



FH MÜNSTER University of Applied Sciences

# Verfahrenstechnische Untersuchung zum Entleerungsprozess solarthermischer Kraftwerke mit Flüssigsalz

## Abschlussarbeit Bachelor Chemieingenieurwesen – Chemische Verfahrenstechnik

von **Linus Hartz** 

Erstprüfer	:	Prof. Dr. Volkmar Jordan
Zweitprüfer	:	Niklas Dicke M.Sc.
Bearbeitungszeitraum	:	01.0709.09.2021

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)

## Kurzfassung

Im Zuge des Klimawandels steigt die Nachfrage nach erneuerbaren Energien. Eine wichtige Rolle in der Energiewende könnte die konzentrierende Solarthermie (Concentrating Solar Power – CSP) darstellen. In CSP-Kraftwerken wird die Solarstrahlung mit Hilfe von Spiegeln auf einen Receiver fokussiert und absorbiert. Anschließend wird die Energie in Form von Wärme von einem Trägerfluid abgeführt und kann in Speichertanks bis zur Nutzung gespeichert werden. Im Rahmen des Forschungsprojektes HPS2 wird in Évora, Portugal, eine Parabolrinnen-Anlage errichtet und betrieben. Als Wärmeträgerfluid kommen Flüssigsalze zum Einsatz, welche gegenüber Thermoölen in kommerziellen Anlagen einige Vorteile bieten. So kann beispielsweise der thermische Wirkungsgrad erhöht und die Anlagenkomplexität verringert werden. Dadurch wird eine deutliche Reduktion der LCOE (Levelised Cost of Electricity) für Strom aus CSP-Kraftwerken erwartet. In der Demonstrationsanlage soll nach einer ersten Testphase die Salzmischung ausgewechselt werden.

Da beim Anlagendesign keine vollständige Entleerung vorgesehen wurde, wird im Rahmen dieser Thesis ein Verfahren für die Verdünnung von flüssigem Salz mit Wasser erarbeitet. Die Schmelztemperatur kann dadurch signifikant verringert werden, sodass die Salz-Wasser-Lösung ohne spezielle Salzpumpen aus der Anlage abgesaugt werden kann. Zur Bestimmung geeigneter Betriebsparameter werden im theoretischen Teil (Kap. 4) die erwarteten Dampfdrücke mit Hilfe des erweiterten BET-Modells vorausberechnet. Weiterhin erfolgen Laborversuche zur Löslichkeit der Salzmischung und es werden Klarpunkttemperaturen der eingesetzten Salzmischung, in Abhängigkeit des Wasseranteils ermittelt (Kap. 5). Mit den Erkenntnissen aus theoretischem und experimentellem Teil wird ein Verfahrenskonzept zur Entleerung der Anlage erarbeitet (Kap. 6). Außerdem wird ein Softwaremodell entwickelt, das zeitliche Verläufe der wichtigsten Prozessparameter simulieren kann und somit eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Prozessführungen ermöglicht.

Für den Prozess werden Rand- und Anfangsbedingungen identifiziert, für die die Umsetzung des Verfahrens kein erhöhtes Risiko darstellt.

### Abstract

In the course of climate change, the demand for renewable energies is increasing. Concentrating solar power (CSP) could play an important role in the energy revolution. In CSP power plants, solar radiation is focused onto a receiver and gets absorbed. The energy is then transferred by a transfer fluid to storage tanks and can be stored in form of heat until it is needed. As part of the HPS2 research project, a parabolic trough plant is being built and operated in Évora, Portugal. Liquid salts are used as the heat transfer fluid, which offer several advantages over thermal oils in commercial plants. For example, thermal efficiency can be increased and plant complexity reduced. This is expected to lead to a significant reduction in the LCOE (Levelized Cost of Electricity) for electricity from CSP power plants. In the demonstration plant, the salt mixture will be replaced after an initial test phase.

Since the plant design does not foresee a complete discharge, a process for diluting molten salt with water will be developed in this thesis. The melting temperature can be significantly reduced so that the salt-water solution can be extracted from the plant without special salt pumps. To determine suitable operating parameters, the expected vapor pressures are predicted in the theoretical part (Chap. 4) using the extended BET model. Subsequently, laboratory tests were carried out on the solubility of the salt mixture and clear point temperatures were determined as a function of the water content (Chap. 5). With the findings from the theoretical and experimental part, a process concept is worked out. (Chap. 6). In addition, a software model is developed which ist abled to simulate the time characteristics of the most important process parameters and thus enables a comparison of different process designs.

Boundary and initial conditions are identified for the process, for which the implementation does not imply an elevated risk.

# Erklärung der Urheberschaft

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Datum, Ort

Unterschrift

## Sperrvermerk

Die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Titel:

Verfahrenstechnische Untersuchung zum Entleerungsprozess solarthermischer Kraftwerke mit Flüssigsalz

beinhaltet interne und vertrauliche Informationen des Unternehmens:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.

Eine Einsicht in diese Bachelorarbeit ist nicht gestattet. Ausgenommen davon sind die betreuenden Dozenten sowie die befugten Mitglieder des Prüfungsausschusses. Eine Veröffentlichung und Vervielfältigung der Bachelorarbeit – auch in Auszügen – ist nicht gestattet.

# Aufgabenstellung

Thema: "Verfahrenstechnische Untersuchung zum Entleerungsprozess solarthermischer Kraftwerke mit Flüssigsalz"

Im Rahmen des Forschungsprojekts HPS2 wird in Évora, Portugal, eine solarthermische Demonstrationsanlage mit Flüssigsalz und Parabolrinnen gebaut und betrieben. Flüssigsalz bietet als Wärmetransfermedium, im Vergleich zu Thermoölen von kommerziellen Anlagen, einige Vorteile. So kann bspw. der thermische Wirkungsgrad erhöht und die Anlagenkomplexität verringert werden. Bei der innovativen Anlagentechnologie wird ein Kostenreduktionspotenzial von bis zu 20% der LCOE (Levelized Cost of Electricity) erwartet. Allerdings bringt das hoch korrosive und sehr heiße (bis zu 560 °C) Medium Flüssigsalz einige Schwierigkeiten. Neben der Korrosivität, welche hohe Anforderungen an Materialien und Komponenten stellt, ist ein ständiges Risiko das Gefrieren des Salzes in der Anlage, wenn die Schmelztemperatur von 140 °C unterschritten wird.

Nach dem Ende der ersten Testphase soll in der Anlage das Salz gewechselt werden. Aufgrund der Projekthistorie ist das Anlagendesign nicht für eine vollständige Entleerung ausgelegt. In den Pumpensümpfen der Speichertanks verbleiben mehrere Tonnen Salz, welches in Wasser gelöst und anschließend abgepumpt werden soll. Durch die Lösung wird die Kristallbildung bei Raumtemperatur verhindert und kann somit mittels Tauchpumpen aus den Sümpfen abgepumpt werden.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit soll ein Verfahren entwickelt werden, welches sich zur vollständigen Lösung des Salzes in Wasser eignet. Im Speziellen sollen die Möglichkeiten einer Einspritzung von Wasser/Dampf in die flüssige Phase des Salzes evaluiert werden. Oberste Prämisse ist, dass keinerlei Schäden durch solides Salz in den Anlagenkomponenten auftreten. Außerdem soll das Verfahren hinsichtlich des Arbeits- und Umweltschutzes bewertet werden.

Aufgabenstellungen:

- Recherche zur Kinetik von Lösungsvorgängen der eingesetzten Salze in Wasser unter verschieden Randbedingungen
- Durchführung von Voruntersuchungen im Flüssigsalzlabor
- Berechnungen zu notwendigen Betriebsparametern

- Konzeption einer Entleerungsstrategie für die EMSP
- Risiko Beurteilung für den Entleerungsprozess
- Verfahrenstechnische Auslegung und Prozessbeschreibung

Beginn der Bachelorarbeit soll der 01.07.2021 sein, mit einer Bearbeitungszeit von 10 Wochen. Da es sich um ein Projekt mit Industriebeteiligung handelt, müssen die Ergebnisse der Bachelorarbeit vertraulich behandelt werden.

# Inhaltsverzeichnis

Kι	ırzfa	ssung		iii
In	halts	verzei	chnis	ix
Ał	obild	ungsve	erzeichnis	x
Ta	belle	enverze	eichnis	xii
No	omen	klatur		xiv
1.	$\mathbf{Einl}$	eitung	, ,	1
	1.1.	Grund	lagen	2
		1.1.1.	Solarthermische Anlagen	2
		1.1.2.	Flüssigsalze als Wärmeträger	6
		1.1.3.	Aufbau der HPS2-Demonstrationsanlage	8
2.	Pro	blemst	ellung	11
3.	Star	nd des	Wissens	12
4.	The	oretise	cher Teil	13
	4.1.	Einges	etzte Salzschmelze	13
	4.2.	Chemi	sche Aktivität	14
	4.3.	Chemi	sches Potential	14
	4.4.	Löslich	ıkeit	15
	4.5.	Damp	fdruck	17
	4.6.	Erwar	tete Dampfdrücke – BET-Modell	19
5.	$\mathbf{Exp}$	erime	nteller Teil	26
	5.1.	Klarpu	inktbestimmung	26
		5.1.1.	Ziel des Versuchs	26
		5.1.2.	Proben und Geräte	26
		5.1.3.	Vorbereitung	27
		5.1.4.	Durchführung	28
		5.1.5.	Auswertung der Messdaten	33
		5.1.6.	Diskussion der Ergebnisse und Fehlerbetrachtung	36

6.	Ver	fahrens	stechnische Auslegung	37
	6.1.	Verfah	rensablauf	37
		6.1.1.	Relevante Prozessgrößen Prozessgrößen	38
		6.1.2.	Auslegung der Prozessparameter zu Beginn des Prozesses	40
		6.1.3.	Zeitliche Verläufe – Wasseranteil, Temperatur	46
		6.1.4.	Benötigte Wassermenge	53
		6.1.5.	Anfahren der Einspritzung	53
		6.1.6.	Instrumentierung	54
	6.2.	Risikoa	abschätzung	56
		6.2.1.	Gefahren für Mensch und Umwelt	56
		6.2.2.	Gefahren für die Anlage	56
7.	Aus	blick		58
	7.1.	Weiter	führende Versuche	58
		7.1.1.	Dichtemessungen	58
		7.1.2.	Untersuchungen zur Validierung der Machbarkeit	58
	7.2.	Weiter	e Anwendungsgebiete	61
8.	Fazi	t		63
A.	Anh	ang		68
	A.1.	Vorha	ndene Komponenten	68
	A.2.	Model	1	71

# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Global gewichteter durchschnittlicher LCOE und Abnehmerpreis für CSP,	
	Onshore und Offshore, sowie Photovoltaik Strom [33]	2
1.2.	Weg der Solarstrahlung durch die Atmosphäre mit wirkenden Streuungsme-	
	$chanismen [17] \dots \dots$	3
1.3.	Schematischer Überblick über die linienfokussierenden solarthermischen Kraft-	
	werkstechnologien [30]	4
1.4.	Schematischer Überblick über die punktfokussierenden solarthermischen Kraft-	
	werkstechnologien [30]	6
1.5.	Schematischer Aufbau eines konventionellen solarthermischen Kraftwerks mit	
	separatem Flüssigsalzspeichertank.	7
1.6.	Luftaufnahme der Anlage in Évora, Blickrichtung Nord. Orange Markierungen:	
	links DT, rechts HT und CT	9
1.7.	Schematischer Aufbau der HPS2 Demonstrations anlage in Évora, Portugal . $\ .$	10
4.1.	chemisches Potential in Abhängigkeit der Aktivität	15
4.2.	Vorgang der Hydratation [28] $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	16
4.3.	Verlauf der Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit der Temperatur, exother-	
	me Reaktion	17
4.4.	Dampfdruck von Wasser, Antoine	19
4.5.	Schematische Darstellung möglicher Anordnungen der Salze wasserfrei, sowie	
	die Anlagerung von Wasser an die Adsorptionsstellen der Kationen ${\cal A}$ und ${\cal B}$ [34]	20
4.6.	Dampfdruck des gelösten Wassers in Abhängigkeit des Massenanteils und der	
	Temperatur. Darstellung als Fläche im dreidimensionalen Raum $\ \ldots \ldots \ldots$	23
4.7.	Dampfdruck des gelösten Wassers in Abhängigkeit des Massenanteils und der	
	Temperatur. Auswahl an Wasseranteilen, Darstellung im dreidimensionalen	
	Raum	24
4.8.	Dampfdruck des gelösten Wassers in Abhängigkeit des Massenanteils und der	
	Temperatur, zweidimensionale Projektion	25
5.1.	Probengefäße nach Befüllen und Verschweißen	29
5.2.	Versuchsaufbau im Ofen	29
5.3.	Links vor Beginn des Versuchs, rechts nach Abkühlen auf 110 °C $~$	30
5.4.	Aufeinanderfolgende Aufnahmen. Abstand: 1 h; links 71,8 °C, rechts 73,7 °C $% = 100000000000000000000000000000000000$	30
5.5.	Bildung erster Kristalle durch Abkühlen der Wasser/Salz-Mischung	31

5.6.	Versuchsaufbau im Wasserbad	32
5.7.	Ungetrocknete Salzmasse ohne Zugabe von Wasser nach einer Nacht an offener	
	Atmosphäre	33
5.8.	Klarpunkte des Mischungssystems in Abhängigkeit der Wasseranteile	35
5.9.	Residuen der Regression der Klarpunktbestimmung	35
6.1.	Möglicher Weg des Salzes während des Prozesses	38
6.2.	Ventilkennlinie des Ventils $V_4$	41
6.3.	Pumpenkennlinien der CP1/CP2 Pumpen	42
6.4.	Vorgeschlagene Prozessführung: Überblick der Anfangsbedingungen	45
6.5.	Modellierte Temperaturverläufe in den Tanks. Prozessparameter wie in Kapi-	
	tel 6.1.2 erarbeitet $\ldots$	47
6.6.	Modellierte Massenanteile Wasser in den Tanks. Prozessparameter wie in Ka-	
	pitel 6.1.2 erarbeitet	47
6.7.	Klarpunkt-Wasseranteil, erwarteter Wasseranteil und erwartete Temperatur	
	am Austritt des Solarfeldes	48
6.8.	Modellierter austretender Gasstrom am HT	49
6.9.	Modellierter Temperaturverlauf im DT und CT nach Umleiten der Strömung	50
6.10.	. Modellierte Wasseranteile in DT und HT sowie Klarpunkt-Wasseranteil im DT	
	nach Umleiten der Strömung	50
6.11.	Klarpunkt-Wasseranteil und ist-Wasseranteil am Austritt des SF und abdamp-	
	fendes Wasser für Zugabe von $\dot{m}_{H_2O} = 0.083 \mathrm{kg  s^{-1}}$	51
6.12.	Klarpunkt-Wasseranteil und Ist-Wasseranteil am Austritt des SF und abdamp-	
	fendes Wasser für $\dot{m}_{H_2O} = 0.083 \mathrm{kg  s^{-1}}$ ; eingeschaltete Begleitheizung	52
6.13.	. Wasseranteil und Temperatur in den Tanks für $\dot{m}_{H_2O} = 0.083 \mathrm{kg  s^{-1}}$ ; einge-	
	schaltete Begleitheizung	52
7 1		
(.1.	Mögliche Versuchsanordnung zur Bestimmung des Mischungsverhaltens und	co
7.0	We find the first state of the f	00
(.2.	vereinfachte Technikumsanlage zur Simulation des Prozesses	01
A.1.	Zeichnung des HT	68
A.2.	Zeichnung des DT	69
A.3.	Zeichnung der HP	70
A.4.	Bildschirmausschnitt der graphischen Umsetzung des Modells sowie Visuali-	
	sierung der zeitlichen Prozessparameterverläufe	71

# Tabellenverzeichnis

1.1.	Übersicht über kommerzielle Parabolrinnen Kraftwerke nach $[25]$	5
1.2.	Vergleich einiger Kennzahlen der unterschiedlichen Kraftwerkstechnologien [14]	6
1.3.	Gängige HTF-Salzmischungen [6,11]	8
2.1.	In den Tanks verbleibendes Salz	11
4.1.	Zusammensetzung der ternären Nitratsalzmischung "Yara MOST"	13
4.2.	Physikalische Daten "Yara MOST" (Temp. abhängige Daten @200 °C, Quelle:	
	Sicherheitsdatenblatt Yara)	14
4.3.	Antoine-Parameter für reines Wasser [22]	18
4.4.	BET-Parameter der betrachteten Salze in der Salzmischung (Literaturwerte)	23
5.1.	Eingesetzte Salze und Zulieferer	26
5.2.	Herstellung der Salzmischung "Yara MOST"	27
5.3.	Einwaagen Probensubstanz und Wassermassen "soll" versus "ist" sowie Was-	
	seranteile	28
5.4.	Überblick über die gewonnenen Messwerte mit eingewogenen Wasseranteilen .	32
6.1.	Füllstandsberechnungen der drei unterschiedlichen Tanks	40

# Nomenklatur

### Abkürzungsverzeichnis

BET-Modell	Brunauer-Emmet-Teller Modell
CP	Cold Pump
CSP	Concentrating Solar Power
CT	Cold Tank
DT	Drainage Tank
EMSP	Évora Molten Salt Platform
HP	Hot Pump
HPS2	High-Performance Solar 2
HT	Hot Tank
HTF	Heat Transfer Fluid
Kw	Kraftwerk
LCOE	Levelised Cost of Electricity
MWG	Massenwirkungsgesetz
RT	Raumtemperatur
SF	Solar Field
TES	Thermal Energy Storage

### Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
V	Volumen	$[m^{3}]$
d	Durchmesser	[m]
v	Strömungsgeschwindigkeit	[m]
g	Erdbeschleunigung	$9,\!81{ m ms^{-2}}$
R	Ideale Gaskonstante	$8,\!314{ m J}{ m mol}^{-1}{ m K}^{-1}$
n	Stoffmenge	[mol]
M	Molare Masse	$[\mathrm{g}\mathrm{mol}^{-1}]$
x	Massenanteil	$[\mathrm{wt}\%]$
a	Chemische Aktivität	[]
Cp	Wärmekapazität	$[\mathrm{kJ}\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{K}]$
L	Löslichkeitsprodukt	$[(\mathrm{mol}\mathrm{L}^{-1})^n]$
K	Gleichgewichtskonstante	[—]
K'	Stoßfaktor	[—]
ρ	Dichte	$[{ m kgm^{-3}}]$
$\mu$	Chemisches Potential	$[\rm kJmol^{-1}]$
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	[—]
$\tilde{x}$	Stoffmengenanteil	[mol%]
$\dot{G}_G$	Globalstrahlung	$[{ m Wm^{-2}s^{-1}}]$
$\dot{G}_{Df}$	Diffusstrahlung	$[{ m Wm^{-2}s^{-1}}]$
$\dot{G}_{Dr}$	Direktstrahlung	$[{\rm Wm^{-2}s^{-1}}]$
$C_{geom}$	geometrischer Konzentrierungsfaktor	[—]
$A_{in}$	konzentrierende Spiegelfläche	$[\mathrm{m}^2]$
$A_{out}$	Receiverfläche	$[m^2]$
$x_{KP}$	Klarpunkt Wasseranteil	$[\mathrm{wt}\%]$
$x_{Aus,SF}$	Massenanteil Wasser Austritt SF	$[\mathrm{wt}\%]$
$ ho_{H_2O,g}$	Dichte Wasserdampf	$[\mathrm{kg}\mathrm{m}^{-3}]$
$\eta$	Dynamische Viskosität	[mPa s]
$a_H$	Chemische Aktivität von Wasser	[]
G	Freie Enthalpie	$[\rm kJmol^{-1}]$
$\mu^{\circ}$	Standardpotential	$[kJ  mol^{-1}]$
$\Delta H_{solv}$	Solvationsenthalpie	$[kJ  mol^{-1}]$
$U_j$	Innere Energie einlagige Adsorption	$[\mathrm{kJmol}^{-1}]$
$U_1$	Innere Energie Verflüssigung reines Wasser	$[\mathrm{kJmol}^{-1}]$
A	Stoffmenge Salz A	[mol]
В	Stoffmenge Salz B	[mol]
C	Stoffmenge Salz C	[mol]
$Y_j$	Stoffmenge Wasser an Salz $j = A, B, C$	[mol]

Symbol	Bezeichnung	Einheit
X	Stoffmenge Wasser an Salz A	[mol]
W	Stoffmenge Wasser an Salz B	[mol]
U	Stoffmenge Wasser an Salz C	[mol]
Н	Gesamtstoffmenge Wasser	[mol]
Z	Stoffmenge adsorbiertes Wasser	[mol]
p	Druck	[Pa]
$p^*_{H_2O}$	Dampfdruck reines Wasser	[Pa]
$p_{H_2O}$	Dampfdruck Wasser	[Pa]
$p_{hydrostatisch}$	Hydrostatischer Druck	[Pa]
$p_{abs}$	Absolutdruck	[Pa]
PN	Nenndruck Rohrleitung	[bar]
$p_{CP}$	Förderdruck CP	[bar]
$\Delta p$	Druckabfall	[bar]
$\Delta p_{V1}$	Druckabfall über Ventil $V1$	[bar]
$n_{H_2O,g}$	Stoffmenge Wasserdampf	[mol]
$m_{H_2O,g}$	Masse Wasserdampf	[g]
$m_{Salz}$	Masse Salz	[g]
$m_{Wasser}$	Masse Wasser	[g]
$\dot{m}_{SF,Ein}$	Massenstrom Eintritt Solarfeld	$[\mathrm{kgs^{-1}}]$
$\dot{m}_{H_2O}$	Massenstrom Wasser	$[\rm kgs^{-1}]$
$\dot{m}_{SF,min}$	Minimaler Massenstrom SF	$[\mathrm{kgs^{-1}}]$
$\dot{m}_{Ab,H_2O}$	Massenstrom abdampfendes Wasser	$[\mathrm{kgs^{-1}}]$
$n_{CP,max}$	Pumpendrehzahl CP	$[s^{-1}]$
$h_{min}$	Mindestfüllstand zu Beginn des Prozesses	[m]
$h_{AbstandBoden}$	Abstand Saugstutzen zu Tankboden	[m]
$h_{Rohr}$	Füllhöhe resultierend aus Rohrleitungsvolumen	[m]
$h_{min}$	Höhe der Mindestüberdeckung der Pumpe	[m]
$V_{Rohrleitung}$	Rohrleitungsvolumen	$[m^3]$
$d_{Tank}$	Durchmesser Tank(s)	[m]
DN	Innendruchmesser Rohr	[mm]
$\dot{V}$	Volumenstrom	$[m^3 s^{-1}]$
$\Delta T_{SF}$	Temperaturdifferenz über das SF	[°C]
$T_M$	Schmelztemperatur	$[^{\circ}C]$
$T_D$	Zersetzungspunkt	[°C]
$T_{Max}$	maximale Prozesstemperatur	[°C]
$T_{KP}$	Klarpunkttemperatur	[°C]
$T_{Start}$	Starttemperatur Prozesstemperatur	[°C]
$T_{mix}$	Mischungstemperatur	[°C]
$T_{mix,max}$	Maximale Mischungstemperatur	[°C]
$T_{Salz}$	Temperatur Salz	$[^{\circ}C]$

#### Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$T_{Wasser}$	Temperatur Wasser	[°C]
$T_{CT,Aus}$	Temperatur Austritt CT	$[^{\circ}C]$
$T_3$	Temperatur Eintritt SF	[°C]
$T_4$	Temperatur Austritt SF	[°C]
$v_{Dampf}$	Strömungsgeschwindigkeit austretender Dampf	$[\mathrm{ms^{-1}}]$

## 1. Einleitung

Die Globale Erwärmung und das Ziel des Pariser Übereinkommens, diese auf unter 2 °C zu beschränken, führt in direkter Konsequenz zur Frage der nachhaltigen Energieversorgung der Zukunft. Die konzentrierende solare Energieerzeugung (Concentrating Solar Power - CSP) zeigt großes Potential, eine Alternative zur Verbrennung von fossilen Energieträgern darzustellen [19, 27]. Gerade die Speicherbarkeit von nachhaltig erzeugter Energie stellt eine Hürde der Energiewende dar, die durch den Einsatz von konzentrierender Solarthermie in Verbindung mit thermischen Energiespeichern überwunden werden kann. Aktuelle Studien zeigen, dass die Stromgestehungskosten (Levelised Cost of Electricity - LCOE) von konzentrierenden Solarkraftwerken unter das Niveau fossiler Energieerzeugung fallen können und die Solarthermie somit eine kostengünstige Alternative zur bisherigen Erzeugung von Elektrizität bietet [19, 27, 33].

Der Einsatz von thermischen Energiespeichern (Thermal Energy Storage – TES) erhöht die Verfügbarkeit nachhaltig erzeugten Stroms. Beispielsweise können hierdurch Lastspitzen ausgeglichen und auch zu Zeiten geringer Einstrahlung die Grundlast bereitgestellt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet von TES sind Netzdienstleistungen. Hierbei wird mit Hilfe von elektrischen Heizern Strom in Form von thermischer Energie in den Speichertanks solarthermischer Kraftwerke eingespeichert. Diese Art der Nutzung ermöglicht auch die Speicherung von Strom aus Photovoltaik und Windkraft. Im Vergleich zu elektrischen Energiespeichern (Akkumulatoren) sind thermische Speicher deutlich kosteneffizienter und besitzen eine höhere Lebensdauer [16]. Ein weiterer Vorteil dieser Speichertechnologie ist die Entkopplung der maximalen Leistung eines Speichers und der Kapazität, während bei elektrischen Speichern beide Größen voneinander abhängig sind [19]. Seit 2013 besitzt jedes neu gebaute solarthermische Kraftwerk einen thermischen Energiespeicher [21].

Abbildung 1.1 zeigt den Verlauf der LCOE und Abnehmerpreise verschiedener erneuerbarer Energiequellen. Der grau hinterlegte Bereich zeigt die Kostenspanne für fossile Energieerzeugung. Es ist ein deutlicher Abwärtstrend der Stromgestehungskosten aus CSP-Anlagen zu erkennen, der die Wettbewerbsfähigkeit dieser Technologie in Zukunft deutlich steigern wird. Dabei spielen wachsende Investitionen, Erweiterung bestehender Kapazitäten und damit Massenproduktion und intensivere Forschung eine entscheidende Rolle. 2020 betrug die weltweite CSP-Kapazität 9267 MW, davon waren 6128 MW in Betrieb, der Rest in Entwicklung oder Konstruktion [24]. Damit ist die installierte CSP-Leistung im Vergleich zu 2015 um 1328 MW gestiegen [33], das entspricht einem Zuwachs von 25 % in 5 Jahren. Der größte Vorteil von solarthermischen Kraftwerken, gegenüber Photovoltaik und Windkraft, ist die direkte und vergleichsweise einfache Speicherung der erzeugten Energie.

Gegenstand aktueller Forschungen auf dem Gebiet CSP stellen innovative Speichertechnologien, neuartige Wärmeträgerfluide sowie die Bereitstellung von Prozesswärme und Möglichkeiten der Wasserstoffproduktion dar. Damit kann der Ausbau der CSP-Kapazitäten in Zukunft dabei helfen, die vorhandene solare Einstrahlung besser auszunutzen.



Abbildung 1.1.: Global gewichteter durchschnittlicher LCOE und Abnehmerpreis für CSP, Onshore und Offshore, sowie Photovoltaik Strom [33]

#### 1.1. Grundlagen

#### 1.1.1. Solarthermische Anlagen

Konzentrierende solarthermische Anlagen nutzen die Wärmestrahlung der Sonne, um ein Wärmeträgermedium (Heat Transfer Fluid - HTF) zu erhitzen. Dazu wird die Sonnenstrahlung mit Hilfe von Spiegeln gebündelt und konzentriert. Nur ein Teil der gesamten, in einem Punkt ankommenden Sonnenstrahlung (Globalstrahlung), ist durch CSP-Anlagen nutzbar [14,17,30]. Beim Durchlaufen der Atmosphäre wird ein Teil der Strahlung beispielsweise durch Aerosolpartikel (Mie-Streuung) oder Luftmoleküle (Rayleigh-Streuung) abgelenkt und erreicht den Empfangspunkt indirekt. Dieser Anteil der Globalstrahlung wird als Diffusstrahlung bezeichnet. Dem gegenüber steht die Direktstrahlung. Hierunter wird die direkt von der Sonne kommende und an einem bestimmten Punkt auftreffende Strahlung verstanden. Der Zusammenhang zwischen Direkt-, Diffus- und Globalstrahlung wird in Gleichung 1.1 deutlich und ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.

$$\dot{G}_G = \dot{G}_{Df} + \dot{G}_{Dr} \tag{1.1}$$

mit:

 $\dot{G}_{G}$  : Globalstrahlung  $\dot{G}_{Df}$  : Diffusstrahlung  $\dot{G}_{Dr}$  : Direktstrahlung



Abbildung 1.2.: Weg der Solarstrahlung durch die Atmosphäre mit wirkenden Streuungsmechanismen [17]

Die Direktstrahlung wird auf einen Receiver fokussiert, dort größtenteils absorbiert und durch das Wärmeträgermedium abgeführt. Eine charakteristische Kennzahl für CSP-Anlagen ist der geometrische Konzentrierungsfaktor  $C_{geom}$ .

$$C_{geom} = \frac{A_{in}}{A_{out}} \tag{1.2}$$

Er beschreibt das Verhältnis zwischen der konzentrierenden Spiegelfläche  $A_{in}$  und der Receiverfläche  $A_{out}$ . Bei hohen Konzentrierungsfaktoren können hohe energetische Flussdichten und damit auch hohe maximale Temperaturen erreicht werden. Um eine effektive Fokussierung der verfügbaren Solarstrahlung zu ermöglichen, müssen die Reflektoren im Tagesverlauf der Sonne nachgeführt werden. Die zweiachsige Nachführung der Spiegel ermöglicht die Fokussierung der Strahlung auf einen einzigen Fokalpunkt. Bei einer einachsigen Nachführung wird entsprechend auf eine Fokalline konzentriert. Dadurch können zwei grundsätzliche Technologien von CSP-Anlagen unterschieden werden, die linienfokussierenden- und punktfokussierenden Anlagen, welche je nach Bauart des Receivers nochmal unterteilt werden [14,30].

#### Linienfokussierende Anlagen

Linienfokussierende Anlagen bündeln die Solarstrahlung auf speziell beschichtete horizontale Receiverrohre. Dort wird die Strahlung absorbiert, in Wärme umgewandelt und vom Wärmeträger abgeführt. Der Fokus der Spiegel beschreibt dabei eine Linie. Es wird grundsätzlich zwischen zwei Technologien [14,30] unterschieden, die in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt sind:

1. Parabolrinnen-Kraftwerke (engl. Parabolic trough power plant)

Die Kollektoren dieser Technologie bestehen aus gekrümmten Spiegelflächen, mit parabolischem Querschnitt. Das Receiverrohr liegt in der Fokallinie der Parabolrinne und ist starr mit dieser verbunden, sodass sowohl Spiegel, als auch Kollektor beim Nachführen mit der Sonne, als Einheit bewegt werden. Kommerziell eingesetzte HTFs in Parabolrinnen-Kraftwerken sind überwiegend Thermoöle basierend auf Diphenylethern, Siloxan und langkettigen Kohlenwasserstoffen. Diese erlauben Betriebstemperaturen von bis zu 400 °C [19, 30]. Der Wirkungsgrad von Parabolrinnen Kraftwerken liegt in Spitzen bei 25 %. Im Jahresmittel ergeben sich Wirkungsgrade von 14 % [30], bei einem Konzentrierungsfaktor von 70 bis 100 [14]. Einen Überblick über die Nennleistungen von kommerziellen Anlagen gibt Tabelle 1.1. Mit 81 % Marktanteil machen die Parabolrinnen Kraftwerke den größten Teil der heute betriebenen CSP-Anlagen aus [33].



Abbildung 1.3.: Schematischer Überblick über die linienfokussierenden solarthermischen Kraftwerkstechnologien [30]

Fresnel-Kraftwerke (engl. Linear Fresnel power plant)
 Die Spiegel von Fresnelkollektoren weisen nur eine leichte bis keine Krümmung auf.

Name	Nennleistung [MW]	Standort	Inbetriebnahme
SEGS	354	Mojave Desert, CA, USA	1984
Mojave Solar Project	280	Barstow CA, USA	2014
Solana Generating Station	280	Gila Bend, AZ, USA	2013
Genesis Solar Energy Project	250	Blythe CA, USA	2014
Solaben	200	Logrosan Spanien	2012
Solnova	150	Sanlucar la Mayor Spanien	2010
Andersol	150	Guadix Spanien	2008
Extresol	150	Torre de Miguel Sesmero, Spanien	2010

Tabelle 1.1.: Übersicht über kommerzielle Parabolrinnen Kraftwerke nach [25]

Hier besteht ein Solarfeld aus vielen relativ schmalen Spiegelreihen, welche die Form einer Fesnel-Linse annähern und unabhängig voneinander passend zum Sonnenstand ausgerichtet werden. Das Receiverrohr liegt normalerweise deutlich erhöht über dem Spiegelfeld und wird beim Nachführen der Spiegel stationär gehalten. Häufig kommt ein Sekundärkonzentrator über dem Absorberrohr zum Einsatz, welcher eine bessere Ausnutzung der Strahlung ermöglicht.

#### Punktfokussierende Anlagen

Punktfokussierende solarthermische Anlagen bündeln die Sonnenstrahlen mit Hilfe von Spiegeln in einem Fokuspunkt. Die erreichbaren energetischen Flussdichten (bis zu  $1 \text{ MW m}^{-2}$ ), sind durch Konzentrierungsfaktoren von bis zu 1000 höher als die der linienfokussierenden Technologien [30]. Schematisch zeigt Abbildung 1.4 den Aufbau der gängigsten punktfokussierenden Anlagen.

1. Paraboloid-Kraftwerke (engl. Parabolic dish power plant)

Ein Paraboloidkraftwerk besteht aus einem Reflektor Teller, der durch seine Form – ähnlich einer Satellitenschüssel – die Solarstrahlung auf einen einzigen Punkt fokussiert. Der Receiver eines Paraboloidkraftwerks ist fest mit dem Teller verbunden und wird, vergleichbar mit der Parabolrinne, beim Nachführen des Reflektors bauartbedingt mit bewegt. Neben der Bezeichnung Paraboloidkraftwerk sind auch die Bezeichnungen Sterling-Dish oder Solar-Sterling Anlage gängig, da diese Technologie fast ausschließlich mit einem Sterlingmotor als Stromgenerator betrieben wird. [30]

2. Solarturm-Kraftwerke (engl. Central receiver power plant)

Im Gegensatz zu den Paraboloidkraftwerken konzentrieren bei den Solarturm-Kraftwerken viele einzelne Reflektoren (Heliostaten) die Strahlung auf einen zentralen Receiver. Charakteristisch für diese Art von Anlagen sind stationäre Solartürme, die an der Spitze Receiverpanele aus einzelnen Absorberrohren als Wärmeübertrager installiert haben. Solarturm-Kraftwerke besitzen den zweitgrößten Marktanteil hinter den Parabolrinnen-Kraftwerken.



Abbildung 1.4.: Schematischer Überblick über die punktfokussierenden solarthermischen Kraftwerkstechnologien [30]

Eine Gegenüberstellung typischer Kennzahlen der unterschiedlichen solarthermischen Kraftwerkstechnologien zeigt Tabelle 1.2

Kraftwerkstyp	typische Leistung [MW]	Konzentrierungs- faktor [–]	mittlerer Jahreswirkungsgrad [%]	benötigte Fläche [m <sup>2</sup> MWha <sup>-1</sup> ]
Parabolrinne	10 - 200	70 - 100	10–18	6 - 8
Fresnel	10 - 150	25 - 100	9-11	4-6
Solarturm	10 - 200	300 - 1000	8 - 25	8 - 12
Paraboloid	$0,\!01\!-\!0,\!4$	1000 - 3000	16 - 23	8 - 12

Tabelle 1.2.: Vergleich einiger Kennzahlen der unterschiedlichen Kraftwerkstechnologien [14]

#### 1.1.2. Flüssigsalze als Wärmeträger

Heutzutage werden in TES Thermoöle als Wärmeträgerfluide eingesetzt und im Solarfeld auf bis zu 400 °C erwärmt. Die Wärme wird danach mittels Wärmetauscher an einen separaten Speichertank übertragen. Als Speichermedien kommen Flüssigsalze zum Einsatz. Bei Bedarf

kann die im Salz gespeicherte thermische Energie mit Hilfe eines Dampferzeugers übertragen und in elektrischen Strom umgewandelt werden. Der schematische Aufbau einer solchen Anlage ist in Abbildung 1.5 zu erkennen.



