, R.I.: The Thermal Stability of Molten Nitrite/Nitrates Salt for Solar Thermal Energy Storage in different Atmospheres. *Sol. Energy*, **86**(9), 2576–2583, 2012.
- [74] Nissen, D.A., Meeker, D.E.: Nitrate/Nitrite Chemistry in Sodium Nitrate-Potassium Nitrate Melts. *Inorg. Chem.*, **22**(5), 716–721, 1983.
- [75] Yuvaraj, S., Fan-Yuan, L., Tsong-Huei, C., Chuin-Tih, Y.: Thermal Decomposition of Metal Nitrates in Air and Hydrogen Environments. *J. Phys. Chem. B*, **107**(4), 1044–1047, 2003.

- [76] Lazarini, F., Brčić, B.: Die thermische Zersetzung der Erdalkalinitrate. *Monatsh. Chem.*, 97(5), 1318-1325, 1966.
- [77] Bradshaw, R.W., Meeker, D.E.: High-Temperature Stability of Ternary Nitrate Molten Salts for Solar Thermal Energy Systems. *Sol. Energy Mater.*, 21(1), 51-60, 1990.
- [78] Laue, W., Thiemann, M., Scheibler, E., Wiegand, K.W.: Nitrates and Nitrites. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2000.
- [79] Paulik, J., Paulik, F., Arnold, M.: Thermogravimetric Examination of the Dehydration of Calcium Nitrate Tetrahydrate under Quasiisothermal and Quasiisobaric Conditions. *J. Therm. Anal.*, 27(2), 409-418, 1983.
- [80] Brockner, W., Ehrhardt, C., Gjikaj, M.: Thermal Decomposition of Nickel Nitrate Hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in Comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim. Acta*, 456(1), 64-68, 2007.
- [81] Maneva, M., Petroff, N.: Kinetics of Dehydration and Thermal Decomposition of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and its Deuterated Analogue with a View to Obtaining SrO. *J. Therm. Anal.*, 33(2), 447-454, 1988.
- [82] Kramer, C.M., Munir, Z.A., Volponi, J.V.: Simultaneous Dynamic Thermogravimetry and Mass Spectrometry of the Evaporation of Alkali Metal Nitrates and Nitrites. *J. Therm. Anal.*, 27(2), 401-408, 1983.
- [83] Gomez, J.C., Calvet, N., Starace, A.K., Glatzmaier, G.C.: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3 — KNO_3 Molten Salt Mixtures for Direct Thermal Energy Storage Systems in Parabolic Trough Plants. *J. Sol. Energy Eng.*, 135(2), 21016, 2013.
- [84] Bauer, T., Breidenbach, N., Pflieger, N., Laing, D., Eck, M.: Overview of Molten Salt Storage Systems and Material Development for Solar Thermal Power Plants. In *World Renewable Energy Forum*, Denver, 13-17 Mai. 2012.
- [85] Wright, S., Tran, T., Chen, C., Olivares, R., Sun, S.: Thermal Stability of Potassium and Sodium Nitrate Molten Salt Mixtures above 500°C. In *9th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, Beijing, 27-30 Mai. 2012.
- [86] Wang, T., Mantha, D., Reddy, R.G.: Thermal Stability of the Eutectic Composition in LiNO_3 — NaNO_3 — KNO_3 Ternary System Used for Thermal Energy Storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 100, 162-168, 2012.
- [87] Siegel, N.P., Bradshaw, R.W., Cordaro, J.B., Kruiženga, A.M.: Thermophysical Property Measurement of Nitrate Salt Heat Transfer Fluids. In *ASME 5th International Conference on Energy Sustainability*, Washington, 7-10 August. 2011.
- [88] Zhao, C.Y., Wu, Z.G.: Thermal Property Characterization of a Low Melting-Temperature Ternary Nitrate Salt Mixture for Thermal Energy Storage Systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95(12), 3341-3346, 2011.