Abbildung 1.5.: Schematischer Aufbau eines konventionellen solarthermischen Kraftwerks mit separatem Flüssigsalzspeichertank.

Bei dieser Betriebsweise sind vergleichsweise hohe thermische Verluste und hohe Kosten durch den Einsatz von mehreren Wärmetauschern unumgänglich. Zudem ergeben sich durch die limitierte Temperaturbeständigkeit der Thermoöle niedrige Prozesstemperaturen und damit schlechtere thermische Wirkungsgrade. [14]

Durch den Einsatz von Flüssigsalzen als Wärmeträger und -speicher, können höhere obere Prozesstemperaturen und damit höhere thermische Wirkungsgrade erreicht werden, da die Dampfdrücke geringer und Zersetzungstemperaturen höher sind. Außerdem sind weniger Wärmetauscher innerhalb der Anlage nötig, woraus geringere Verluste und Anlagenkomplexität resultieren. Nachteile der Salzschmelzen als HTFs sind die hohe Erstarrungstemperatur und die Korrosivität. Die Anlagentemperatur muss dauerhaft oberhalb der Schmelztemperatur der Salzmischung liegen, da sonst Anlagenteile wie Pumpen, Ventile oder Rohrleitungen durch einfrierende Feststoffe beschädigt werden können. Um auch zu Zeitpunkten mit geringer oder keiner Einstrahlung ein Erstarren des Salzes zu verhindern, kommen Begleitheizungen zum Einsatz, welche die Komponenten auf einem ausreichend hohen Temperaturniveau halten. Die korrosiven Eigenschaften der Salzschmelzen erfordern hoch legierte Stähle innerhalb der Anlage. Dadurch steigen die Kosten für alle mit dem Salz in Kontakt stehenden Bauteile. Außerdem führt die hohe Korrosivität des Flüssigsalzes zu Lösung der Legierungsbestandteile in den Anlagenkomponenten, was die Schadstoffbelastung im Salz erhöht und sich unter Umständen negativ auf die Lebensdauer des Kraftwerks auswirken kann. Der Schmelzpunkt der Salze kann durch die Wahl der Salzzusammensetzung beeinflusst werden; so ist eine Absenkung des Solidifikations-/Schmelzpunktes durch Zusatz schwach polarisierender Kationen (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>) oder NaNO<sub>2</sub> in gewissen Grenzen möglich [32]. Gängige Nitratsalze zur Speicherung thermischer Energie sowie deren Solidifikationstemperaturen  $T_M$ , Zusammensetzung und maximale Prozesstemperaturen  $T_{Max}$  können Tabelle 1.3 entnommen werden.

Handelsname	Zusammensetzung	Massenverhältnis [%]	$T_M$ [°C]	$\begin{array}{c} T_{Max} \\ [^{\circ}\mathrm{C}] \end{array}$
Hitec	KNO <sub>3</sub> :NaNO <sub>3</sub> :NaNO <sub>2</sub>	53:40:7	142	454-500 [6]
HitecXL	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :KNO <sub>3</sub> :NaNO <sub>3</sub>	42:15:43	132	500-525 [6]
Solar Salt	NaNO <sub>3</sub> :KNO <sub>3</sub>	60:40	240	560-600 [21]

Tabelle 1.3.: Gängige HTF-Salzmischungen [6,11]

#### 1.1.3. Aufbau der HPS2-Demonstrationsanlage

Die High-Performance Solar 2 (HPS2) Demonstrationsanlage auf der Évora Molten Salt Platform (EMSP), befindet sich in Évora, Portugal. Es handelt sich um eine 3,6 MW Parabolrinnenanlage mit Flüssigsalz als Wärmeträger- und Wärmespeichermedium. Die Anlage kann in drei funktionale Teile unterteilt werden: Das Solarfeld (SF), den thermischen Energiespeicher und den Dampferzeuger (Abbildung 1.7)

Das SF der Demonstrationsanlage besteht aus einem sog. Loop mit vier Kollektoren, mit einer Gesamtlänge von 684 m und einer Spannweite von 6,78 m. Damit ergibt sich eine reflektierende Fläche von  $A_{in} = 5321,5 \text{ m}^2$ .

Bei dem TES handelt es sich um ein Zweitanksystem. Hier lagert das flüssige Salz im kalten Speichertank bei ca. 290 °C. Im Normalbetrieb wird das Salz durch das SF gefördert und dort mit Hilfe der Solarstrahlung auf 580 °C erhitzt. Mit dieser Temperatur gelangt die Schmelze in den heißen Tank (HT) und kann hier gespeichert werden. Bei entsprechendem Bedarf wird das Flüssigsalz im Dampferzeuger wieder auf die Kalttanktemperatur abgekühlt.

Mit dem Dampferzeuger wird überkritischer Dampf für zum Beispiel Prozesswärme oder Stromerzeugung bereitgestellt. In dieser Versuchsanlage wird Wasser mit Salz aus dem heißen Tank verdampft, überhitzt und anschließend wieder kondensiert.

Weiterhin besitzt die Anlage einen Drainage-Tank (DT), der die tiefste Stelle des gesamten Aufbaus darstellt. Im Fall eines Stromausfalls kann das in der Anlage befindliche Salz mittels Schwerkraft in den DT abfließen. Damit wird ein Einfrieren des Salzes in den Anlagenkomponenten verhindert. Außerdem besitzt der DT eine leistungsstarke Heizung, die bei der Befüllung der Anlage das noch feste Salz schmelzen kann.

Eine Luftaufnahme der Anlage ist in Abbildung 1.6 zu erkennen. Orange umrandet sind die Tanks der Anlage: HT und CT stehen aufrecht, links daneben der liegende DT als tiefster Punkt der gesamten Anlage.



Abbildung 1.6.: Luftaufnahme der Anlage in Évora, Blickrichtung Nord. Orange Markierungen: links DT, rechts HT und CT



Abbildung 1.7.: Schematischer Aufbau der HPS2 Demonstrationsanlage in Évora, Portugal

## 2. Problemstellung

In einer ersten Testphase der Demonstrationsanlage in Evora soll ein ternäres Salzgemisch als Wärmeträgerfluid untersucht werden. Da die ternäre Salzmischung nur eine maximale Prozesstemperatur von 525 °C zulässt, soll in einer weiteren Testphase eine binäre Salzmischung (Solar Salt) als HTF zum Einsatz kommen, die höhere Prozesstemperaturen von bis zu 580 °C ermöglicht. Dazu muss das Salz aus den vorhergegangenen Versuchen aus der Anlage entfernt werden. Bei der Planung der Anlage wurde kein Salzwechsel vorgesehen, weshalb es kein Verfahren zur vollständigen Entleerung der drei Tanks der Anlage gibt. Ein Großteil des Salzes kann durch die vorhandenen Pumpen aus den Tanks der Testanlage gefördert und anschließend verfestigt werden. Da die installierten Pumpen nicht bis auf die Böden der Tanks reichen, verbleiben in den Tanks die sog. Sümpfe. Die verbleibenden Volumina und Massen an Salz können Tabelle 2.1 entnommen werden. Exemplarisch befindet sich eine Zeichnung des HT und des DT sowie der zugehörigen Pumpe im Anhang in Abbildung A.1, A.2 und A.3. Um den verbleibenden Rest aus den Sümpfen der Tanks fördern zu können, soll das Salz mit Wasser verdünnt, dadurch die Solidifikationstemperatur gesenkt und anschließend die Mischung bei ca. 60°C mit vergleichbar einfachen Tauchpumpen aus der Anlage abgesaugt werden. Um eine Beschädigung von Anlagenkomponenten wie Ventile oder Pumpen durch Abkühlen und Auskristallisieren des Salzes zu vermeiden, soll das benötigte Wasser in das noch flüssige, heiße Salz eingespritzt werden. Die Anlagenspezifikationen bezüglich Druck, Temperatur, Massenströme etc. müssen durch geeignete Prozessführung und Instrumentierung eingehalten und überwacht werden. Außerdem soll eine Gefahreneinschätzung des Prozesses vorgenommen werden, um das Risiko für Menschen, Umwelt und Anlage zu minimieren.

Tank	$V$ $[m^3]$	m [kg]
HT	3,360	7221
$\operatorname{CT}$	$3,\!132$	6734
DT	$0,\!286$	615

Tabelle 2.1.: In den Tanks verbleibendes Salz

### 3. Stand des Wissens

Wissenschaftliche Veröffentlichungen zu dem Thema Salzschmelzen und ihre Verwendung als HTF oder zur Speicherung thermischer Energie, reichen zurück bis in die 1930 Jahre. Ein großer Anteil der Untersuchungen bezieht sich dabei auf die Entwicklung neuer Flüssigsalze für den Einsatz in TES. Dabei sind Salzschmelzen mit Hydratsalzen vor allem in Veröffentlichungen zu Phasenwechselspeichern für den Einsatz bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu finden. Anwendungsgebiete mit höheren Anforderungen an die Temperaturfestigkeit der Flüssigkeiten, sind überwiegend mit hydratsalzfreien Salzschmelzen assoziiert.

Patentschriften von Siemens aus dem Jahr 2012 legen nahe, dass durch die Verdünnung von Nitratsalzen mit Wasser der Schmelzpunkt deutlich reduziert bis "frei eingestellt werden kann" [26, 35]. Außerdem ist aus der petrochemischen Industrie die Verdünnung von Salzschmelzen zur Senkung des Schmelz-/Gefrierpunktes bekannt und findet Anwendung in der Kühlung von Festbettreaktoren zum Cracking von Kohlenwasserstoffen.

Durch Anreicherung mit Wasser kann der Solidifikationspunkt von Salzen herabgesetzt werden. Der Effekt ist auch bei Salzmischungen aus hydratbildenden und hydratfreien Salzen zu beobachten. Susan Carroll et al. identifizieren für eine Mischung aus KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O einen eutektischen Punkt bei 90 °C bei einer relativen Feuchte von 42 wt %. [8] Die Schmelzpunkte von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O, n = 2, 4, 6, für verschiedene Massenanteile an Wasser liegen in einem Temperaturbereich von -29 °C bis 53 °C. Andere Nitratsalzmischungen weisen Schmelzpunkte um 25 °C auf. [13]

### 4. Theoretischer Teil

Im Folgenden werden theoretische Grundlagen erläutert, die zur Auslegung des Entleerungsprozesses benötigt werden. Dabei wird das in der Anlage verwendete Salz vorgestellt und grundlegende chemische Eigenschaften wie Dampfdruck und Löslichkeit beschrieben. Außerdem wird ein Modell zur Vorausberechnung von Wasserdampfdrücken vorgestellt und angewendet.

#### 4.1. Eingesetzte Salzschmelze

In der HPS2-Demonstrationsanlage kommt eine Nitratsalzschmelze bestehend aus NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zum Einsatz, die unter dem Namen "Most" von der Firma Yara vertrieben wird. Die Zusammensetzung der Schmelze kann Tabelle 4.1 entnommen werden, es handelt sich um ein Eutektikum. Eine Auswahl an physikalischen Daten des Salzes ist in Tabelle 4.2 gegeben. Die hohe Dichte und Wärmekapazität des geschmolzenen Salzes ermöglichen hohe Speicherdichten. Durch die niedrige Viskosität zeigt die Salzschmelze gute Fließeigenschaften, weswegen sie sich für den Einsatz im Solarfeld gut eignet. Die niedrige Solidifikationstemperatur ermöglicht vergleichbar niedrige Prozesstemperaturen, was für einen Testbetrieb gute Voraussetzungen bietet. Bei Abkühlung zeigt die Schmelze eine starke Tendenz zur Unterkühlung und als Folge die Ausbildung von Gläsern. (vgl. Kap. 5)

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung der ternären Nitratsalzmischung "Yara MOST"

Komponente	x~[wt.%]	$\tilde{x} \ [mol\%]$
$NaNO_3$	15	21
$KNO_3$	43	50
$Ca(NO_3)_2$	42	30

Größe	Formelzeichen	Wert	Einheit
Dichte	ρ	2210	${ m kg}{ m m}^{-3}$
Dyn. Viskosität	$\eta$	3.6	mPas
Wärmekapazität	$C_p$	1.5	${ m kJkg^{-1}K^{-1}}$
Schmelzpunkt	$T_M$	130 - 135	$^{\circ}\mathrm{C}$
Zersetzungspunkt	$T_D$	490 - 510	$^{\circ}\mathrm{C}$

Tabelle 4.2.: Physikalische Daten "Yara MOST" (Temp. abhängige Daten @200 °C, Quelle: Sicherheitsdatenblatt Yara)

#### 4.2. Chemische Aktivität

Die chemische Aktivität  $a_j$  einer Substanz j stellt eine Art effektive Konzentration dar und beschreibt das abweichende Verhalten realer Stoffgemische vom idealen Verhalten dieser Mischungssysteme. Die chemische Aktivität wird so eingesetzt, dass die für ideale Mischungen hergeleiteten Beziehungen auch für reale Systeme gelten. Im Gegensatz zur chemischen Aktivität ist der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_j$  der Komponente j unabhängig von der Konzentration. Gleichung 4.1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Aktivität und dem Aktivitätskoeffizienten. [5, 22]

$$a_j = \gamma_j \cdot \tilde{x}_j \tag{4.1}$$

Für ideale Stoffgemische gilt:  $\gamma_j = 1, \ \tilde{x}_j = a_j$ 

#### 4.3. Chemisches Potential

"Das chemische Potential  $\mu_j$  ist ein Maß für die Fähigkeit einer Substanz j, physikalische oder chemische Prozesse auszulösen [5]". Es ist ein anderer Ausdruck für die partielle molare freie Enthalpie eines Stoffes, sodass der Zusammenhang für die gesamte freie Enthalpie G = $n_A G_A + n_B G_B = n_A \mu_A + n_B \mu_B$  eines Stoffgemischs aus den Komponenten A und B, gilt. Zusammen mit der chemischen Aktivität  $a_j$  lässt sich das chemische Potential einer Substanz aus dem Standardpotential  $\mu_j^{\circ}$ (molare freie Enthalpie der Substanz j bei 298 K, 1 bar) und einem Korrekturterm ausdrücken (Gleichung 4.2).

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln(a_j) \tag{4.2}$$

Aus der Definition der chemischen Aktivität einer Komponente in einer Mischung (Gleichung 4.1) geht hervor, dass das chemische Potential mit steigender Konzentration größer wird. Außerdem ergibt sich durch diesen Zusammenhang, dass der Reinstoff ( $\tilde{x}_j \rightarrow 1$ ) immer das höchste chemische Potential aufweist. Qualitativ zeigt Abbildung 4.1 die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Aktivität der Komponente.



Abbildung 4.1.: chemisches Potential in Abhängigkeit der Aktivität

Das chemische Potential eignet sich auch um Gleichgewichte zu beschreiben. So gilt zum Beispiel für das Phasengleichgewicht fest/flüssig  $\mu_{fest} = \mu_{flüssig}$  oder für ein Lösungsgleichgewicht  $\mu_{(aq)} = \mu_{(s)}$ , wobei  $\mu_{(aq)}$  das chemische Potential des gelösten Stoffes und  $\mu_{(s)}$  das chemische Potential des Feststoffes beschreibt.

#### 4.4. Löslichkeit

Die maximale Menge eines Stoffes, die sich in einem Lösungsmittel löst, ist eine temperaturabhängige Stoffeigenschaft und wird als Löslichkeit bezeichnet. Bei Salzen der allgemeinen Zusammensetzung AB steht ein fester Bodenkörper mit den Ionen  $A^+$  und  $B^-$  im Gleichgewicht.

> Bodenkörper  $\rightleftharpoons$  Ionen in Lösung AB  $\rightleftharpoons$  A<sup>+</sup> + B<sup>-</sup>

Liegt ein Bodenkörper in der Lösung vor, wird von einer gesättigten Lösung gesprochen. Hier geht in einer Zeiteinheit die gleiche Menge Ionenpaare  $A^+ + B^-$  aus dem Kristallgitter in die Lösung über, wie gleichzeitig in die Gitterstruktur des Festkörpers eingebaut wird. Somit lässt sich die Löslichkeit mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (MWG) als Produkt der Konzentrationen der gelösten Ionen ausdrücken:

$$L_{AB} = c_{A^+} \cdot c_{B^-} \tag{4.3}$$

Dabei ist  $L_{AB}$  eine temperaturabhängige Konstante und wird Löslichkeitsprodukt des Stoffes AB genannt. Da es sich um eine Konstante handelt, muss beim Erhöhen der Konzentration eines der Ionen die Konzentration des anderen Ions abnehmen. Das kann zum Beispiel durch Zugabe eines weiteren Salzes mit gemeinsamen Ionen geschehen. Als Folge fällt dann so lange ein Feststoff aus, bis das Löslichkeitsprodukt wieder hergestellt ist. Aufgrund der polaren Eigenschaften der Ionen und des Dipolmoments der Wassermoleküle, lagern sich im Falle von wässrigen Lösungen Wassermoleküle um die Ionen und bilden eine Hydrathülle aus. Dieser Vorgang wird als Hydratation bezeichnet und setzt Energie frei. Abbildung 4.2 zeigt den Vorgang und die ausgebildete Hydrathülle modellhaft am Beispiel eines einfachen Salzes AB.



Abbildung 4.2.: Vorgang der Hydratation [28]

Ob der Lösungsvorgang eines Stoffes endo- oder exotherm abläuft, kann über die Differenz der beim Auflösen des Kristallgitters aufgebrachten Energie und der Hydratationsenergie bestimmt werden. Diese Differenz wird als Lösungs- oder Solvationsenthalpie  $\Delta H_{solv}$  bezeichnet. Ist die Gitterenergie größer als die Hydratationsenergie, also die Lösungsenthalpie positiv, läuft der Lösungsvorgang endotherm ab. Da es sich bei dem Lösungssystem um ein Gleichgewicht handelt, gilt die Temperaturabhängigkeit nach Gleichung 4.4, wobei K die Gleichgewichtskonstante des MWG, K' den sog. Stoßfaktor, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur darstellt. Qualitativ zeigt Abbildung 4.3 den Verlauf von K in Abhängigkeit der Temperatur. [23, 28]

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Leftrightarrow K = K' + e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$$
(4.4)



Abbildung 4.3.: Verlauf der Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit der Temperatur, exotherme Reaktion

Da die meisten Lösungsvorgänge exotherm ablaufen, kann durch Senken der Temperatur das Löslichkeitsprodukt verringert werden, wobei der gelöste Stoff auskristallisiert.

Nicht nur Wasser kann als Solvent eingesetzt werden. Auch andere Flüssigkeiten sind in der Lage bestimmte Feststoffe in Lösung zu nehmen; zum Beispiel können Salzhydrate als kontinuierliche Phase bestimmte kristallwasserfreie Salze Lösen. So ist bei RT Calziumnitrattetrahydrat in der Lage 20 mol-% an sonst festem Kaliumnitrat zu lösen. "The molten hydrate nitrates of Mg and Ca dissolve each and all of the alkali nitrates. In each system there appear to be composition ranges which are galssforming, these presumably corresponding approximately with eutectic regions in the [...] phase diagrams [4]".

#### 4.5. Dampfdruck

"Der Druck eines Gases, das sich im Gleichgewicht mit einer kondensierten Phase der gleichen Substanz befindet, wird als Dampfdruck der Substanz bezeichnet [5]". Der Dampfdruck einer Substanz ist temperaturabhängig, sodass beim Überschreiten der Siedetemperatur bei konstantem äußeren Druck die kondensierte Phase beginnt zu sieden. Bei steigender Temperatur steigt auch die Anzahl an Molekülen, die über genügend Energie verfügen, um sich von den Nachbarmolekülen in der Flüssigkeit zu lösen, sodass sie in die Gasphase "ausbrechen" können.

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Reinstoffen eignet sich die 1888 von Louis Charles Antoine vorgestellte empirische Antoine-Gleichung (Gleichung 4.5) [31]. Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf des Dampfdrucks von reinem Wasser in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet nach der Antoine-Gleichung mit den empirisch ermittelten Parametern aus Tabelle 4.3.

Physikalisch hängt der Dampfdruck mit der Stärke der Bindungen in der flüssigen Phase zusammen, so ist der Dampfdruck von polaren Lösemitteln (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) tendenziell größer als der von unpolaren Lösemitteln (Van-Der-Waals-Wechselwirkungen). Beispielsweise liegt Wasser  $(18,015 \text{ g mol}^{-1})$  bei Standardbedingungen flüssig vor, Methan oder Ethan  $(16,043 \text{ g mol}^{-1} \text{ respektive } 30,07 \text{ g mol}^{-1})$  hingegen gasförmig. Der Partialdruck einer Mischungskomponente in idealen Lösungen kann durch das Rault'sche Gesetz beschrieben werden (Gleichung 4.6), für reale oder konzentrierte Lösungen geht das Rault'sche Gesetz in Gleichung 4.7 über, bei der die Stoffmenge durch die Aktivität des Stoffes ersetzt wird.

 
 A
 B
 C
 Temperaturbereich [°C]

 8,071 31
 1730,63
 233,426
 0-100

 8,140 19
 1810,94
 244,485
 100-250

Tabelle 4.3.: Antoine-Parameter für reines Wasser [22]

$$\log\left(p(T)\right) = A - \frac{B}{C+T} \tag{4.5}$$

$$p_j = p_j^* \cdot \tilde{x}_j \tag{4.6}$$

$$p_j = p_j^* \cdot a_j \tag{4.7}$$

mit:

- *p* : Dampfruck der Komponente über der Lösung [Pa]
- $p^*$ : Dampfdruck der reinen Komponente (Antoine) [Pa]

a : Aktivität [-]

 $\tilde{x}$  : Stoffmengenanteil [–]



Abbildung 4.4.: Dampfdruck von Wasser, Antoine

#### 4.6. Erwartete Dampfdrücke – BET-Modell

Bei der Einspritzung von Wasser in die heiße, flüssige Salzschmelze T > 135 °C, ist durch die Erhöhung der Temperatur ein Anstieg des Dampfdrucks zu erwarten. Eine Abschätzung der entstehenden Drücke im System Salz/Wasser kann über die chemischen Aktivitäten der Mischungskomponenten nach Gleichung 4.7 erfolgen. Da für das betrachtete Salzsystem keine Literaturwerte bezüglich des Wasserdampfdrucks vorliegen, werden im Folgenden die erwarteten chemischen Aktivitäten im Mischungssystem und damit die Dampfdrücke auf Basis bekannter physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften vorausberechnet.

Geeignet zur Modellierung von Lösungen, charakterisiert durch hohe Löslichkeiten und hohe Salz-Konzentrationen, ist das von Stokes und Robinson angepasste Brunauer-Emmet-Teller (BET) Modell [20]. "Available experimental data are in agreement with the predicted curves as long as the water activity remains low (usually < 0.5)" [34], "the model equations were fitted over a limited range of water activity, about 0.70 to 0.80, for which the model gave satisfactory results" [9]. Bis zu Wasseranteilen von 20 wt% ist eine gute Näherung der realen Wasseraktivitäten durch das Modell zu erwarten. Berechnet nach dem BET-Modell ergibt sich hier eine Wasseraktivität bei 100 °C von 0,811. Bei steigenden Wasserkonzentrationen ist mit einer Abweichung der modellierten Werte in Richtung höherer Aktivitäten zu rechnen [9].

Ursprünglich wurde das Brunauer-Emmet-Teller-Modell zur Vorhersage von Adsorptionsisothermen entwickelt [7] und von Stokes und Robinson zur Vorhersage der Aktivitäten von
Wasser in binären Elektrolytlösungen angepasst (Gleichung 4.8) [29]. Die Erweiterung des Modells durch Ally und Braunstein 1998, ermöglicht die Vorhersage der Wasseraktivitäten in konzentrierten ternären, quaternären oder höheren Salzmischungen [3].

$$\frac{a_H}{R_H(1-a_H)} = \frac{1}{cr} + \frac{(c-1)a_H}{cr}$$
(4.8a)

$$c = e^{\varepsilon/RT} \tag{4.8b}$$

Das Modell basiert auf nur zwei stoff- und temperaturabhängigen Größen  $\varepsilon_j$  und  $r_j$ , die jeweils aus Lösungsgleichgewichten der binären Wasser/Salz-Mischungen ermittelt werden können.  $\varepsilon_j$  wird physikalisch als die Differenz der negativen inneren Energie der einlagigen Adsorption von Wasser an das Salz A oder B  $(U_j)$  und der inneren Energie zur Verflüssigung von reinem Wasser aus der Gasphase  $(U_1)$  verstanden  $(\varepsilon_j = (U_j - U_1))$ . Der Parameter  $r_j$  repräsentiert die Anzahl an Adsorptionsstellen pro Teilchen der Salzspezies [3,34].

Durch die geringe Anzahl an stoffspezifischen Parametern eignet sich das modifizierte BET-Modell dazu Aktivitäten von Stoffen in Mischungssystem zu modellieren, für die nur eine begrenzte Anzahl thermodynamischer Daten vorliegen.

Die Erweiterung des BET-Modells durch Ally und Braunstein beruht auf statistischer Betrachtung des Mischungssystems und der möglichen Anordnungen von Wasser und den Salzen zueinander. Abbildung 4.5 zeigt schematisch mögliche Anordnungen der Salze, sowie die Adsorption von Wasser an die Adsorptionsstellen der Kationen.



Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung möglicher Anordnungen der Salze wasserfrei, sowie die Anlagerung von Wasser an die Adsorptionsstellen der Kationen A und B [34]

Aus den statistischen Betrachtungen der möglichen Anordnungen sowie den korrespondierenden Energieänderungen des Systems bei Adsorption von Wasser, können die chemischen Aktivitäten der Mischungsbestandteile berechnet werden. Durch mathematische Induktion zeigen Ally und Braunstein, dass neben ternären Mischungssystemen auch quaternäre und höhere Salz/Wasser-Mischungen durch das BET-Modell beschrieben werden können (Gleichungen 4.9). [3]

$$a_H = \frac{\left(H - \sum_j^N Y_j\right)}{H} \tag{4.9a}$$

$$a(A_j) = \left[\frac{A_j}{\sum_j^N A_j}\right] \left[\frac{(r_j A_j - X_j)}{r_j A_j}\right]^{r(j)}$$
(4.9b)  
$$V\left(\sum_j^N A_j\right)$$

$$\frac{Y_j\left(\sum_{j}^{j} A_j\right)}{(r_j A_j - Y_j)(H - \sum_{j}^{N} Y_j)} = \exp\left(\varepsilon_j / RT\right) = c_j$$
(4.9c)

wobei  $a_H$  die Wasseraktivität,  $A_j$  die Salzspezies und die Menge der Spezies [mol] und  $Y_j$  die Wassermoleküle in Einschichtadsorption am Salz  $A_j$ ; j = 1, 2, ...N darstellt.

Im Folgenden werden die benötigten Gleichungen zur Beschreibung der quaternären Mischung aus den Salzen A, B und C, sowie Wasser H auf Grundlage der Gleichungen für ternäre Systeme [3] entwickelt und angewendet. Für die an den einzelnen Salzen angelagerte Teilchenzahl Wasser (X, W und U) ergeben sich unter Verwendung der Definition Z = X + W + U in Gleichung 4.9a und Einsetzen in Gleichung 4.9c sowie Umformen nach  $Y_j$  beziehungsweise X, W und U, folgende Ausdrücke (Gleichungen 4.10):

$$X = \frac{c_A r_A A \frac{a_H}{1 - a_H}}{1 + c_A \frac{a_H}{1 - a_H}}$$
(4.10a)

$$W = \frac{c_B r_B B \frac{a_H}{1 - a_H}}{1 + c_B \frac{a_H}{1 - a_H}}$$
(4.10b)

$$U = \frac{c_C r_C C \frac{a_H}{1 - a_H}}{1 + c_C \frac{a_H}{1 - a_H}}$$
(4.10c)

Mit der Definition der Aktivität des Wassers  $a_H = \frac{H-Z}{H}$  ergeben sich folgende Gleichungen:

$$X = \frac{c_A r_A \left[1 - (Z/H)\right]}{(Z/H) + c_A \frac{a_H}{1 - (Z/H)}}$$
(4.11a)

$$W = \frac{c_B r_B \left[1 - (Z/H)\right]}{(Z/H) + c_B \frac{a_H}{1 - (Z/H)}}$$
(4.11b)

$$U = \frac{c_C r_C \left[1 - (Z/H)\right]}{(Z/H) + c_C \frac{a_H}{1 - (Z/H)}}$$
(4.11c)

Einsetzen in die Definition von Z und Umstellen zu (Z/H) ergibt Gleichung 4.12:

$$(Z/H) = (1 - (Z/H))(c_A r_A \frac{A}{(Z/H) + c_A(1 - (Z/H))} + c_B r_B \frac{B}{(Z/H) + c_B(1 - (Z/H))} + c_C r_C \frac{C}{(Z/H) + c_C(1 - (Z/H))})$$
(4.12)

Da die gesamte Stoffmenge an Wasser H durch die vorgegebene Konzentration bekannt ist, kann durch Lösen von Gleichung 4.12 die gesamte adsorbierte Stoffmenge an Wasser im "Salzgitter" berechnet werden. Mit Gleichung 4.11 können Werte für X, W und U berechnet und über Gleichung 4.13 die Aktivitäten der einzelnen Mischungsbestandteile gefunden werden.

$$a_H = \frac{H - Z}{H} \tag{4.13a}$$

$$a_A = \frac{A}{A+B+C} \cdot \left(\frac{r_A - X}{r_A A}\right)^{r_A} \tag{4.13b}$$

$$a_B = \frac{B}{A+B+C} \cdot \left(\frac{r_B - W}{r_B B}\right)^{r_B} \tag{4.13c}$$

$$a_C = \frac{C}{A+B+C} \cdot \left(\frac{r_C - U}{r_C C}\right)^{r_C}$$
(4.13d)

Aus der chemischen Aktivität des Wassers wird dann der zugehörige Gleichgewichtsdampfdruck nach Gleichung 4.7 bestimmt. Mit den Werten aus Tabelle 4.4 ergeben sich für die betrachtete Salzmischung die in Abbildung 4.6 und 4.7 gezeigten Gleichgewichtspartialdrücke von Wasser.

Salz	$r_j = a_1 + $	$-b_1 \cdot \frac{T}{100}$	$\varepsilon_j = a_2 +$	$b_2 \cdot \frac{T}{1000}  [\mathrm{kJ}\mathrm{mol}^{-1}]$	Quelle
	$a_1$	$b_1$	$ a_2 $	$b_2$	
$Ca(NO_3)_2$	5,032	-4,2	-4,183	-0,488	[18]
$KNO_3$	-0,121	$^{3,2}$	2,041	$0,\!112$	[18]
$NaNO_3$	$1,\!8$	0	-1,0	0	[2]

Tabelle 4.4.: BET-Parameter der betrachteten Salze in der Salzmischung (Literaturwerte)



Abbildung 4.6.: Dampfdruck des gelösten Wassers in Abhängigkeit des Massenanteils und der Temperatur. Darstellung als Fläche im dreidimensionalen Raum



Abbildung 4.7.: Dampfdruck des gelösten Wassers in Abhängigkeit des Massenanteils und der Temperatur. Auswahl an Wasseranteilen, Darstellung im dreidimensionalen Raum

In Abbildung 4.8 ist deutlich zu erkennen, dass hohe Salzkonzentrationen einen großen Einfluss auf den Dampfdruck des Wassers in der Mischung haben. Mit fortschreitender Verdünnung nähert sich der Gleichgewichtsdruck des gelösten Wassers immer weiter an den Dampfdruck des reinen Wassers an. Die Druckdifferenz zwischen reinem Wasser und der mit Wasser angereicherten Salzmischung ist bei hohen Temperaturen größer, weswegen der Effekt der Verdünnung gerade bei hohen Temperaturen einen entscheidenden Einfluss auf mögliche Prozessführungen hat.



Abbildung 4.8.: Dampfdruck des gelösten Wassers in Abhängigkeit des Massenanteils und der Temperatur, zweidimensionale Projektion

# 5. Experimenteller Teil

Für die verfahrenstechnische Auslegung der Einspritzung von Wasser in Salz, werden Daten zur Löslichkeit beziehungsweise zum Solidifikationspunkt des Mischungssystems benötigt, um auch nach dem Abkühlen des Gemischs eine Kristallbildung ausschließen zu können.

# 5.1. Klarpunktbestimmung

#### 5.1.1. Ziel des Versuchs

Es sollen die Klarpunkte unterschiedlich konzentrierter Wasser/Salz-Mischungen, für die Auslegung des Entleerungsprozesses bestimmt werden. Unter Klarpunkt wird die Temperatur verstanden, bei welcher das Stoffgemisch aus Salz und Solvent kein Präzipitat mehr aufweist, beziehungsweise der Punkt, an dem eine einzige flüssige Phase im Gemisch vorliegt. Um diese Punkte zu bestimmen, werden Wasser/Salz-Gemische verschiedener Massenanteile vorbereitet und in druck sicheren Gefäßen verschlossen. Die Temperatur der Proben wird variiert und der Klarpunkt visuell aufgenommen.

#### 5.1.2. Proben und Geräte

Die Herkunft und Vorbereitung der verwendeten Proben und Geräte sind im Folgenden näher erläutert.

• Probe

Die verwendeten Salze wurden dem Lager in Evora am 04.05.2021 entnommen, separat verpackt und an das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln versendet. Die Gesamtmasse der Probe betrug 2 kg. Zulieferer der einzelnen Salze sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Alle verwendeten Salzproben besitzen technische Reinheit.

Bezeichnung	Zulieferer
$NaNO_3$	BASF
$KNO_3$	Haldor Topose
NitCal	Yara

Tabelle 5.1.: Eingesetzte Salze und Zulieferer

• Probengefäße

Da auch bei erhöhten Temperaturen ein unkontrolliertes Verdampfen von Wasser ausgeschlossen werden sollte, wurden die Proben in verschweißten Glasröhren untersucht. Diese verschlossenen Ampullen wurden vor Ort aus Glasrohren hergestellt, da sie erst nach der Befüllung mit der entsprechenden Probe verschlossen werden konnten.

• Solvent/Wasser

Das verwendete Wasser bei den Bestimmungen wurde mittels "Millipore Direct-Q UV Water Purification System" bis zu einem spezifischen Widerstand von 18,2 M $\Omega$  cm deionisiert.

#### 5.1.3. Vorbereitung

Zur Bestimmung der Klarpunkte des Wasser/Salz-Gemisches werden die Komponenten des ternären Eutektikums entsprechend Tabelle 5.2 eingewogen.