- [89] Ichikawa, K., Matsumoto, T.: The Heat Capacities of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, and Caesium Nitrates in the Solid and Liquid States. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56(7), 2093–2100, 1983.
- [90] Kawakami M., Suzuki K., Yokoyama S., Takenaka T.: Heat Capacity Measurement of Molten $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_3$ by Drop Calorimetry. In *7th International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004.
- [91] Kamimoto, M.: Thermodynamic Properties of 50 mole% $\text{NaNO}_3\text{-50\% KNO}_3$ (HTS2). *Thermochim. Acta*, 49(2–3), 319–331, 1981.
- [92] Carling, R. W., Kramer, C. M., Bradshaw, R.W., Nissen, D.A., Goods, S. H.: Molten Nitrate Salt Technology Development Status Report. *Technischer Bericht*, Sandia National Laboratories. 1981.
- [93] Janz, G.J., Rogers, D.J.: Melting-Crystallization and Premelting Properties of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. Enthalpies and Heat Capacities. *J. Chem. Eng. Data*, 27(4), 424–428, 1982.
- [94] Foog, C.W., Hustad, J.E., Lovseth, J., Nydal, J.: Numerical Study of a High Temperature Latent Heat Storage (200–300 °C) Using Eutectic Nitrate Salt of Sodium Nitrate and Potassium Nitrate. In *COMSOL Conference*, Paris. 2010.
- [95] Janz, G.J., Truong, G.N.: Melting and Premelting Properties of the Potassium Nitrate-Sodium Nitrite-Sodium Nitrate Eutectic System. *J. Chem. Eng. Data*, 28(2), 201–202, 1983.
- [96] Douglas, T. B.: Specific Heats of Liquid Metals and Liquid Salts. *Trans. ASME*, 79, 26, 1957.
- [97] Zuca, S.: Viscosity of some Molten Nitrates. *Rev. Roum. Chim.*, 15, 1277–1286, 1970.
- [98] Bradshaw, R.W.: Viscosity of Multi-Component Molten Nitrate Salts - Liquidus to 200 °C. *Technischer Bericht*, Sandia National Laboratories. 2010.
- [99] Weiler, R., Blaser, S., Macedo, P.B.: Viscosity of a Vitreous Potassium Nitrate - Calcium Nitrate Mixture. *J. Phys. Chem.*, 73(12), 4147–4151, 1969.
- [100] Gaune, P.G.: Viscosity of Potassium Nitrate-Sodium Nitrite-Sodium Nitrate Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 27(2), 151–153, 1982.
- [101] Janz, G.J., Krebs, U., Siegenthaler, H.F., Tomkins, R.P.T.: Molten Salts: Volume 3 Nitrates, Nitrites, and Mixtures. Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1(3), 581–746, 1972.
- [102] Bradshaw, R.W.: Effect of Composition on the Density of Multi-Component Molten Nitrate Salts. *Technischer Bericht*, Sandia National Laboratories. 2009.
- [103] Cordaro, J.G.: Chemical Perspectives on Alkali and Earth Alkaline Nitrate and Nitrite Salts for Concentrated Solar Power Applications. *Green*, 3(1), 9–18, 2013.

- [104] White, L.R., Davis, H.T.: Thermal Conductivity of Molten Alkali Nitrates. *J. Chem. Phys.*, 47(12), 5433–5439, 1967.
- [105] McDonald, J., Davis, H.T.: Thermal Conductivity of Binary Mixtures of Alkali Nitrates. *J. Phys. Chem.*, 74(4), 725–730, 1970.
- [106] Omotani, T., Nagasaka, Y., Nagashima, A.: Measurement of the Thermal Conductivity of KNO_3 - NaNO_3 Mixtures Using a Transient Hot-Wire Method with a Liquid Metal in a Capillary Probe. *Int. J. Thermophys.*, 3(1), 17-26, 1982.
- [107] Tufeu, R., Petitet, J.P., Denielou, L., Neindre, B.: Experimental Determination of the Thermal Conductivity of Molten Pure Salts and Salt Mixtures. *Int. J. Thermophys.*, 6(4), 315-330, 1985.
- [108] Kitade, S., Konayashi, Y., Nagasaka, Y., Nagashima, A.: Measurement of the Thermal Conductivity of Molten KNO_3 and NaNO_3 by the Transient Hot-Wire Method with Ceramic-Coated Probes. *High Temp.-High Press.*, 21(2), 219–224, 1989.
- [109] Nagasaka, Y., Nagashima, A.: The Thermal Conductivity of Molten NaNO_3 and KNO_3 . *Int. J. Thermophys.*, 12(5), 769-781, 1991.
- [110] DiGuilio, R.M., Teja, A.S.: A Rough Hard-Sphere Model for the Thermal Conductivity of Molten Salts. *Int. J. Thermophys.*, 13(5), 855-871, 1992.
- [111] Bradshaw, R., Carling, R.: A Review of the Chemical and Physical Properties of Molten Alkal Nitrate Salts and their Effect on Materials Used for Solar Central Receivers. *Technischer Bericht*, Sandia National Laboratories. 1987.
- [112] Goods, S.H., Bradshaw, R.W.: Corrosion of Stainless Steels and Carbon Steel by Molten Mixtures of Commercial Nitrate Salts. *J. Mater. Eng. Perform.*, 13(1), 78-87, 2004.
- [113] Lai, G.Y.: High-Temperature Corrosion and Materials Applications. ASM International, 2007.
- [114] Brett, C.M.A., Melo, P.I.C.: Influence of Anions on the Corrosion of High Speed Steel. *J. Appl. Electrochem.*, 27(8), 959-964, 1997.
- [115] Pacheco, J.E., Showalter, S.K., Kolb, W.J.: Development of a Molten-Salt Thermocline Thermal Storage System for Parabolic Trough Plants. *J. Sol. Energy Eng.*, 124(2), 153–159, 2002.
- [116] Kearney, D., Herrmann, U., Kelly, B., Mahoney, R., Cable, R., Blake, D., Price, H., Potrovitza, N., Pacheco, J., Nava, P.: Assessment of a Molten Salt Heat Transfer Fluid in a Parabolic Trough Solar Field. *J. Sol. Energy Eng.*, 125(2), 170–176, 2003.
- [117] Kenisarin, M.M.: High-Temperature Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 14(3), 955–970, 2010.