			NitCal		
	$NaNO_3$	$KNO_3$	$KNO_3$	$5\mathrm{Ca}(\mathrm{NO}_3)_2$	$10 \mathrm{H}_2\mathrm{O}$
wt.% feucht	15	38		56	
Anteile	15	38	5	47	9
wt.% trocken	15	4	3 42		0

Tabelle 5.2.: Herstellung der Salzmischung "Yara MOST"

Das pulverförmige Salz wird über Nacht im Ofen bei 300 °C gehalten, sodass das gebundene Kristallwasser ausgetrieben und die Mischung homogenisiert wird. Die Schmelze wird im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre per Mörser pulverisiert. Die gewonnene Probe wird möglichst gleichmäßig auf die extra angefertigten Probengefäße aufgeteilt. Die Probenröhrchen werden noch in der Stickstoffatmosphäre mit einem Kunststoffstopfen verschlossen, sodass keine Luftfeuchtigkeit an das hygroskopische Salz gelangt. Die benötigten Mengen an Wasser werden mittels Spritze eingewogen und in die Probengefäße gegeben. Dazu wird der Kunststoffstopfen entfernt, das Wasser mit Hilfe einer Kanüle überführt und die Proben sofort wieder verschlossen. Die Probengefäße werden evakuiert, das offene Ende abgeschmolzen und dabei verschweißt. Die Proben werden in einem Endoskopofen auf 135 °C aufgeheizt. Haben sie die gewünschte Starttemperatur erreicht, beginnt die stufenweise Abkühlung. Ist ein Niederschlag in den Proben zu erkennen, ist der Klarpunkt erreicht. Alle Proben, die auch bei 80 °C noch keinen Niederschlag aufweisen, werden weiter im Wasserbad untersucht. Dazu wird das Wasserbad aufgeheizt, stufenweise abgekühlt und dabei die Proben auf Niederschlag untersucht. Die Versuche finden im Temperaturbereich von 20 °C bis 135 °C sowie in einem Konzentrationsbereich von 0 wt % bis 60 wt % statt.

# 5.1.4. Durchführung

Die einzelnen Salze wurden wie folgt eingewogen: NaNO<sub>3</sub>:12,01 g,KNO<sub>3</sub>:33,61 g,NitCal:44,83 g; es resultiert eine Gesamtmasse des feuchten Salzes von 90,45 g. Außerdem wurde eine 5 g-Probe als Vorversuch vorbereitet. Mit der Vorversuchs-Probe soll das Solidifikationsverhalten des unbehandelten Salzes ermittelt werden. Dazu wurde das Salz aufgeschmolzen und nach einer Stunde bei 300 °C dem Ofen entnommen, über Nacht auf RT abkühlen lassen und anschließend untersucht. Die andere Salzmischung wurde über Nacht bei 300 °C für 22 h getrocknet, in eine Edelstahlschale gegossen und diese in einen Exsikkator zur Erstarrung und Abkühlung gegeben. Nach Erreichen von RT, wurde die Probe in einer Handschuhkugel unter Stickstoffatmosphäre zerkleinert und im Mörser zerstoßen. Dazu wurde die Kugel mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült. Das pulverisierte Salz wurde mit Hilfe eines Trichters in die Probengefäße überführt und die Probengefäße verschlossen.

Bei der letzten abzufüllenden Probe (Nr. 1) hatte sich ein Pfropfen im Trichter gebildet, sodass der Trichter ausgetauscht werden musste. Dazu wurden alle Probengefäße verschlossen und die Handschuhkugel für etwa 10s geöffnet. Danach wurde die Kugel wieder mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Nach Bestimmen der Salzmasse in den Probegefäßen wurde mittels einer 1 mL Spritze die entsprechende Wassermasse eingewogen. Das Wasser in die Probengefäße gegeben und diese sofort wieder verschlossen. Anschließend wurde die Spritze zurück gewogen. Die Einwaagen der einzelnen Salzproben sowie die zugegebenen Mengen an Wasser können Tabelle 5.3 entnommen werden.

NR.:	$m_{Salz}$ [g]	$m_{H_2O,soll}$ [g]	$m_{H_2O,ist}$ [g]	$x_{ist} \\ [wt \%]$	NR.:	$m_{Salz}$ [g]	$m_{H_2O,soll}$ [g]	$m_{H_2O,ist}$ [g]	$x_{ist}$ [wt %]
1	0,8777	0,0000	0,0000	0,00	11	2,0078	0,5020	$0,\!6580$	20,93
2	4,0729	0,0831	0,0778	$1,\!87$	12	2,4443	0,8148	0,7640	$24,\!55$
3	$2,\!3499$	$0,\!0979$	0,0894	$3,\!66$	13	$1,\!6275$	$0,\!6975$	$0,\!60$	27,06
4	1,5006	$0,\!0958$	$0,\!0916$	5,75	14	$4,\!68$	$2,\!225$	$2,\!12$	$31,\!22$
5	1,7245	$0,\!1500$	$0,\!1537$	$^{8,18}$	15	$^{5,10}$	2,785	2,78	$35,\!32$
6	$1,\!8062$	0,2007	0,2188	10,80	16	1,3200	0,718	0,73	40,85
7	$3,\!6769$	0,5014	0,5253	$12,\!88$	17	$5,\!05$	$5,\!05$	$^{5,05}$	50,00
8	$1,\!5713$	$0,\!2558$	0,2672	$14,\!53$					
9	1,7313	0,3298	$0,\!3214$	$15,\!66$					
10	$3,\!5739$	0,7845	0,7708	$18,\!91$					

Tabelle 5.3.: Einwaagen Probensubstanz und Wassermassen "soll" versus "ist" sowie Wasseranteile

Die Wasser/Salz-Mischungen wurden zur Senkung des Dampfdrucks mit Hilfe einer Eis/Kochsalz-Mischung eingefroren, die Glasgefäße evakuiert und anschließend verschweißt (Abbildung 5.1). Der Versuchsaufbau im Endoskopofen ist in Abbildung 5.2 zu erkennen.



Abbildung 5.1.: Probengefäße nach Befüllen und Verschweißen



Abbildung 5.2.: Versuchsaufbau im Ofen

Die beiden ersten Proben (1 und 2) wurden im Ofen platziert, dieser anschließend auf  $135 \,^{\circ}$ C aufgeheizt und stufenweise um 5  $^{\circ}$ C abgekühlt. Abbildung 5.3 zeigt das Bild der Endoskop-Kamera vor Start und nach dem Ende des Versuches. Während der Abkühlung wurde keine Trübung beobachtet (Abbildung 5.3), sodass der Ofen bei 110  $^{\circ}$ C ausgeschaltet wurden. Beide

Proben hatten durchsichtige Gläser gebildet.



Abbildung 5.3.: Links vor Beginn des Versuchs, rechts nach Abkühlen auf 110 °C

Da durch die Ausbildung der Gläser mit der oben beschriebenen Vorgehensweise keine Aussage über die Klarpunkte getroffen werden konnte, wurde die Vorgehensweise so angepasst, dass an Stelle der langsamen Abkühlung der Ofen stufenweise aufgeheizt und der Reaktionsfortschritt regelmäßig überprüft wurde.

Probe 3 und Probe 4 wurden in 2 °C Schritten ausgehend von 55 °C aufgeheizt und mittels Endoskop-Kamera Änderungen an der Mischung aufgenommen. Durch Vergleich von jeweils zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen konnte die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Bodensatz und flüssiger Phase im Probengefäß festgestellt werden und der Klarpunkt bestimmt werden. Abbildung 5.4 zeigt zwei aufeinanderfolgende Aufnahmen im Abstand von 1 h. Der Unterschied zwischen beiden Aufnahmen ist sehr klein, was auf die langsame Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen ist. Dennoch kann in der rechten Aufnahme weniger Bodensatz sowie eine klarere flüssige Phase beobachtet werden. Beide Proben haben den Klarpunkt noch nicht erreicht.



Abbildung 5.4.: Aufeinanderfolgende Aufnahmen. Abstand: 1 h; links 71,8 °C, rechts 73,7 °C

#### 5. Experimenteller Teil

Nach vollständigem Auflösen des Bodensatzes wurde das gleiche Vorgehen für die Proben 5 und 6 wiederholt. Da hier ein Klarpunkt von unter 80 °C beobachtet werden konnte, wurden alle weiter verdünnten Mischungen im Wasserbad untersucht. Dazu wurde ein Temperierbad aufgebaut und auf 80 °C aufgeheizt. Die Temperatur des Bades wurde stufenweise um 2 °C gesenkt, jede Probe aus dem Bad geholt und bis zum Auftreten erster Kristalle gewartet (Abbildung 5.5). Dadurch konnte sichergestellt werden, dass sich keine Gläser ausbilden können. Danach wurden die Proben wieder im thermostatisierten Wasserbad platziert. Hatten sich nach einer halben Stunde die Kristalle nicht wieder aufgelöst, war der Klarpunkt erreicht. Abbildung 5.6 zeigt den Versuchsaufbau im Wasserbad.



Abbildung 5.5.: Bildung erster Kristalle durch Abkühlen der Wasser/Salz-Mischung



Abbildung 5.6.: Versuchsaufbau im Wasserbad

Zur Bestimmung des Klarpunktes bei RT wurde eine weitere Salzprobe (Probe 18) in ein Becherglas eingewogen und solange mit Wasser angereichert, bis nach Aufheizen und anschließendem Abkühlen keine Kristallbildung zu erkennen war. Für 5 g Salz wurden insgesamt 6,7842 g Wasser benötigt. Die ermittelten Klarpunkte sowie die eingewogenen Wasseranteile können Tabelle 5.4 entnommen werden.

NR.	Wasseranteil $x_{ist}$ [ $wt.\%$ ]	Klarpunkt $T_{KP}$ [°C]	NR.	Wasseranteil $x_{ist}$ [ $wt.\%$ ]	Klarpunkt $T_{KP}$ [°C]
1	0,00	135	11	20,93	56
2	$1,\!87$	122	12	$24,\!55$	57
3	$3,\!66$	100	13	27,06	46
4	5,75	93	14	31,22	40
5	$^{8,18}$	83	15	$35,\!32$	34
6	$10,\!80$	77	16	40,85	30
7	$12,\!88$	67	17	50,00	23
8	$14,\!53$	63	18	$57,\!20$	21
9	$15,\!66$	63			
10	18,91	58			

Tabelle 5.4.: Überblick über die gewonnenen Messwerte mit eingewogenen Wasseranteilen

# 5.1.5. Auswertung der Messdaten

## Vorversuch

Die ungetrocknete Probe war direkt nach Erkalten, wie die anderen Proben auch, durchsichtig. Nach einer Nacht an offener Atmosphäre hatte sich eine schmierige, milchig, undurchsichtige, hoch viskose, aber fließfähige Schicht auf der Oberfläche ausgebildet, welche mittels Spatel abgetragen und auf ein Uhrglas gegeben werden konnte. Abbildung 5.7 zeigt die pastöse Salzmischung auf dem Uhrglas. Mit diesem Vorversuch konnte gezeigt werden, dass selbst kleine Mengen an Wasser in der Lage sind das solide Salz in eine fließfähige Masse zu überführen.



Abbildung 5.7.: Ungetrocknete Salzmasse ohne Zugabe von Wasser nach einer Nacht an offener Atmosphäre

# Hauptversuch

Durch den entstehenden Dampfdruck beim Aufheizen kann sich die reale Zusammensetzung der Mischung durch verdampfendes Wasser ändern. Um den Einfluss auf das Ergebnis abschätzen zu können, kann die Menge an gasförmigem Wasser im Gasraum des Probengefäßes, über den erwarteten Dampfdruck berechnet werden. Dazu wird der Gleichgewichtsdampfdruck von Wasser bei den Klarpunkttemperaturen mit Hilfe des BET-Modells (Kap.4) in Abhängigkeit des Wasseranteils berechnet. Über das Volumen des Gasraums in den Glasröhrchen kann die Stoffmenge an Wasserdampf in der Gasphase mittels *Idealen Gasgesetzes* (Gleichung 5.1a) bestimmt werden. Aus der ermittelten Stoffmenge  $n_{H_2O,g}$  kann anschließend über die molare Masse von Wasser  $M_{H_2O}$  die gasförmige Masse an Wasser nach Gleichung 5.1b bestimmt und ein korrigierter Massenanteil Wasser in der flüssigen Phase im Gleichgewicht ermittelt werden.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \tag{5.1a}$$

$$m = n \cdot M \tag{5.1b}$$

Zur Interpolation der gewonnenen Daten werden die Klarpunkttemperaturen in Abhängigkeit der korrigierten Zusammensetzungen in der flüssigen Phase an eine Funktion der Form

$$x_{H_2O} = A \cdot e^{(-T/B)} + C \tag{5.2}$$

mittels der Python Bibliothek SciPy Optimize gefittet. Dabei steht  $x_{H_2O}$  für den benötigten Massenanteil an Wasser in wt % bei vorgegebener Temperatur T in °C. Es ergeben sich folgende Parameter der Exponentialfunktion:

$$A = 95,70 \pm 3,03$$
$$B = 39,57 \pm 2,84$$
$$C = -3,22 \pm 1,66$$

Abbildung 5.8 zeigt die ermittelten Klarpunkttemperaturen in Abhängigkeit der korrigierten Zusammensetzungen und die gefittete Funktion sowie die Standardabweichung der Regression. Die zugehörigen Residuen sind in Abbildung 5.9 aufgetragen. Es zeichnet sich kein klarer Trend ab, was einen guten Indikator für den Erfolg der Versuche und die Wahl des exponentiellen Modells darstellt.



Abbildung 5.8.: Klarpunkte des Mischungssystems in Abhängigkeit der Wasseranteile



Abbildung 5.9.: Residuen der Regression der Klarpunktbestimmung

# 5.1.6. Diskussion der Ergebnisse und Fehlerbetrachtung

Mit den Ergebnissen aus den Versuchen ist es möglich, die minimale Prozesstemperatur bei gegebenem Salz/Wasser-Verhältnis zu bestimmen. Diese entspricht direkt den visuell aufgenommenen Klarpunkttemperaturen. Da die Proben im Ofen nur wenig beeinflussbar waren und die Gleichgewichtseinstellung viel Zeit in Anspruch nimmt, ist der mögliche Fehler in den ermittelten Klarpunkttemperaturen deutlich erhöht. Trotz Wartezeiten von 1,5 h zwischen den Temperaturerhöhungen von 2 °C könnte die Einstellung des neuen Gleichgewichts in den Probengefäßen unvollständig sein, was die ermittelten Temperaturen höher als die wahren Klarpunkttemperaturen ausfallen ließe.

Die im Wasserbad ermittelten Klarpunkte konnten genauer bestimmt werden, da durch Entnehmen der Proben aus dem Wasserbad und damit Abkühlen der Mischung nach Einstellen einer neuen Temperatur die Kristallkeimbildung forciert werden konnte. So wurden Unterkühlungseffekte und damit eine mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen. Aus den Temperatursprüngen zwischen den Messungen von 2 °C und der Genauigkeit des Thermostaten von 0,1 °C, ergeben sich Fehler in den ermittelten Klarpunkttemperaturen von  $\pm 2,1$  °C.

# 6. Verfahrenstechnische Auslegung

Da der Prozess des Einspritzens von Wasser in die flüssige und heiße Salzschmelze in Solarthermischen Anlagen ein neues und unerforschtes Verfahren darstellt, gibt es keinerlei Erfahrungswerte. Deswegen ist es besonders wichtig alle möglichen Risiken, sowohl für die Anlage als auch für Umwelt und Menschen, von Anfang an zu minimieren. Im Folgenden wird ein Verfahrensvorschlag zur Prozessführung entwickelt. Dazu werden die auszulegenden Prozessgrößen sowie anlagenspezifische Grenzwerte identifiziert, Anfangsbedingungen festgelegt und zeitliche Verläufe von Temperaturen, Wasseranteilen, Massenströmen etc. modelliert.

# 6.1. Verfahrensablauf

Abbildung 6.1 zeigt das vereinfachte R&I-Fließbild der Demonstrationsanlage in Évora. Die blau gezeichneten Linien beschreiben einen möglichen Weg des Salzes durch die Anlage während der Verdünnung mit Wasser. Nummerierungen entsprechen relevanten Stellen bei der Auslegung des Verfahrens an und erleichtern die Orientierung bei der Prozessbeschreibung. Der in Abbildung 6.1 beschriebene Weg ermöglicht die Anreicherung von Wasser in beiden Speichertanks bei gleichzeitiger Kühlung der Mischung im Solarfeld. Die Kühlung des Gemisches im vorhandenen Dampferzeuger ist nicht möglich, da dieser mittels Berstscheibe für Drücke bis maximal 8 bar abgesichert ist. Für den Prozess muss mit höheren Drücken gerechnet werden. Damit ist bei gezeigtem Weg die minimal mögliche Anzahl an Anlagenbereichen in den Verdünnungsprozess einbezogen, was eine Minimierung der Risiken durch auskristallisierende Feststoffe und Korrosion erreicht.



Abbildung 6.1.: Möglicher Weg des Salzes während des Prozesses

## 6.1.1. Relevante Prozessgrößen Prozessgrößen

0 CT

Im kalten Speichertank lagert das Salz bei der **Starttemperatur**  $T_{Start}$ . Diese muss am Anfang des Prozesses oberhalb der Solidifikationstemperatur des Salzes  $T_s = 135$  °C liegen. Alle Tanks sind für Überdrücke von bis zu 50 mbar ausgelegt und durch Überdruckventile abgesichert.

 $1 \ \mathrm{CP}$ 

Der minimale Massenstrom durch das Solarfeld  $\dot{m}_{SF,min}$ , sowie die maximale Drehzahl der CP  $n_{CP,max} = 1700 \,\mathrm{s}^{-1}$  begrenzen die maximale Förderhöhe der Pumpe und damit den möglichen Druck der Salzpumpe  $p_{CP}$ .

2 Zugabe Wasser

Bei der Zugabe des Wassers darf der maximal zulässige Druck in der Rohrleitung der Anlage PN = 20 bar nicht überschritten werden. Für die Auslegung kann hier der Dampfdruck des reinen Wassers  $p_{H_2O}^*$ , zur Bestimmung der maximal zulässigen Mischungstemperatur  $T_{mix,max}$  herangezogen werden. Da die Mischung des Wassers mit dem Salz die Wasseraktivität – und damit auch den Dampfdruck – erniedrigt (Gleichung 4.7). Der Dampfdruck ist abhängig von der Mischungstemperatur  $T_3$ , welche wiederum vom Massenstrom des eingespritzten Wassers  $\dot{m}_{H_2O}$  und der Temperatur des eingespritzten Wassers  $T_{H_2O,0}$ , sowie der Austrittstemperatur des CT  $T_{CP,Aus}$  abhängt.