- [118] Mayinger, F., Schaber, K., Stephan, K., Stephan, P.: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen (15. Auflage). Springer, 2010.
- [119] Stølen, S., Grande, T.: Chemical Thermodynamics of Materials. Macroscopic and Microscopic Aspects. Wiley, 2004.
- [120] Lewis, G.N.: The Law of Physico-Chemical Change. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 37(3), 49–69, 1901.
- [121] Scatchard, G., Raymond, C.L.: Vapor—Liquid Equilibrium. II. Chloroform—Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55°C. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(6), 1278–1287, 1938.
- [122] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P.: The Properties of Gases and Liquids (5. Auflage). McGraw-Hill, 2001.
- [123] Allan, N.L., Barrera, G.D., Purton, J.A., Sims, C.E., Taylor, M.B.: Ionic Solids at Elevated Temperatures and/or High Pressures: Lattice Dynamics, Molecular Dynamics, Monte Carlo and Ab Initio Studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(6), 1099–1111, 2000.
- [124] Guggenheim, E.A.: The Theoretical Basis of Raoult's Law. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 151–156, 1937.
- [125] van Laar, J.J.: Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme. P. Noordhoff, 1935.
- [126] Zamali, H., Jriri, T., Rogez, J., Jemal, M., Mathieu, J.C.: Mixing Properties in the Continuous Solid Solution of the System $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$. *Thermochim. Acta*, 233(1), 1–11, 1994.
- [127] Redlich, O., Kister, A.T.: Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 40(2), 345–348, 1948.
- [128] Eriksson, G., Hack, K.: ChemSage—A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria. *Metall. Trans. B*, 21(6), 1013–1023, 1990.
- [129] Vytlačil, R.: Bestimmung der thermodynamischen Exzeßgrößen im System $\text{PbCl}_2\text{-LiCl}$. *Monatsh. Chem.*, 111(6), 1359–1366, 1980.
- [130] Du, H.: Thermodynamic Assessment of the $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4$ System. *J. Phase Equilib.*, 21(1), 6–18, 2000.
- [131] Guggenheim, E.A.: The Statistical Mechanics of Regular Solutions. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 148(864), 304–312, 1935.
- [132] Barker, J.A.: Cooperative Orientation in Solutions. The Accuracy of the Quasi-Chemical Approximation. *J. Chem. Phys.*, 21(8), 1391–1394, 1953.

- [133] Ehlker, G.H.: Entwicklung der Gruppenbeitragsmethode GEQUAC zur thermodynamischen Beschreibung ausgeprägt nichtidealer Gemische. *Dissertation*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2001.
- [134] Pelton, A.D., Degterov, S.A., Eriksson, G., Robelin, C., Dessureault, Y.: The Modified Quasichemical Model I—Binary Solutions. *Metall. Mater. Trans. B*, 31(4), 651-659, 2000.
- [135] Renon, H., Prausnitz, J.M.: Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 14(1), 135-144, 1968.
- [136] Abrams, D.S., Prausnitz, J.M.: Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A new Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.*, 21(1), 116-128, 1975.
- [137] Wilson, G.M.: Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, 86(2), 127-130, 1964.
- [138] Orye, R.V., Prausnitz, J.M.: Multicomponent Equilibria - The Wilson Equation. *Ind. Eng. Chem.*, 57(5), 18-26, 1965.
- [139] Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W.: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema, 1977-1996.
- [140] Job, G., Rüffler, R.: Physikalische Chemie. Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten. Vieweg+Teubner, 2011.
- [141] Nichita, D.V., Gomez, S., Luna, E.: Multiphase Equilibria Calculation by Direct Minimization of Gibbs Free Energy with a Global Optimization Method. *Comput. Chem. Eng.*, 26(12), 1703-1724, 2002.
- [142] Michelsen, M.L.: The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilib.*, 9(1), 1-19, 1982.
- [143] Aikin, R., Lee, J.: Computer Generation of Phase Diagrams and the Associated Free Energy Curves for a Binary System. *J. Phase Equilib.*, 4(2), 131-134, 1983.
- [144] Cool, T., Bartol, A., Kasenga, M., Modi, K., García, R.E.: Gibbs: Phase Equilibria and Symbolic Computation of Thermodynamic Properties. *Calphad*, 34(4), 393-404, 2010.
- [145] Petersen, G.F., Ewing, W.M., Smith, G.P.: Densities of Some Molten Salt Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 6(4), 540, 1961.
- [146] Nissen, D.A.: Thermophysical Properties of the Equimolar Mixture Sodium Nitrate-Potassium Nitrate from 300 to 600 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 27(3), 269-273, 1982.
- [147] Shin, D., Banerjee, D.: Enhancement of Specific Heat Capacity of High-Temperature Silica-Nanofluids Synthesized in Alkali Chloride Salt Eutectics for Solar Thermal-Energy Storage Applications. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 54(5-6), 1064-1070, 2011.