## 3 Eintritt SF

Der in das SF eintretende Massenstrom  $\dot{m}_{SF,Ein}$  entspricht der Summe  $\dot{m}_{SF,min}$  +  $\dot{m}_{H_2O}$ . Die Temperatur an dieser Stelle darf nach Abzug des Temperaturunterschieds zwischen Eintritt und Austritt des Solarfeldes  $\Delta T_{SF}$ , die Klarpunkttemperatur der Mischung  $T_{KP}(x_{H_2O})$  nicht unterschreiten, sodass kein Salz während der Durchströmung des Solarfeldes ausfällt.  $\Delta T_{SF}$  ist abhängig von  $T_3$ ,  $\dot{m}_{SF,Ein}$ und der Umgebungstemperatur, sowie dem möglichen Einsatz der Begleitheizung.

4 Austritt SF

Am Austritt des Solarfeldes wird die niedrigste Temperatur des Prozesses erreicht. Hier muss die Austrittstemperatur  $T_4$  oberhalb  $T_{KP}(x_{H_2O})$  liegen.

5 HT

Beim Eintritt in den heißen Tank wird das Gemisch schlagartig auf 50 mbar entspannt, wodurch es zum Verdampfen des zugeführten Wassers kommt. Der maximal **verdampfende Massenstrom an Wasser**  $\dot{m}_{Ab,H2_O}$  kann über die freie Menge an Wasser (BET-Modell: H - Z), bei gegebenem Wasseranteil und Temperatur, bestimmt werden.

6 HP

Die benötigte Förderhöhe in der Rezirkulation des Gemisches ist wesentlich geringer als im Falle der CP, da kein Wasser bei der Rezirkulation zu dosiert werden soll und durch die voran gegangene Verdampfung der freien Wassermasse kein weiteres Verdampfen erwartet wird.

Das Verfahren kann in vier einzelne Phasen unterteilt werden. (I) Zu Anfang werden die Rohrleitungen, welche zur Zirkulation zwischen den beiden Speichertanks benötigt werden, sowie das Solarfeld mit der Salzschmelze befüllt und die Temperatur beider Tanks auf die Starttemperatur geregelt.

Anschließend (II) wird an Stelle 2 zu dem Salz ein konstanter Massenstrom an flüssigem Wasser eingespritzt. Eine turbulente Strömung in den Rohrleitungen führt zu einer guten Vermischung der beiden Medien. Die Durchströmung des Solarfeldes dient als Kühl- und Mischstrecke, sodass die Temperatur im HT und CT gleichmäßig reduziert wird, während der Wasseranteil kontinuierlich ansteigt. Sobald das Salz die erforderliche Temperatur zur Absaugung erreicht hat, werden die Tankheizungen eingeschaltet und das Gemisch auf 60 °C gehalten.

(III) Die Strömung wird vom Solarfeld in den DT umgelenkt, das Solarfeld drainiert und die entstandene Mischung aus dem HT abgesaugt. Das im DT befindliche Salz wird mit Hilfe der Mischung aus dem CT verdünnt und abgekühlt.

Wenn auch hier die gewünschte Endtemperatur erreicht ist,  $(I\!\!\Sigma)$  werden die restlichen Rohrleitungen drainiert, das Wasser/Salz-Gemisch aus CT und DT abgesaugt und die Anlage mit Wasser salzfrei gespült.

#### 6.1.2. Auslegung der Prozessparameter zu Beginn des Prozesses

Zur Festlegung einer möglichen Prozessführung werden die maximalen Prozessparameter bezüglich der Temperaturen und Drücke herangezogen. Die Maxima sind am Anfang des Prozesses zu erwarten, wenn noch hohe Temperaturen herrschen. Deswegen sind die Anfangsbedingungen des Prozesses so zu wählen, dass beim Beginn der Einspritzung die Anlagenspezifikationen nicht überschritten werden. Folgende Berechnungen und Überlegungen für die oben genannten, unterschiedlichen Prozessabschnitte, bauen auf dieser Bedingung auf.

#### Ausgangsbedingungen

Um die Funktionalität der Pumpen zu gewährleisten, muss ein Mindestfüllstand in den Tanks vorhanden bleiben. Dieser muss auch nach Füllen der Rohrleitungen gewährleistet sein. Weiterhin müssen die Heizelemente in HT und CT vollständig überdeckt bleiben um das Salz auf Temperatur halten zu können. Für die Füllstände der einzelnen Tanks ergibt sich Tabelle 6.1.

Tank	$h_{AbstandBoden}$ [mm]	$h_{\ddot{U}berdeckung}\ [ m mm]$	$V_{Rohrleitung}$ [m <sup>3</sup> ]	$\sum h$ [mm]
CT	275	140	2,91	> 800
HT	305	140	$0,\!25$	> 600
$\mathrm{DT}$	310	140	$0,\!14$	> 502

Tabelle 6.1.: Füllstandsberechnungen der drei unterschiedlichen Tanks

Die Temperatur des in den Tanks gelagerten Salzes sollte oberhalb 200 °C liegen, damit in Phase 1 genug thermische Energie gespeichert ist, um die benötigten Temperaturen der Rohrleitungen und Armaturen zu halten und beide Tanks gleichmäßig auf die Starttemperatur abzukühlen.

#### Phase I

In der ersten Phase des Verfahrens wird ein konstanter Massenstrom an Salz durch die Rohrleitungen und Tanks eingestellt. Dazu kann die CP mit maximaler Drehzahl die Förderung des Salzes starten. Mit Ventil V4 wird ein Massenstrom im SF von  $\dot{m}_{SF,min} = 3.8 \text{ kg s}^{-1}$ eingeregelt. Über Gleichung 6.1 kann die zugehörige Reynolds-Zahl berechnet werden und liegt bei 17600, damit ist eine vollturbulente Strömung in den Rohrleitungen gegeben. Mit Hilfe der Ventilkennlinie (Abbildung 6.2) und Gleichung 6.2, lässt sich die zugehörige Ventilstellung ermitteln. Das Salz wird auf die Starttemperatur von 185 °C langsam abgekühlt. Hat sich eine konstante Zirkulation in der Anlage eingestellt und ist die Starttemperatur erreicht, kann mit der Einspritzung des Wassers begonnen werden.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \tag{6.1}$$

mit:

 $\rho$  : Dichte des Fluids [kg m<sup>-3</sup>]

v : Fließgeschwindigkeit  $[m s^{-1}]$ 

d: Durchmesser der Rohrleitung [m]

 $\eta$  : dynamische Viskosität des Fluids [Pas]



Abbildung 6.2.: Ventilkennlinie des VentilsV4

$$K_V = \dot{V} \sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}} \tag{6.2}$$

mit:

 $\begin{array}{lll} K_V & : & \text{Kennwert der Ventilcharakteristik [-]} \\ \dot{V} & : & \text{Volumenstrom } [\text{m}^3 \, \text{h}^{-1}] \\ \rho & : & \text{Dichte des hindurchströmenden Mediums } [\text{kg } \text{L}^{-1}] \\ \Delta p & : & \text{Druckabfall über das Ventil } [\text{bar}] \end{array}$ 

#### Phase II

Die *CP* fördert das Salz aus dem *CT* in die Rohrleitungen der Anlage. Aus der Kennlinie der Pumpe (Abbildung 6.3) ergibt sich bei einer Drehzahl von  $n = 1700 \,\mathrm{s}^{-1}$  und einem Massenstrom von  $\dot{m}_{SF,min} = 3.8 \,\mathrm{kg} \,\mathrm{s}^{-1}$  eine maximale Förderhöhe von  $h = 74 \,\mathrm{m}$ . Nach Gleichung 6.3 entspricht das einem maximalen Druck von  $p_{max,CP} = 13.97$  bar an dieser Stelle.

$$p_{hydrostatisch} = \rho \cdot g \cdot h \tag{6.3}$$

mit:



Abbildung 6.3.: Pumpenkennlinien der CP1/CP2 Pumpen

Der Druckanstieg durch Einspritzung des Wassers entspricht im schlimmsten Fall dem Dampfdruck reinen Wassers und kann nach Gleichung 4.5 in Abhängigkeit der anfänglichen Mischungstemperatur berechnet werden. Um die Mischungstemperatur berechnen zu können (Gleichung 6.4), muss die Starttemperatur des Wassers festgelegt werden. Im apparativ einfachsten Fall wird das Wasser mit Umgebungstemperatur  $T_{H_2O,0} = 25$  °C eingebracht. Als Starttemperatur werden 185 °C gewählt, um ausreichend Sicherheitsabstand von der Solidifikationstemperatur des Salzes einzuhalten und um nach der Zudosierung des Wassers oberhalb der Klarpunktemperatur zu bleiben.

$$T_{mix} = \frac{\dot{m}_{H_2O} \cdot cp_{H_2O} \cdot T_{H_2O} + \dot{m}_{Salz} \cdot cp_{Salz} \cdot T_{Salz}}{\dot{m}_{H_2O} \cdot cp_{H_2O} + \dot{m}_{Salz} \cdot cp_{Salz}}$$
(6.4)

mit:

 $\dot{m}$  : Massenstrom [kg s<sup>-1</sup>]  $\rho$  : Dichte [kg m<sup>-3</sup>]

T : Temperatur  $[m s^{-2}]$ 

Um die Verdampfungseffekte zu Anfang des Prozesses möglichst gering zu halten, gleichzeitig aber die benötigte Zeit gering zu halten, um die gewünschte Menge an Wasser einzubringen, empfiehlt sich ein Wassermassenstrom von  $\dot{m}_{H_2O} = 0,144 \,\mathrm{kg \, s^{-1}}$ . Das entspricht 3% des Salzmassenstroms. Anfangs ist bei gegebenen Startbedingungen eine Mischungstemperatur von  $T_3 = 175,85 \,^{\circ}$ C zu erwarten. Diese Temperatur entspricht einem Wasserdampfdruck von  $p_{H_2O}^* = 9,84$  bar. Da die CP 13,97 bar aufbauen kann, besteht kein Risiko, dass sich Salz zurückdrückt. Damit auch durch die Rohrleitung zur Zugabe des Wassers kein Salz gedrückt wird, muss die Dosierpumpe einen höheren Druck als die CP auf der Druckseite aufbringen. Mittels eines Rückschlagventils in der Wasserleitung kann zusätzlich ein Zurückdrücken der Mischung verhindert werden. Es empfiehlt sich, den Druck an Stelle 2 möglichst hoch zu halten, um auch im Solarfeld kein Verdampfen zu riskieren.

Das Solarfeld ist nicht fokussiert, damit sich die Temperatur der Mischung beim Durchströmen verringert. Um eine Unterschreitung der Klarpunkttemperatur zu verhindern, kann mit Hilfe der Begleitheizung nach Bedarf  $\Delta T_{SF}$  verringert werden.

Über das Ventil  $V_4$  wird der Massenstrom durch das Solarfeld auf 3,914 kg s<sup>-1</sup> eingestellt. Damit ist eine vollturbulente Strömung im SF gewährleistet, was für eine optimale Vermischung der beiden Stoffströme sorgt. Um den Füllstand im CT konstant zu halten, wird vom HT ein konstanter Massenstrom von 3,8 kg s<sup>-1</sup> in den CT gefördert. Dieser kann mittels HP und V5 auf  $\dot{m}_{HT,CT} = 3,8$  kg s<sup>-1</sup> eingestellt werden. Da in den beiden Speichertanks der Massenstrom 500 mm über dem Tankboden eingeleitet wird, ist es sinnvoll den Füllstand im HT möglichst hoch zu halten, damit die Kontaktzeit des eintretenden Wasser/Salz-Gemischs, mit der im heißen Tank vorhandenen Flüssigkeit maximiert wird. Somit hat das weniger verdünnte Gemisch im Tank die Chance möglichst viel des freien/verdampfenden Wassers zu adsorbieren. Außerdem wird die Vermischung im Tank durch die entstehende Konvektion und aufsteigende Wasserdampfblasen maximiert.

Im Laufe des Prozesses wird sich die Menge an Wasser in der Mischung erhöhen, dabei die Klarpunkttemperatur senken und durch die Kühlung im Solarfeld sowie die Einspritzung von kaltem Wasser die Temperatur des Wasser/Salz-Gemischs reduzieren. Hat das Salz den erforderlichen Massenanteil an Wasser  $x_{KP}(60 \text{ °C}) = 16,8 \text{ wt \%}$  (Abbildung 5.8) erreicht, kann das Solarfeld drainiert werden, möglichst viel der entstandenen Mischung aus dem HT in den CT gefördert und die Temperatur im HT bis zur Absaugung auf 60 °C gehalten werden. Dazu müssen die Heizelemente im HT überdeckt bleiben ( $h_{fl,HT} > 500 \text{ mm}$ ).

# Phase III

Derselbe Prozess, wie in Phase 2 beschrieben, kann auch im Drainagetank durchgeführt werden. Da die zurückbleibende Menge an Salz in diesem Tank aber im Vergleich zu den Speichertanks klein ist (ca.  $0.3 \text{ m}^3$ ), wird keine Kühlstrecke benötigt und die Wasser/Salz-Mischung aus dem CT kann direkt in den DT gefördert werden. Durch den Entfall der Durchströmung des SF wird das Beschädigungsrisiko minimiert. Auch kann die Einspritzung von Wasser entfallen, wenn die restliche Mischung etwas über den Klarpunkt verdünnt wurde, um am Ende den erforderlichen Massenanteil an Wasser zu erhalten. Das hier befindliche wasserfreie Salz mischt sich mit dem verdünnten Salz und kühlt dabei ab. Sind die erforderlichen 60 °C erreicht, kann zur letzten Phase des Prozesses übergegangen werden.

# Phase IV

Die Absaugung der Tanks erfolgt mittels Tauchpumpe, welche durch die Mannlöcher in die flüssige Mischung herab gelassen werden kann. Bis zu Beginn der Absaugung muss die Temperatur der Wasser/Salz-Mischung in den Tanks auf 60 °C gehalten werden. Die eingesetzte Tauchpumpe muss die erforderliche Temperaturfestigkeit vorweisen.

Abbildung 6.4 gibt einen Überblick über die vorgeschlagenen und vorgegebenen Anfangsbedingungen der Einspritzung und zeigt erwartete Prozessgrößen in den ersten kritischen Minuten des Prozesses.



Abbildung 6.4.: Vorgeschlagene Prozessführung: Überblick der Anfangsbedingungen

# 6.1.3. Zeitliche Verläufe – Wasseranteil, Temperatur

## Berechnungsmodell

Um die Temperaturverläufe der Anlagenabschnitte zu berechnen, können die Massenströme an Salz und Wasser bilanziert und die jeweilige Zusammensetzung der Mischung berechnet werden. Anschließend kann über die Wärmekapazitäten und Temperaturen der ein- und austretenden Ströme sowie die vorhandenen Stoffmengen die Temperaturen in allen Prozessschritten bestimmt werden. Die Berechnung in Abhängigkeit der Zeit wird diskret vorgenommen, sodass in einer Zeiteinheit jeweils die ein- und austretenden Massen, vorhandene Massen und Temperaturen berechnet werden können.

Dazu wurde ein Python-Script entwickelt, welches alle Ströme in und aus den Tanks sowie das Solarfeld und die Einspritzung bilanziert und die jeweiligen betrachteten Größen an diesen Stellen errechnet. Im Anhang in Abbildung A.4 ist ein Bildschirmausschnitt der graphischen Umsetzung und Visualisierung des Modells gezeigt. Überall wird eine ideale Durchmischung angenommen, sodass die Zusammensetzung der austretenden Stoffströme aus den Tanks immer der zu dem Zeitpunkt im Tank vorliegenden Zusammensetzung entsprechen. Unterschiedliche Prozessführungen können berechnet und verglichen werden. Listing A.1 im Anhang zeigt einen Ausschnitt aus dem entwickelten Python-Script für die Bilanzen um den HT. Für die weiteren Anlagenabschnitte wird die gleiche Vorgehensweise gewählt, und so der Stoffkreislauf simuliert.

Der Massenstrom an verdampfendem Wasser im HT wurde über die theoretische, freie Wassermasse aus dem BET-Modell des theoretischen Teils (Kap. 4) berechnet. Da es sich hierbei um die gesamte Menge an freiem Wasser im eintretenden Stoffstrom des HT handelt, sind keine Mischungseffekte berücksichtigt, die durch Einleiten der Salz/Wasser-Mischung in den HT zu erwartet sind. Damit ist der abdampfende Massenstrom an Wasser im Modell wahrscheinlich größer als die real austretende Wasserdampfmasse. Außerdem wird angenommen, dass nach Unterschreiten von 100 °C kein Wasser mehr aus der Mischung ausdampft. Im Modell wird die Zugabe von Wasser gestoppt, wenn der Wasseranteil 25 wt % beträgt. Weiterhin wird bei Erreichen von 60 °C die Temperatur der Mischung mittels der Tankheizungen konstant gehalten, was die Drainage der Rohrleitungen abbilden soll.

#### Anwendung des Modells

Mit den hergeleiteten Anfangs- und Randbedingungen ergeben sich die in Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 aufgetragen zeitlichen Verläufe der Tanktemperaturen und angereicherten Wassermassen. Nach ca. 16 h ist die gewünschte Wassermasse zugegeben. Nach 14 h sind die 60 °C erreicht. Die Unstetigkeiten in den Verläufen ergeben sich aus dem abdampfenden Wasser, welches die benötigte Verdampfungsenthalpie der Mischung im Tank entzieht und damit abkühlt. Nach Beenden der Wasserzugabe stellt sich innerhalb von kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen den Tanks ein. Danach kann mit der Drainage der Rohrleitung und Absaugung der Mischung aus dem HT begonnen werden.



Abbildung 6.5.: Modellierte Temperaturverläufe in den Tanks. Prozessparameter wie in Kapitel 6.1.2 erarbeitet



Abbildung 6.6.: Modellierte Massenanteile Wasser in den Tanks. Prozessparameter wie in Kapitel 6.1.2 erarbeitet

Die kälteste Stelle im Prozess befindet sich am Austritt des SF beziehungsweise am Eintritt des HT. Damit besteht hier das größte Risiko von ausfallendem Salz. Abbildung 6.7 zeigt den benötigten Klarpunkt-Wasseranteil  $x_{KP}(T_{Aus,SF})$ , den modellierten Wasseranteil  $x_{Aus,SF}$ und die Temperatur  $T_{Aus,SF}$  an dieser Stelle. Da der Verlauf des benötigten Wasseranteils zu jedem Zeitpunkt unterhalb des zugeführten Wasseranteils liegt, ist diese Prozessführung ohne die Gefahr der Kristallbildung möglich. Die sprunghafte Senkung der modellierten Wasseranteile ist durch das Ende der Wassereinspritzung ab diesem Zeitpunkt bedingt.



Abbildung 6.7.: Klarpunkt-Wasseranteil, erwarteter Wasseranteil und erwartete Temperatur am Austritt des Solarfeldes

Eine weitere zu betrachtende Größe ist die abdampfende Masse an Wasser beziehungsweise der austretende Volumenstrom. Über den austretenden Wassermassenstrom, bei gegebener Temperatur im Tank  $T_{HT}$  in K, einem Überdruck von 50 mbar sowie der molaren Masse von Wasser  $M_{H_2O} = 18,015 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$ , lässt sich mit Hilfe des *Idealen Gasgesetzes* die Dichte und daraus der Volumenstrom wie folgt berechnen:

$$\rho_{H_2O,g} = \frac{p_{abs} \cdot M}{T \cdot T}$$
$$\dot{V}_{H_2O,g} = \frac{\dot{m}_{Ab,HT}}{\rho_{H_2O,g}}$$

Abbildung 6.8 zeigt den modellierten Volumen- und Massenstrom an austretendem Wasser in Abhängigkeit der Zeit. Bei dem Maximum von  $0.25 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ist im Schornstein des Tanks DN = 300 mm eine Strömungsgeschwindigkeit von  $v_{Dampf} = 3.5 \text{ m} \text{ s}^{-1}$  zu erwarten. Damit sollte der Dampf problemlos entweichen können.



Abbildung 6.8.: Modellierter austretender Gasstrom am HT

Damit auch das Verhalten der Schmelze nach Umleiten der Strömung in den DT untersucht werden kann, wurde die gleiche Vorgehensweise für den Kreislauf zwischen DT und CT gewählt. Als Startbedingungen bezüglich des Gemischs im CT dienen die letzten Werte der vorangegangenen Simulation. Die aus- und eintretenden Massenströme beider Tanks werden konstant bei  $3.8 \text{ kg s}^{-1}$  gehalten, sodass auch die Füllstände konstant bleiben.

Abbildung 6.9 zeigt den erwarteten Temperaturverlauf beim Einleiten des CT-Tankinhalts in den DT, wobei in der Simulation von keinen Wärmeverlusten ausgegangen wird. Die erwartete Mischungstemperatur von 70 °C kann durch einfaches im Kreis fördern wieder auf 60 °C gesenkt werden. Der Verlauf des Wasseranteils ist in Abbildung 6.10 aufgetragen. Die rote Linie beschreibt den Verlauf des Klarpunkt-Wasseranteils und liegt zu jedem Zeitpunkt unterhalb des Ist-Wasseranteils, weshalb auch hier kein Auskristallisieren des Salzes auftreten sollte.



Abbildung 6.9.: Modellierter Temperaturverlauf im DT und CT nach Umleiten der Strömung



Abbildung 6.10.: Modellierte Wasseranteile in DT und HT sowie Klarpunkt-Wasseranteil im DT nach Umleiten der Strömung

#### Varianten der Prozessführung

Werden andere Rand- und Anfangsbedingungen für den Prozess gewählt, ergeben sich entsprechend unterschiedliche zeitliche Verläufe der betrachteten Prozessparameter.Nachfolgend ein Beispiel für kleinere zugegebene Massenströme an Wasser, bei ansonsten gleichem Prozess. Wie in Abbildung 6.11 zu erkennen, ist die Austrittstemperatur aus dem Solarfeld nicht ausreichend beziehungsweise der Wasseranteil nicht hoch genug, um eine Kristallisation zu jedem Zeitpunkt auszuschließen. Im Zeitraum zwischen 10 h bis 28 h liegt der benötigte Klarpunkt-Wasseranteil oberhalb des Ist-Wasseranteils. In diesem Fall kann die Begleitheizung des Solarfelds dafür sorgen, dass der Klarpunkt nicht unterschritten wird.

In Abbildung 6.12 ist, bei sonst gleichen Prozessparametern, die Kühlleistung des Solarfeldes um 70% reduziert, was das Einschalten der Begleitheizung simuliert. Hierbei findet keine Unterschreitung des Klarpunktes mehr statt. Außerdem ist durch das Einschalten der Begleitheizung eine deutliche Zunahme der Dampfmenge zu erwarten, da die Temperatur am Eintritt des HT höher liegt und auch die benötigte Zeit zum Abkühlen des gesamten Tankinhalts erhöht ist (18 h Abbildung 6.13). Die benötigte Wassermasse ist nach 45 h eingebracht.



Abbildung 6.11.: Klarpunkt-Wasseranteil und ist-Wasseranteil am Austritt des SF und abdampfendes Wasser für Zugabe von  $\dot{m}_{H_2O} = 0.083 \,\mathrm{kg \, s^{-1}}$ 



Abbildung 6.12.: Klarpunkt-Wasseranteil und Ist-Wasseranteil am Austritt des SF und abdampfendes Wasser für  $\dot{m}_{H_2O} = 0.083 \,\mathrm{kg \, s^{-1}}$ ; eingeschaltete Begleitheizung



Abbildung 6.13.: Wasseranteil und Temperatur in den Tanks für  $\dot{m}_{H_2O} = 0,083 \, {\rm kg \, s^{-1}}$ ; eingeschaltete Begleitheizung

#### 6.1.4. Benötigte Wassermenge

Mit einem Klarpunkt von min. 18 wt % bei 60 °C, ergibt sich die benötigte Wassermasse aus Gleichung 6.5. Bei einer anfänglichen Salzmasse von  $22\,355\,\text{kg}$ , bestimmt aus den Mindestfüllständen vor Beginn der Einspritzung, werden min. 4907 kg an Wasser im Salz benötigt. Da ein Teil des eingesetzten Wassers in Form von Dampf aus der Anlage tritt, muss die Menge entsprechend höher sein. Nach obigen Überlegungen verdampft im Laufe des Prozesses eine kumulierte Masse von  $224\,\text{kg}$  aus dem heißen Tank. Um einen ausreichenden Sicherheitsabstand der eingesetzten Wassermasse von der benötigten Wassermasse zu halten, empfiehlt sich der Einsatz von  $6200\,\text{kg}$  Wasser. Das entspricht ohne Verdampfung und Verluste einem Massenanteil von  $21,7\,\text{wt \%}$ .

$$m_{H_2O,ges} = \frac{0,18 \cdot m_{Salz}}{1-0,18} \tag{6.5}$$

Abzüglich des verdampfenden Wassers sind am Ende des Prozesses insgesamt 28331 kg der Mischung aus den Tanks abzupumpen. Die Vorhersage des Volumens der entstehenden Mischung erfordert weitere Versuche, da Volumeneffekte bei der Vermischung zu erwarten sind. Eine grobe Abschätzung kann aber mittels Gleichung 6.6 vorgenommen werden.

$$\rho_{mix} = \frac{m_{Salz} + m_{H_2O}}{(m_{Salz}/\rho_{Salz}) + (m_{H_2O}/\rho_{H_2O})}$$
(6.6)

Bei einer Dichte des Salzes von  $\rho_{Salz} = 2150 \text{ kg m}^{-3}$  und einer Wasserdichte von  $\rho_{H_2O,60^{\circ}C} = 981,4 \text{ kg m}^{-3}$  ergibt sich eine Dichte der Mischung von  $\rho_{mix} = 1718,4 \text{ kg m}^{-3}$  und damit ein Gesamtvolumen von 16,5 m<sup>3</sup> am Ende des Prozesses.

#### 6.1.5. Anfahren der Einspritzung

Um den Prozess möglichst gefahrenfrei durchführen zu können, sollte das Anfahren der Einspritzung gesondert betrachtet werden. Durch das Rückschlagventil in der Zuleitung des Wassers wird ein Eindringen des Salzes in den Wasserkreislauf unterbunden. Beim Einsatz einer nicht zwangsfördernden Pumpe (z.B. einer Kreiselpumpe), kann diese gegen das geschlossene Ventil V2 förden welches vorsichtig immer weiter geöffnet wird, bis eine positive Druckdifferenz an dem Rückschlagventil anliegt und Wasser in das Salz gedrückt wird. Damit wird das Risiko minimiert, beim Anschalten der Wasserpumpe unkontrolliert große Mengen an Wasser durch mögliche Druckschwankungen in das Salz einzuspritzen. Mit dem so eingestellten Betriebszustand (kleiner Massenstrom an zugegebenem Wasser) können die kritischen Prozessgrößen beispielsweise der ausdampfende Wassermassenstrom im HT überprüft werden. Bei einer Zugabe von kleinen Wasserdampfdruck und damit ein Risiko zur Ausbildung von Dampfblasen bedingt. Gerade hier empfiehlt es sich einen möglichst hohen Druck im Solarfeld anliegen zu haben, um mögliche Dampfblasen so klein wie möglich zu halten und das Zusammenfallen dieser zu beschleunigen. Wird bei einer Starttemperatur von 185 °C mit einem Wassermassenstrom von  $0,019 \,\mathrm{kg \, s^{-1}}$  (0,5% des Salzmassenstroms) gearbeitet, ist hier eine Mischungstemperatur von 184,9 °C und damit ein maximaler Dampfdruck von 12,1 bar zu erwarten. Bei einem Förderdruck von 13,9 bar ist nach der Einspritzung des Wassers mit keiner Dampfblasenbildung zu rechnen.

#### 6.1.6. Instrumentierung

Am Eintritt des Solarfelds ist ein Drucksensor installiert, der bei geöffnetem Ventil V3 und bekanntem Druckverlust Daten zur Ermittlung des Drucks an Stelle 2 liefern kann. Damit kann der Einspritzdruck überwacht werden.

An der gesamten Anlage befinden sich Temperaturmessstellen, welche die Überwachung der Temperaturen zwischen Einspritzung und Entspannung im HT ermöglichen. Durch die Messung der Austrittstemperatur des Solarfeldes kann gegebenenfalls die Begleitheizung geregelt und damit die Kühlleistung des SF verringert werden. Zur Durchflussmessung zwischen CT und SF existieren zwei verschiedene Sensoren. Zum einen ein Vortex- und zum anderen ein Ultraschall-Laufzeitdifferenz-Durchflussmesser. Da bei der Laufzeitdifferenzmessung die Dichte des durchströmenden Mediums nicht bekannt sein muss um die Strömungsgeschwindigkeit zu ermitteln [1,15], eignet sich dieser Sensor zur Messung des Volumenstroms am Eintritt in das SF. In der Rohrleitung zwischen HT und CT besteht keine Möglichkeit zur Messung des Durchflusses, weswegen die Ventilstellung über das Konstanthalten des Füllstandes im CT geregelt wird.

Zusätzlich sollte der eingespritze Wassermassenstrom gemessen werden können um sicherzustellen, dass die gewünschte Gesamtmenge an Wasser zugegeben wurde und dass der gewünschte Wassermassenstrom in das Salz eingespritzt wird. Hier bietet sich eine Volumenstrommessung auf der Saugseite der Dosierpumpe an.

Da in der Anlage keine Möglichkeit zur Messung der Dichte besteht, kann der Wasseranteil im Salz nicht direkt bestimmt werden. Zusätzlich existiert nicht die Möglichkeit, die ausdampfende Gasmasse im HT zu bestimmen, weswegen die Zusammensetzung der Mischung auch über das Bilanzieren der eingesetzten Massen nicht möglich ist. Einen Ansatz zur Messung der Dichte des Mediums könnte die Differenz der Durchflussmesser bieten. Da die Durchflussmessung per Wirbelzähler auf pysikalischen Eigenschaften des gemessenen Mediums beruht, könnte hier möglicherweise eine Dichtemessung über die Differenz der Messwerte der beiden Durchflussmesser vorgenommen werden [15]. Ob die Abhängigkeit der Durchflussmesswerte des Wirbelzählers jedoch groß genug von der Dichte des durchströmenden Mediums ist, um diese mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können, bleibt in dieser Arbeit ungeklärt. Eine weitere Möglichkeit, die Änderung der Gemischzusammensetzung im Laufe der Einspritzung zu ermitteln, ist eine regelmäßige Probennahme und anschließende Dichtemessung. Wurden vorher Dichten der Mischung bei verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen in Laborversuchen bestimmt, kann der Wasseranteil überwacht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Gemischzusammensetzung ist das akkumulierte Volumen im CT. So kann über den Füllstand der Wasseranteil ermittelt und auch die abgedampfte Wassermasse bilanziert werden.
### 6.2. Risikoabschätzung

#### 6.2.1. Gefahren für Mensch und Umwelt

Die Gefahren für Menschen und Umwelt sind vornehmlich heiße Flüssigkeiten und heiße Oberflächen, Gefahren durch den Austritt der Salz/Wasser-Mischung und Gefahren durch, unter Druck stehende Komponenten. Da die Demonstrationsanlage im Normalbetrieb auch heiße Flüssigkeiten führt, sollte hier kein höheres Risiko durch Einspritzen von Wasser entstehen. Da die Salzmischung nicht gesundheits- oder umweltschädlich ist [Sicherheitsdatenblatt YA-RA], stellt die Zugabe von Wasser keine Erhöhung des Schädigungspotentials dar. Die größte Gefahr besteht durch explosives Ausdampfen des Wassers bei der Entspannung im HT. Hier kann es durch Aufschäumen zum Austritt der Salz/Wasser-Mischung kommen. Um die damit verbundenen Risiken zu minimieren, muss auf ausreichenden Füllstand im Tank geachtet werden, damit sich ein größerer Anteil des Wasserdampfes in die Salzmischung einlagern kann. Außerdem kann das Verdampfungsverhalten durch die anfängliche Zugabe kleinerer Wassermassenströme gefahrlos beobachtet und die zugegebene Menge an Wasser schrittweise auf den gewünschten Massenstrom erhöht werden (Kap. 6.1.5). Erst nach Abkühlen auf 60°C findet die Absaugung der Mischung statt, was die Gefährdung von Personen gering hält. Der Einsatz von persönlicher Schutzausrüstung bei dem Umgang mit der Wasser/Salz-Mischung reicht aus, um Verletzungen durch die Flüssigkeit und heiße Oberflächen auszuschließen.

#### 6.2.2. Gefahren für die Anlage

#### Feststoffe in bewegten Teilen

Ungewolltes Ausfrieren nach Abkühlen der Salz/Wasser Mischung ist ein Problem der Auslegung. Hier kann es durch zu wenig Wasser in der Mischung zu einer Kristallbildung kommen, welche vornehmlich an rauen Oberflächen, sowie in Ventilen oder Pumpen stattfindet. Festkörper in bewegten Teilen können diese beschädigen und unter Umständen dazu führen, dass ganze Komponenten ausgetauscht werden müssen. Um dieses Risiko zu minimieren, sollte ein Sicherheitsabstand des Wasseranteils in Abhängigkeit der Klarpunkttemperatur gewählt werden. Hier bleibt die Frage offen, wie eine zuverlässige Messung der Gemischzusammensetzung erreicht werden kann. Damit die Temperatur im Prozess hoch genug bleibt, kann die Begleitheizung nach Bedarf eingeschaltet und so der Wärmeverlust über das Solarfeld reguliert werden. Die bei Unterschreitung der Klarpunkttemperatur im Labor entstanden Kristalle fielen klein aus und konnten durch mechanische Beanspruchung (Schütteln) leicht zerbrochen werden. Selbst im Fall von Kristallbildung ist nicht mit soliden Pfropfen in der Anlage zu rechnen.

#### Korrosion

Durch die Zugabe von Wasser zur Salzmischung ist ein Anstieg der korrosiven Eigenschaften des Salzes zu erwarten [12]. Um hier das Risiko von Beschädigungen zu minimieren ist es sinnvoll die Kontaktzeit in der Anlage so gering wie möglich zu halten. Um das gewährleisten zu können, sollte die Mischung kontinuierlich abgekühlt und der Massenstrom an zugesetztem Wasser maximiert werden. Nach Zugabe der erforderlichen Menge Wasser müssen die Rohrleitungen und das Solarfeld zügig drainiert und die Mischung aus den Tanks abgesaugt werden. Da das SF, die Tanks sowie die im vorgeschlagen Prozess durchflossenen Anlagenkomponenten aus hoch legierten, temperatur- und salzfesten Stählen gefertigt sind, ist bei kurzen Kontaktzeiten und vergleichsweise niedrigen Temperaturen kein erhöhtes Korrosionsrisiko zu erwarten.

#### Water Hammer

Ein weiteres Risiko besteht in exzessiven Water Hammern. Hierbei handelt es sich um Druckstöße in inkompressiblen Medien, welche beispielsweise durch Richtungsänderungen, schlagartiges Öffnen oder Schließen von Absperrarmaturen, Gasbildung oder Zusammenfallen von Gasblasen entstehen [10]. Sollte nach der Einspritzung des Wassers eine erhebliche Dampfbildung entstehen, kann es zu massiven Schäden an der Anlage kommen. Durch Maximieren des Drucks im SF und bei der Einspritzung sowie zügiges Abkühlen der Mischung kann dieses Risiko minimiert werden.

# 7. Ausblick

## 7.1. Weiterführende Versuche

#### 7.1.1. Dichtemessungen

Um über die Dichte des Mischungssystems Rückschlüsse auf die Zusammensetzung beziehungsweise den Wasseranteil ziehen zu können, sollten Untersuchungen der Dichte bei variierender Zusammensetzung im betrachteten Temperaturfenster durchgeführt werden. Dazu muss die Masse der Probe, die Zusammensetzung, die Temperatur und das Volumen genau eingestellt beziehungsweise gemessen werden. Salzmassen und Zusammensetzung können auf gleiche Weise wie im experimentellen Teil erfolgt vorbereitet werden und in geeigneten Messzylindern verschlossen werden. Die Proben werden dann aufgeheizt und die Volumina abgelesen. Hierbei ist zu vermeiden, dass Wasser aus den Proben entweichen oder sogar abdampfen kann.