- [148] Saidur, R., Leong, K.Y., Mohammad, H.A.: A Review on Applications and Challenges of Nanofluids. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 15(3), 1646–1668, 2011.
- [149] Wang, B.-X., Zhou, L.-P., Peng, X.-F.: Surface and Size Effects on the Specific Heat Capacity of Nanoparticles. *Int. J. Thermophys.*, 27(1), 139–151, 2006.
- [150] Shin, D., Banerjee, D.: Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid. *J. Heat Transfer*, 133(2), 24501, 2010.
- [151] Datenblatt Fa. BYK-Chemie GmbH: NANOBYK-3600. Oberflächenadditive mit Nanomaterialien zur Verbesserung der Kratzfestigkeit von strahlenhärtenden Systemen. 2008.
- [152] Janz, G.J.: Molten Salts Handbook. Academic Press, 1967.
- [153] Matsumiya, M., Takagi, R.: Estimation of the Enrichment of Cs in Molten Chloride and Fluoride Systems by Molecular Dynamics Simulation. *Z. Naturforsch.*, 56a, 279–287, 2001.
- [154] Ito, H., Hasegawa, Y., Ito, Y.: Densities of Eutectic Mixtures of Molten Alkali Chlorides below 673 K. *J. Chem. Eng. Data*, 46(5), 1203–1205, 2001.
- [155] Novoselova Inessa A., Oliinyk, N.F., Voronina, A.B., Volkov, S.V.: Electrolytic Generation of Nano-Scale Carbon Phases with Framework Structures in Molten Salts on Metal Cathodes. *Z. Naturforsch.*, 63a, 467–474, 2008.
- [156] Kleppa, O.J., Hersh, L.S.: Heats of Mixing in Liquid Alkali Nitrate Systems. *J. Chem. Phys.*, 34(2), 351–358, 1961.
- [157] Maeso, M.J., Largo, J.: The Phase Diagrams of $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ and $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$: the Behaviour of Liquid Mixtures. *Thermochim. Acta*, 223, 145–156, 1993.
- [158] Zhang, X., Xu, K., Gao, Y.: The Phase Diagram of $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$. *Thermochim. Acta*, 385(1–2), 81–84, 2002.
- [159] Kramer, C.M., Wilson, C.J.: The Phase Diagram of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$. *Thermochim. Acta*, 42(3), 253–264, 1980.
- [160] Greis, O., Bahamdan, K.M., Uwais, B.M.: The Phase Diagram of the System $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta*, 86, 343–350, 1985.
- [161] Zhang, X., Tian, J., Xu, K., Gao, Y.: Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ System. *J. Phase Equilib.*, 24(5), 441–446, 2003.
- [162] Harkins, W.D., Clark, G.L.: Binary and Ternary Systems of the Nitrates of the Alkali and Alkaline Earth Metals. *J. Am. Chem. Soc.*, 37(8), 1816–1828, 1915.
- [163] Laybourn, K., Madgin, W.M., Freeman, D.: 36. Liquidus and Solidus Studies. Part IV. *J. Chem. Soc.*, 139–146, 1934.

- [164] Brooker, M.H.: Raman Spectroscopic Investigations of Structural Aspects of the Different Phases of Lithium, Sodium and Potassium Nitrate. *J. Phys. Chem. Solids*, 39(6), 657–667, 1978.
- [165] Shamsuzzoha, M., Lucas, B.W.: Polymorphs of Rubidium Nitrate and their Crystallographic Relationships. *Can. J. Chem.*, 66(4), 819–823, 1988.
- [166] Takagi, Y., Sasaki, Y., Takeuchi, Y.: Study of CsNO₃ by Brillouin Scattering. *J. Appl. Phys.*, 76(5), 3203–3205, 1994.
- [167] Kleppa, O.J.: A Note on the Heats of Fusion of Calcium, Strontium and Barium Nitrate. *J. Phys. Chem. Solids*, 23(6), 819, 1962.

Anhang

In der folgende Tabelle sind sowohl die „fest-fest“-Übergänge als auch die „fest-flüssig“-Übergänge der Alkalinitrate zusammengefasst (unter Berücksichtigung der Kristallsysteme, Punktgruppen und Raumgruppen).

„fest-fest“- und „fest-flüssig“-Übergänge der Alkalinitrate

Nitrat	Bezeichnung	Kristallsystem	Punktgruppe	Raumgruppe	Quelle
LiNO ₃		LiNO ₃ (I) $\xrightarrow{255\text{ }^\circ\text{C}}$ liquid			[164]
	LiNO ₃ (I)		D _{3d}	R $\bar{3}$ m	
NaNO ₃		NaNO ₃ (II) $\xrightarrow{275\text{ }^\circ\text{C}}$ NaNO ₃ (I) $\xrightarrow{307\text{ }^\circ\text{C}}$ liquid			[164]
	NaNO ₃ (II)		D _{3d}	R $\bar{3}$ c	
	NaNO ₃ (I)		D _{3d}	R $\bar{3}$ m	
KNO ₃		KNO ₃ (II) $\xrightarrow{128\text{ }^\circ\text{C}}$ KNO ₃ (I) $\xrightarrow{337\text{ }^\circ\text{C}}$ liquid; Abkühlen KNO ₃ (III) $\xleftarrow{124\text{ }^\circ\text{C}}$ KNO ₃ (I)			[164]
	KNO ₃ (III)	trigonal	C _{3v}	R3m	
	KNO ₃ (II)	orthorhombisch	D _{2h}	Pnma	
	KNO ₃ (I)	trigonal	D _{3d}	R $\bar{3}$ m	
RbNO ₃		RbNO ₃ (IV) $\xrightarrow{164\text{ }^\circ\text{C}}$ RbNO ₃ (III) $\xrightarrow{219\text{ }^\circ\text{C}}$ RbNO ₃ (II) $\xrightarrow{273\text{ }^\circ\text{C}}$ RbNO ₃ (I) $\xrightarrow{310\text{ }^\circ\text{C}}$ liquid			[165]
	RbNO ₃ (IV)		C ₃	P3 ₁	
	RbNO ₃ (III)		O _h	Pm3m	
	RbNO ₃ (II)		D _{3d}	R $\bar{3}$ m	
	RbNO ₃ (I)		O _h	Fm3m	
CsNO ₃		CsNO ₃ (II) $\xrightarrow{154\text{ }^\circ\text{C}}$ CsNO ₃ (I) $\xrightarrow{414\text{ }^\circ\text{C}}$ liquid			[166]
	CsNO ₃ (II)	trigonal	C ₃	P3 ₁	
	CsNO ₃ (I)	kubisch	T _h	Pa3	

Die divalenten Nitrate Calcium, Strontium und Barium weisen allesamt eine fluoritähnliche Struktur auf, bei einem kubischen Kristallsystem der Punktgruppe O_h und der Raumgruppe Fm3m.^[167]

Maple-Scriptum zur Berechnung von binären Molanteilen bei definierter Temperatur
(hier Li-Na/NO₃)

```

> # Thermodynamische Daten
> restart;
>
> H[LiNO3] := 24860;
> H[NaNO3] := 14980;
> T[LiNO3] := 528;
> T[NaNO3] := 581;
> G[LiNO3] := H[LiNO3] - (T[melting]*(H[LiNO3]/T[LiNO3]));
> G[NaNO3] := H[NaNO3] - (T[melting]*(H[NaNO3]/T[NaNO3]));
> R := 8.314472;
>

      H[LiNO3] := 24860
      H[NaNO3] := 14980
      T[LiNO3] := 528
      T[NaNO3] := 581

      G[LiNO3] := 24860 -  $\frac{565}{12}$  T[melting]
      G[NaNO3] := 24860 -  $\frac{2140}{83}$  T[melting]

      R := 8.314472

> # x-Werte berechnen bei definierter Temperatur
>
> # Parameter für Excess-Anteil der freien Mischungsenthalpie GE
> a := -18910.007;
> b := -27.5098;
> c := 205.26997;
>
> # Minimierung der freien Mischungsenthalpie G
> Klammer := (a + (b * T[melting] * ln(T[melting])) + (c * T[melting]));
> GE1 := x[LiNO3] * (1 - x[LiNO3]) * Klammer;
> GE2 := x[NaNO3] * (1-x[NaNO3]) * Klammer;
> Lösung1 := G[LiNO3]+(T[melting]*R*ln(x[LiNO3]))+(GE1+(1-x[LiNO3])*(diff(GE1,x[LiNO3])));
> Lösung2 := G[NaNO3]+(T[melting]*R*ln(x[NaNO3]))+(GE2+(1-x[NaNO3])*(diff(GE2,x[NaNO3])));
>
> # lösen der Gleichung
> T[melting] := i;
>
> for i from 400 by 5 to 525 do
> T[melting] := i;
> solve({Lösung1, Lösung2}, {x[LiNO3], x[NaNO3]});
> od;
>

```


Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Weltweite anthropogene CO ₂ -Emmissionen, verursacht durch fossile Kraftwerke sowie die gesamte CO ₂ -Konzentration in der Atmosphäre im Vergleich der letzten 45 Jahre, nach ^[1]	1
Abbildung 1.2:	Bereitstellung der weltweiten elektrischen Energie im Jahr 2010 (links), sowie der weltweite Energieverbrauch seit 1990 mit Ausblick bis auf Jahr 2030 (rechts), nach ^[1]	2
Abbildung 1.3:	Vereinfachte Darstellung eines Parabolrinnen-KW mit Öl als HTF und Salz als TES-Material (links) sowie Salz als HTF und TES-Material (rechts)	3
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung der Energieübergänge in solarthermischen Kraftwerken.....	6
Abbildung 2.2:	Einteilung solarthermischer Kraftwerke nach der Art der Konzentrierung von Solarstrahlung ..	8
Abbildung 2.3:	Klassische Wärmeträger und deren typische Anwendungstemperaturen	11
Abbildung 2.4:	Druckentwicklung von Wasser (nach ^[19]) und Thermoöl [®] VP1 (nach ^[9]) in Abhängigkeit der Temperatur	12
Abbildung 2.5:	Schmelzdiagramm von Natrium und Kalium, nach ^[28]	14
Abbildung 2.6:	Übergeordnete Auswahlkriterien für Wärmeträgerflüssigkeiten	16
Abbildung 2.7:	Ionenpotentiale (links) der Alkali- und Erdalkalitionen sowie Polarisierungskraft (rechts) der Alkalitionen in Abhängigkeit des Kationenradius, nach ^[36]	21
Abbildung 2.8:	Schmelzbereich von anorganischen Verbindungen der Alkali- und Erdalkaligruppe	22
Abbildung 2.9:	Resonanzstrukturen des Nitrat-Anions	23
Abbildung 2.10:	Resonanzstrukturen des Nitrit-Anions	24
Abbildung 2.11:	Schematische Veranschaulichung der Kristallstrukturen von Alkalinitriten (M' = Li, Na, K, Rb, Cs)	24
Abbildung 2.12:	Tetraedrische Struktur des Phosphat- (links) und Sulfat-Ions (rechts)	25
Abbildung 2.13:	Schmelztemperaturen der Nitratverbindungen von Alkalimetallen (links) und Erdalkalimetallen (rechts) in Abhängigkeit der Ionenradien	30
Abbildung 2.14:	Abhängigkeiten der Ionenradien vom Schmelzpunkt bei den Alkalihalogeniden, nach ^[61]	30
Abbildung 2.15:	Schmelzdiagramm einer eutektischen Mischung	31
Abbildung 2.16:	Thermogravimetrische Analyse der Alkalinitrate, gemessen unter N ₂ bei einer Heizrate von 10 Kmin ⁻¹	35
Abbildung 2.17:	Thermogravimetrische Analyse von Calciumnitrat-Tetrahydrat unter N ₂ -Atmosphäre	36
Abbildung 2.18:	Spezifische Wärmekapazitäten der Alkalinitrate in Abhängigkeit von der Temperatur, nach ^[89] ..	37
Abbildung 2.19:	Spezifische Wärmekapazitäten der Alkalinitrate in Abhängigkeit von den Ionenradien bei 425 °C	38
Abbildung 2.20:	Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur (links) und logarithmische Auftragung der Viskosität gegen 1/T (rechts), nach ^[97]	40
Abbildung 2.21:	Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur von ausgewählten Salzschnmelzen, nach ^[87, 98, 100]	41
Abbildung 2.22:	Dichte der Alkalinitrate in Abhängigkeit der Temperatur, nach ^[101]	42
Abbildung 2.23:	Wärmeleitfähigkeit vom reinem NaNO ₃ (links) sowie reinem KNO ₃ (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur, nach ^[104-109]	43
Abbildung 2.24:	Modellierte Wärmeleitfähigkeiten einiger Nitrats in Abhängigkeit der Temperatur, nach ^[110] ..	44
Abbildung 2.25:	Experimentelle sowie modellierte Wärmeleitfähigkeit der eutektischen Mischung von Na-K/NO ₃ in Abhängigkeit der Temperatur, nach ^[106, 107, 110]	45
Abbildung 2.26:	Binäre Schmelzdiagramme	57

Abbildung 2.27:	Interpretation eines eutektischen Schmelzdiagramms mit partieller Mischbarkeit im festen Zustand	58
Abbildung 2.28:	Graphische Darstellung der freien molaren Enthalpie im Gleichgewichtszustand (links) und außerhalb des Gleichgewichtszustandes (rechts)	59
Abbildung 2.29:	Schematischer Verlauf der molaren freien Enthalpie der Phasen α , β und Schmelze bei konstantem Druck und entsprechender Temperatur sowie das zugehörige Schmelzdiagramm (unten rechts)	60
Abbildung 4.1:	Prozess für die Herstellung von Salzschnmelzen	64
Abbildung 4.2:	Prozess zur Einarbeitung von Nanopartikeln in eutektische Salzmischungen	65
Abbildung 4.3:	Probengeometrie der turbulent beanspruchten Proben (links) sowie des Probenkörpers für die Rasterelektronenmikroskopie (rechts).....	68
Abbildung 4.4:	Angefertigte Apparatur für Korrosionsuntersuchungen.....	69
Abbildung 4.5:	Interpretation eines binären Phasendiagrammes beim Abkühlvorgang	72
Abbildung 4.6:	Zentrifuge am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Universität Erlangen-Nürnberg (oben), Probenraum ohne Einsatz (unten, links) und mit Einsatz (unten, rechts)	73
Abbildung 5.1:	DSC-Verlauf der eutektischen Mischung von Na-K/NO ₃ (links) sowie die Schmelzenthalpie (rechts).....	76
Abbildung 5.2:	DSC-Verlauf der ternären Na-K-Ca/NO ₃ -Mischung (21-54-25 Mol-%) (links) sowie eine vergrößerte Darstellung des Schmelzpeaks (rechts)	77
Abbildung 5.3:	Schmelztemperaturen von Hitec [®] XL in Abhängigkeit vom Ba(NO ₃) ₂ -Anteil	77
Abbildung 5.4:	Auftragung der Liquidus- (schwarz) und Solidus- (blau)-Temperaturen bei konstantem Ba(NO ₃) ₂ - (1 Mol-%) sowie Ca(NO ₃) ₂ -Anteil (21 Mol-%).....	78
Abbildung 5.5:	Farbkodierte Darstellung der pseudo-ternären Liquidusdiagramme von Na-K-Ca-Ba/NO ₃ bei konstantem Bariumanteil	79
Abbildung 5.6:	DSC-Verlauf der quaternären Na-K-Ca-Ba/NO ₃ -Mischung (19,6-53-26,8-0,6Mol-%) (links) sowie eine vergrößerte Darstellung des Schmelzpeaks (rechts).....	80
Abbildung 5.7:	Schmelzpunktreaktion ausgehend von Na-K/NO ₃ durch Zugabe von Calcium- und Bariumnitrat	81
Abbildung 5.8:	Messung der thermischen Stabilität von Na-K/NO ₃ , Na-K-Ca/NO ₃ und Na-K-Ca-Ba/NO ₃ unter Luft- (links) sowie N ₂ -Atmosphäre (rechts).....	81
Abbildung 5.9:	Messung der thermischen Stabilität von Na-K-Ca-Ba/NO ₃ mit unterschiedlichen Calciumnitrat-Anteilen (links) sowie Einfluss des Calciumnitrat-Anteils auf die thermische Stabilität bei 550 °C (rechts)	82
Abbildung 5.10:	Isobare spezifische Wärmekapazität von Na-K/NO ₃ , Na-K-Ca/NO ₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO ₃ (Messwerte mit Standardabweichung).....	83
Abbildung 5.11:	Theoretische Dichten von reinem Calcium- und Barium-Nitrat in Abhängigkeit der Temperatur im flüssigen Zustand	85
Abbildung 5.12:	Ermittelte Dichten von Na-K/NO ₃ , Na-K-Ca/NO ₃ sowie Na-K-Ca-Ba/NO ₃ in Abhängigkeit von der Temperatur	86
Abbildung 5.13:	Korngrößenverteilung der Al ₂ O ₃ -Partikel des Produktes NANOBYK [®] -3600.....	88
Abbildung 5.14:	Spezifische Wärmekapazität von Na-K/NO ₃ bei unterschiedlichen Füllstoffanteilen von Al ₂ O ₃ -Nanopartikeln (gemessene Werte mit Standardabweichung)	88
Abbildung 5.15:	Spezifische Wärmekapazität von Na-K/NO ₃ in Abhängigkeit vom Al ₂ O ₃ -Anteil, gemessen bei 300 °C.....	89
Abbildung 5.16:	Thermische Analyse der nanopartikelmodifizierten Na-K/NO ₃ -Mischung, gemessen unter Luft- (links) bzw. N ₂ -Atmosphäre (rechts)	89

Abbildung 5.17:	Spezifische Wärmekapazität der eutektischen Systeme Na-K-Ca-Ba/NO ₃ (oben) und Li-Na-K/NO ₃ (unten) mit und ohne Zusatz von 1 Gew.-% Al ₂ O ₃ -Partikeln (gemessene Werte mit Standardabweichung)	90
Abbildung 5.18:	Vergleich der thermischen Stabilität vor und nach der Korrosionsauslagerung für die eutektischen Mischungen Na-K-Ca/NO ₃ und Na-K-Ca-Ba/NO ₃	93
Abbildung 5.19:	EDX-Spektren der Stahlproben ausgelagert in Na-K/NO ₃ , Na-K-Ca/NO ₃ und Na-K-Ca-Ba/NO ₃	95
Abbildung 5.20:	Oberflächentopographie der in Na-K/NO ₃ , Na-K-Ca/NO ₃ , Na-K-Ca-Ba/NO ₃ gealterten Stahlproben sowie einer Referenzprobe vor der Auslagerung	96
Abbildung 5.21:	DSC-Messung zum Aufschmelzverhalten von Li-K-Cs/Cl	97
Abbildung 5.22:	Ternäre Konturdiagramme für die Liquidustemperaturen von Li-K-Cs/Cl mit konstantem NaCl-Anteil von 2,5 (oben), 3 (Mitte) und 5 Mol-% (unten)	99
Abbildung 5.23:	DSC-Lauf von Li-Na-K-Cs/Cl (48,7-3,0-23,5-24,8 Mol-%)	100
Abbildung 5.24:	DSC-Messung der Referenzmischung Li-Na-K/NO ₃ (30-18-52 Mol-%), isoliert aus Zentrifugenexperimenten	102
Abbildung 5.25:	DSC-Messung der Verbindung Li-Na-K-Sr/NO ₂ -NO ₃ (№1)	103
Abbildung 5.26:	DSC-Messung der Salzmischungen Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/NO ₂ -NO ₃ (№2, links) sowie Li-Na-K-Cs-Ca/NO ₂ -NO ₃ (№3, rechts)	104
Abbildung 5.27:	DSC-Messung der Mischung Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/Cl-NO ₂ -NO ₃ (№4, oben, links), Li-Na-K-Cs-Ca/NO ₂ -NO ₃ -SO ₄ (№5, oben, rechts) sowie Li-Na-K-Cs-Ca/Cl-NO ₂ -NO ₃ -SO ₄ (№6, unten) ...	105
Abbildung 5.28:	Salzmischung Li-Na-K-Cs-Ca/Cl-NO ₂ -NO ₃ -SO ₄ (№ 6) bei 45 °C gelagert	106
Abbildung 5.29:	TGA-Messungen der neuartigen Mischungen Li-Na-K-Cs-Ca-Sr/Cl-NO ₂ -NO ₃ (№4), Li-Na-K-Cs-Ca/NO ₂ -NO ₃ -SO ₄ (№5) sowie Li-Na-K-Cs-Ca/Cl-NO ₂ -NO ₃ -SO ₄ (№6)	106
Abbildung 5.30:	Schmelzdiagramm von Kalium-Nitrat-Phosphat (K/NO ₃ -PO ₄) (links), DSC-Messung der eutektischen Zusammensetzung (rechts)	107
Abbildung 5.31:	Spezifische Wärmekapazität von K/NO ₃ -PO ₄ im Vergleich zu reinem KNO ₃	108
Abbildung 5.32:	TGA-Messungen von K/NO ₃ -PO ₄ im Vergleich zu KNO ₃	108
Abbildung 5.33:	Farbkodierte Darstellung der Liquidusfläche im System NaNO ₂ -KNO ₃ -CsNO ₃	110
Abbildung 5.34:	Vergleich der modellierten und experimentell bestimmte Schmelzdiagramme der binären Mischungen Li-Na/NO ₃ (oben), Li-K/NO ₃ (Mitte) sowie Na-K/NO ₃ (unten), experimentelle Werte nach ^[157-161]	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Überblick über einige typische Kennzahlen der einzelnen Kraftwerkstypen, nach ^[16]	8
Tabelle 2.2:	Einige konventionelle solarthermische Kraftwerke, nach ^[15, 17]	10
Tabelle 2.3:	Anwendungen unter Berücksichtigung der gewünschten Einsatztemperaturen.....	21
Tabelle 2.4:	Gitterenergien der Alkalichloride, nach ^[51]	25
Tabelle 2.5:	Schmelzenthalpien und Schmelzentropien der Alkalinitrate, nach ^[38]	29
Tabelle 2.6:	Schmelztemperaturen von Nitrat-Systemen, Angaben in Mol-%	32
Tabelle 2.7:	Schmelztemperaturen von differenten Salzschnelzen	33
Tabelle 2.8:	Stabilitätsgrenzen einiger Nitrat- und Nitrit-Nitratmischungen	36
Tabelle 2.9:	Molare und spezifische Wärmekapazitäten der Alkalinitrate, nach ^[89]	38
Tabelle 2.10:	Spezifische Wärmekapazitäten von verschiedenen Salzmischungen bei 300 °C	39
Tabelle 2.11:	Werte für die Konstante A und die Aktivierungsenergie E_η der Alkalinitrate, nach ^[97]	40
Tabelle 2.12:	Stoffspezifische Parameter für die Berechnung der Dichte, nach ^[101]	41
Tabelle 2.13:	Korrosionsraten ausgewählter Metallelegierungen im flüssigen $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, nach ^[111]	46
Tabelle 2.14:	Übersicht des Materialpreises von einigen Wärmeträgern.....	47
Tabelle 4.1:	Verwendete Ausgangsverbindungen.....	63
Tabelle 4.2:	Mischungstemperaturen der Verbindungsklassen bei der Probenherstellung.....	64
Tabelle 4.3:	Bestandteile des Stahlwerkstoffs X6CrNiMoTi17-12-2	68
Tabelle 5.1:	Eutektische Zusammensetzung der quaternären Mischung Na-K-Ca-Ba/NO_3	79
Tabelle 5.2:	Vergleich der Massenabnahme bei $T_{1\text{-Gew.}\%}$ sowie die prozentuale Gewichtsabnahme bei einer Temperatur von 550 °C, gemessen unter Luft und N_2	82
Tabelle 5.3:	Parameter a und b der Regressionsgeraden zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität	84
Tabelle 5.4:	Spezifische Wärmekapazität der Nitratmischungen, in $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	84
Tabelle 5.5:	Parameter zur Berechnung der Dichte von Calcium- und Bariumnitrat	85
Tabelle 5.6:	Parameter zur Abschätzung der Dichte von Na-K/NO_3 , Na-K-Ca/NO_3 und Na-K-Ca-Ba/NO_3	86
Tabelle 5.7:	Energiespeicherdichten von Na-K/NO_3 , Na-K-Ca/NO_3 sowie Na-K-Ca-Ba/NO_3 bei unterschiedlichen Temperaturen	87
Tabelle 5.8:	Ermittelte Parameter a und b der Regressionsgeraden für die spezifische Wärmekapazität der Systeme Na-K-Ca-Ba/NO_3 (oben) und Li-Na-K/NO_3 (unten) mit und ohne Zusätze von Al_2O_3 -Nanopartikeln	91
Tabelle 5.9:	Spezifische Wärmekapazität der Nanofluide bestehend aus Na-K-Ca-Ba/NO_3 bzw. Li-Na-K/NO_3 und 1 Gew.-% Al_2O_3 -Partikeln in $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	91
Tabelle 5.10:	Gewichtsmessungen der Stahlproben, gelagert in Na-K/NO_3 , Na-K-Ca/NO_3 und Na-K-Ca-Ba/NO_3 , sowohl vor als auch nach der Korrosionsuntersuchung	92
Tabelle 5.11:	Eutektische Zusammensetzungen und Schmelztemperaturen von ternären Alkalichlorid-Schnelzen (Anteile in Mol-%)	97
Tabelle 5.12:	Zusammensetzung der quaternären eutektischen Chloridmischung.....	99
Tabelle 5.13:	Bekannte niedrighschmelzende Salzmische, Zusammensetzung in Mol-%.....	101
Tabelle 5.14:	Neuartige Nitrit-Nitrat-Salzmischungen, Angaben in Mol-%.....	103
Tabelle 5.15:	Neue Salzmischungen bestehend aus Chlorid-, Nitrit-, Nitrat- und/oder Sulfat-Ionen, Angaben in Mol-%	104

Tabelle 5.16:	Eutektische Zusammensetzung des Systems K/NO_3-PO_4	107
Tabelle 5.17:	Eutektische Zusammensetzung des Systems $NaNO_2-KNO_3-CsNO_3$	109
Tabelle 5.18:	Temperaturabhängige Parameter des Exzessanteils der Mischungsenthalpie von binären Nitratmischungen, nach ^[68, 157]	112
Tabelle 5.19:	Ausgangsmischungen für die Modellierung von Nitratmischungen mit Schmelztemperaturen unterhalb von 120 °C mittels FactSage™	114
Tabelle 5.20:	Neuartige, quaternäre Nitrat-Mischungen mit Schmelztemperaturen unterhalb von 120 °C, Angaben in Mol-% (Werte der spezifische Wärmekapazität c_P , der Dichte ρ sowie der dynamische Viskosität η am Schmelzpunkt)	114
Tabelle 5.21:	Ausgangsmischung für die Modellierung von Nitrat-Systemen mittels FactSage™	115
Tabelle 5.22:	Neuartige quaternäre Nitrat-Mischungen mit Schmelztemperaturen unterhalb von 200 °C, Angaben in Mol-% (Werte der spezifische Wärmekapazität c_P , der Dichte ρ sowie der dynamische Viskosität η am Schmelzpunkt)	115
Tabelle 6.1:	Übersicht der neuartigen Salzmischungen die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden	120