#### 7.1.2. Untersuchungen zur Validierung der Machbarkeit

In der vorliegenden Arbeit wurde eine mögliche Prozessführung in Bezug auf die Verdünnung einer Salzschmelze mit Wasser, anhand experimentell gewonnener Daten entwickelt. Versuche unter prozessähnlichen Bedingungen das Wasser direkt in eine Salzschmelze einzubringen wurden nicht durchgeführt. Gegenstand weiterer Untersuchung sollte der initiale Druckanstieg beim Zudosieren von Wasser, das Entspannungsverhalten der Mischung, sowie das Mischungsverhalten des Salz/Wasser Systems, sein.

Zur Bestimmung des Druckanstiegs beim Einspritzen des Wassers kann ein entsprechender Versuch in einem Druckzylinder mit Drucksensor, Einspritzvorrichtung, Rührer, Thermostat und Überdruckventil erfolgen. Nach Befüllen des Zylinders mit der Salzmischung, kann unter intensivem Rühren Wasser zu dem Salz zu dosiert werden. Mit Hilfe des Drucksensors kann der Druckanstieg im Autoklav gemessen werden. Durch fortschreitende Vermischung der beiden Medien, sollte der Druck im Autoklav danach wieder langsam fallen bis ein konstanter Wert erreicht wird. Die Enddrücke sollten mit den theoretischen Vorausberechnungen des erweiterten BET-Modells übereinstimmen. Eine gute Isolierung, die Beheizung der Wände des Druckgefäßes oder die Durchführung des gesamten Versuchs in einem Ofen, verhindert Kondensation an der Innenseite des Autoklavs. Andernfalls würde die verringerte Gasmenge den Druck im Gefäß stark beeinflussen.

Mit leichten Modifikationen ist dieselbe Apparatur zur Bestimmung des Entspannungsverhaltens einsetzbar. Hierzu wird ein definiertes Salz/Wasser-Verhältnis in das Druckgefäß gegeben und verschlossen aufgeheizt. Durch schlagartiges Öffnen eines Ablassventils, kann die Entspannung im HT simuliert werden und der Druck aus dem Autoklav entweichen. Durch Unterschreitung des Wasserdampfdrucks kommt es zur Bildung von aufsteigenden Gasblasen und Schaumbildung, welche gegebenenfalls über ein Schauglas beobachtet werden kann. Um die verdampfende Menge an Wasser ermitteln zu können, sollte das Ventil für einen definierten Zeitraum geöffnet und das abgelassene Gas kondensiert und gewogen werden. Damit kann auf die verbleibende Menge Wasser in der Mischung geschlossen werden und somit auf den Wasseranteil nach der Entspannung. Die Dimensionen des Druckgefäßes sollten so gewählt werden, dass die Durchführung im Ofen möglich ist und die verwendeten Salz- und Wassermassen zuverlässige Messwerte liefern. Als sinnvoll wird ein Gefäß mit einem Volumen von 1,5 L angenommen. Das maximal eingenommene Volumen des zugegebenen Wassers in Abhängigkeit des Massenanteils  $x_{H_2O}$ , der Temperatur T in K des herrschenden Drucks p in Pa und der eingesetzten Salzmasse  $m_{Salz}$ , kann mit Hilfe von Gleichung 7.1 berechnet werden.

$$V_{H_2O,g} = \frac{x_{H_2O} \cdot m_{Salz}}{1 - x_{H_2O}} \cdot \frac{R \cdot T}{M_{H_2O} \cdot p}$$
(7.1)

Wird eine Salzmasse von 1 kg bei 25 wt % Wasseranteil (0,3333 kg) eingesetzt und der Versuch bei Umgebungsdruck durchgeführt, kann das Gasvolumen im schlimmsten Fall (alles eingesetzte Wasser verdampft schlagartig)  $V_{H_2O,g} = 0.7 \text{ m}^3$  betragen.

Schematisch zeigt Abbildung 7.1 einen möglichen Versuchsaufbau, zur Durchführung des oben beschriebenen Experiments. Soll der Versuch auch bei höheren Temperaturen als 200 °C durchgeführt werden, muss die Möglichkeit des Einsatzes eines Magnetrührers überprüft und gegebenenfalls durch ein geeignetes Rührorgan ausgetauscht werden.



Abbildung 7.1.: Mögliche Versuchsanordnung zur Bestimmung des Mischungsverhaltens und möglicher Druckspitzen

Auch könnte ein Versuch im Technikumsmaßstab hilfreiche Informationen zu Machbarkeit und möglichen Komplikationen während des Prozesses liefern. Ein Loop, bestehend aus einem Salzspeichertank, einer Kühlstrecke, einem Blindflansch zur Zugabe des Wassers und zwei Ventilen, sowie einer Pumpe, ermöglicht prozessähnliche Randbedingungen. Schematisch zeigt Abbildung 7.2 einen möglichen Aufbau einer solchen Technikums-Teststrecke. Alle Komponenten müssen den erforderlichen Ansprüchen an Druck und Temperatur genügen, können aber in deutlich kleinerem Maßstab ausgeführt werden. Durch den Einsatz eines statischen Mischers kann auf den turbulenten Strömungszustand in den Rohren verzichtet werden, wodurch eine deutliche Reduktion der benötigten Strömungsgeschwindigkeit erreicht wird. An dieser Anlage können Daten zum Mischungszustand des Salz/Wasser-Systems innerhalb der Rohrleitungen ermittelt werden. Außerdem kann das Verhalten der Mischung bei Einspritzung von Wasser untersucht werden. Wird die abgekühlte Mischung unterhalb des Füllstandlevels in den Speichertank eingebracht, kann die Schaumbildung und Vermischung der Phasen beobachtet werden. Weiterhin kann die Frage geklärt werden, ob die leichtere, kältere und mit Wasser angereicherte Phase auf dem unvermischten Salz aufschwimmt oder ob es zu einer Durchmischung durch Konvektion und Gasbildung kommt.



Abbildung 7.2.: Vereinfachte Technikumsanlage zur Simulation des Prozesses

## 7.2. Weitere Anwendungsgebiete

Die Verdünnung von Salzschmelzen mit Wasser kann zu einer signifikanten Reduktion der Schmelztemperaturen führen. Damit vergrößert sich der Temperaturbereich, in dem flüssige Salze als Kühlmittel oder HTF eingesetzt werden können. Mögliche Anwendungen in Bezug auf solarthermische Anlagen könnten sein:

• Verdünnung des Salzes für den Nachtbetrieb:

Bei solarthermischen Anlagen werden zu Zeiten ohne solare Einstrahlung, die Anlagenkomponenten entweder durch elektrische Heizungen auf Temperatur gehalten, oder durch die gespeicherte thermische Energie in den Speichertanks. Zur Reduktion dieser Leerlauftemperatur könnte die Salz-Verdünnung eingesetzt werden, um die thermischen Verluste außerhalb der Betriebszeiten deutlich zu verringern.

• Anfahrbetrieb:

Beim Anfahren von solarthermischen Anlagen kann eine verdünnte Salzschmelze dazu eingesetzt werden, ohne zusätzliche Heizungen Anlagenkomponenten aufzuheizen. Dazu wird die Salz/Wasser-Mischung in der Anlage zirkuliert, bis die gewünschte Betriebstemperatur erreicht ist. Der Wassergehalt der Schmelze sinkt hierbei mit der Temperatur, sodass am Ende des Anfahrbetriebs die wasserfreie Form vorliegt.

#### • Direktdampferzeugung:

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Salzverdünnung könnte die Direktdampferzeugung sein. Dabei wird das Salz mit Wasser verdünnt, aufgeheizt und am Ende wieder entspannt. Als Folge wird Sattdampf bei hohen Temperaturen freigesetzt, welcher sich zur Weiterverwendung als Prozesswärme oder zur Erzeugung von Elektrizität eignen kann.

# 8. Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Entleerung eines solarthermischen Parabolrinnenkraftwerks am Beispiel der *High Performance Solar 2*-Anlage in Évora, Portugal, entwickelt. In dieser Demonstrationsanlage wird eine Nitratsalzschmelze gleichzeitig als Wärmeträgerfluid und Speichermedium eingesetzt. Für den Entleerungsprozess wurde eine Möglichkeit zur Senkung des Solidifikationspunktes der verwendeten Salzschmelze durch Verdünnung mit Wasser anhand von theoretischen Modellberechnungen und Laboruntersuchungen gefunden.

Mit Hilfe des erweiterten Brunauer-Emmet-Teller-Modells, das auf statistischer Betrachtung von Salz/Wasser Mischungssystemen beruht, wurden chemische Aktivitäten und darüber Dampfdrücke im System berechnet. Im Labor wurden Versuche zur Löslichkeit des betrachteten Salz/Wasser-Mischungssystems durchgeführt und Klarpunkte dieses Systems ermittelt. Mit den bestimmten Dampfdrücken und den ermittelten Klarpunkten wurden Rand- und Anfangsbedingungen für den Verdünnungsprozess erarbeitet.

Außerdem wurde eine Software zur Modellierung zeitlicher Verläufe der Prozessparameter entwickelt. So konnte der Einfluss unterschiedlicher Prozessführungen auf kritische Parameter untersucht und mögliche Risiken identifiziert werden. Zur Validierung des vorgeschlagenen Prozesses wurden Versuche vorgestellt, welche weiterführende Daten zum Vermischungs- und Entspannungsverhalten der Mischung liefern.

Die Versuche zeigten, dass schon kleine Mengen an Wasser in der Mischung den Schmelzpunkt signifikant reduzieren. In der untersuchten Salzmischung konnte mit einem Wasseranteil von 20 wt % der Solidifikationspunkt auf  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gesenkt werden.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen konnte die Machbarkeit des Verfahrens mit hoher Wahrscheinlichkeit bestätigt werden. Durch konservative Auslegung der Betriebszustände konnte zudem eine Grundlage für detailliertere Überlegungen zur Umsetzung des Verfahrens geschaffen werden. Durch die Senkung des Schmelzpunktes können Salzschmelzen in Zukunft in einem breiteren Temperaturfenster eingesetzt werden.

# Literaturverzeichnis

- TRÄNKLER, H.-R. (Hrsg.): Taschenbuch der Meßtechnik: Mit Schwerpunkt Sensortechnik. electronic; online. Version: 4. Aufl. Reprint 2015, [2015]. http://dx.doi.org/10. 1515/9783486790184
- [2] ALLY, M. R.: Liquidus Curves of NaNO 3 (aq) Calculated from the Modified Adsorption Isotherm Model for Aqueous Electrolytes. In: *Monatshefte für Chemical Monthly* 131 (2000), Nr. 4, S. 341–344
- [3] ALLY, M. R.; BRAUNSTEIN, J.: Statistical Mechanics of Multilayer Adsorption: Electrolyte and Water Activities in Concentrated Solutions. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 30 (1998), Nr. 1, S. 49–58
- [4] ANGELL, C. A.: A New Class of Molten Salt Mixtures the Hydrated Dipositive Ion as an Independent Cation Species. In: *Journal of the Electrochemical Society* 112 (1965), Nr. 12, S. 1224
- [5] ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie: für natur-und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge. John Wiley & Sons, 2019
- [6] BONK, A.; SAU, S.; URANGA, N.; HERNAIZ, M.; BAUER, T.: Advanced Heat Transfer Fluids for Direct Molten Salt Line-focusing CSP Plants. In: Progress in Energy and Combustion Science 67 (2018), S. 69–87
- [7] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: Journal of the American chemical society 60 (1938), Nr. 2, S. 309–319
- [8] CARROLL, S. ; CRAIG, L. ; WOLERY, T. J.: Deliquescence of NaCl–NaNO3, KNO3– NaNO3, and NaCl–KNO3 Salt Mixtures from 90 to 120° C. In: *Geochemical Transactions* 6 (2005), Nr. 2, S. 1–12
- CLEGG, J. M. Simon L. ; Simonson S. Simon L. ; Simonson: A BET model of the thermodynamics of aqueous multicomponent solutions at extreme concentration. In: J. Chem. Thermodynamics 33 (2001), S. 1457-1472. http://dx.doi.org/10.1006/jcht. 2001.0869. - DOI 10.1006/jcht.2001.0869

- [10] FRANKE, W.; PLATZER, B.: Rohrleitungen: Grundlagen Planung Montage. electronic; online. Version: 2., überarbeitete Auflage, 2020. http://dx.doi.org/10.3139/9783446465138 DE-Hanser: 10.3139/9783446465138
- [11] GOMEZ, J. C. ; CALVET, N. ; STARACE, A. K. ; GLATZMAIER, G. C.: Ca(NO3)2—NaNO3—KNO3 Molten Salt Mixtures for Direct Thermal Energy Storage Systems in Parabolic Trough Plants. In: *Journal of solar energy engineering* 135 (2013), Nr. 2
- [12] GROSU, Y.; BONDARCHUK, O.; FAIK, A.: The Effect of Humidity, Impurities and Initial State on the Corrosion of Carbon and Stainless Steels in Molten HitecXL Salt for CSP Application. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 174 (2018), S. 34–41
- [13] GUNASEKARA, S. N. ; MARTIN, V. ; CHIU, J. N.: Phase Equilibrium in the Design of Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: State-of-the-art. In: *Renewable* and Sustainable Energy Reviews 73 (2017), S. 558–581
- [14] HEILMANN, P. : Evaluation, Neuentwicklung und Optimierung des Eigenschaftsprofils von Salzschmelzen für die Verwendung als Wärmeträgerfluide, Universität Wuppertal, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Thesis, 2018
- [15] HOFFMANN, J. : Taschenbuch der Messtechnik. electronic; online. Version: 7., aktualisierte Auflage, 2015. http://dx.doi.org/10.3139/9783446445116 DE-Hanser: 10.3139/9783446445116
- [16] KALTSCHMITT, M. ; STREICHER, W. ; WIESE, A. : Erneuerbare Energien. Springer, 2006
- [17] KALTSCHMITT, M.; STREICHER, W.; WIESE, A.: Erneuerbare Energien: Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte. Berlin, Germany: Springer-Verlag GmbH, 2020. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-61190-6. http://dx.doi.org/10. 1007/978-3-662-61190-6. – ISBN 3662611902; 9783662611906
- [18] KRISTIANSEN, E. : Molten Salt Hydrates for Heat Storage Applications, Trondheim University, thesis, 1994
- [19] KRÜGER, D. ; BENITEZ, D. ; DR.-ING. BUCK, R. ; DR.-ING. DERSCH, J. ; DR.-ING. DIBOWSKI, H.-G. ; EICKHOFF, M. ; HENNECKE, K. ; DR.-ING. HIRSCH, T. : Solarthermische Kraftwerke Wärme, Strom und Brennstoffe aus konzentrierter Sonnenenergie / Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt. Version: 2021. https://www.dlr.de/content/de/downloads/publikationen/broschueren/2020/studie-solarthermische-kraftwerke.pdf\_blob=publicationFile&v=8. Report
- [20] LOVERA-COPA, J. A.; USHAK, S.; REINAGA, N.; VILLALOBOS, I.; MARTÍNEZ, F. R.: Design of Phase Change Materials Based on Salt Hydrates for Thermal Energy Storage

in a Range of 4–40° C. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 139 (2020), Nr. 6, S. 3701–3710

- [21] MEHOS, M.; PRICE, H.; CABLE, R.; KEARNEY, D.; KELLY, B.; KOLB, G.; MORSE,
  F. : Concentrating Solar Power Best Practices Study / National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). 2020. – Forschungsbericht
- [22] MERSMANN, A.; KIND, M.; STICHLMAIR, J.: Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden. 2., wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage. Berlin : Springer, 2005 (Chemische Technik/Verfahrenstechnik). – ISBN 3540280529; 9783540280521
- [23] MORTIMER, C. E.; MÜLLER, U.: Chemie: das Basiswissen der Chemie. 13. vollständig überarbeitete Auflage. Stuttgart : Thieme, 2020. – ISBN 3132422746; 9783132422742
- [24] NREL: NREL Transforming ENERGY Concentrating Solar Power Projects. https://www.solarpaces.org/csp-technologies/csp-projects-around-the-world/, 2021.
   Abgerufen: 13.07.2021
- [25] NREL: NREL Transforming ENERGY Concentrating Solar Power Projects. https: //solarpaces.nrel.gov/by-technology/parabolic-trough, 2021. – Abgerufen: 23.06.2021
- [26] PETER, G. ; PASCAL, H. ; CHRISTIAN, M.-E. ; PETER, M. ; MATTHIAS, U. : Solar Thermal Power Plant and Method for Operating a Solar Thermal Power Plant. https://patentimages.storage.googleapis.com/46/d8/11/ f7bc55386e867a/US9765759.pdf
- [27] PHILIBERT, C. : Technology Roadmap: Concentrating Solar Power. OECD/IEA, 2010
- [28] RIEDEL, E.; MEYER, H.-J.: Allgemeine und Anorganische Chemie. Berlin, Boston : De Gruyter, 2018 (De Gruyter Studium). http://dx.doi.org/10.1515/9783110583953. http://dx.doi.org/10.1515/9783110583953. - ISBN 3110584190; 9783110584196; 9783110583953; 311058395X
- [29] STOKES, R. H.; ROBINSON, R. A.: Ionic Hydration and Activity in Electrolyte Solutions. In: Journal of the American Chemical Society 70 (1948), Nr. 5, S. 1870–1878
- [30] WEINSTEIN, L. A.; LOOMIS, J.; BHATIA, B.; BIERMAN, D. M.; WANG, E. N.; CHEN,
   G. J. C. R.: Concentrating solar power. 115 (2015), Nr. 23, S. 12797–12838. ISSN 0009–2665
- [31] WISNIAK, J. : Historical Development of the Vapor Pressure Equation from Dalton to Antoine. In: Journal of phase equilibria 22 (2001), Nr. 6, S. 622
- [32] WOLF, K. : Stabilität von neuen Nitratsalzmischungen für den Einsatz in Slarkraftwerken. 2020

- [33] WORLDBANK: Concentrating Solar Power: Clean Power on Demand. (2020)
- [34] ZENG, D.; VOIGT, W.: Phase Diagram Calculation of Molten Salt Hydrates Using the Modified BET Equation. In: Calphad 27 (2003), Nr. 3, S. 243–251
- [35] ÜBLER, M. ; GRÖPPEL, P. ; HEILMANN, P. : Wärmetransfermedium, Verwendung dazu und Verfahren zum Betreiben einer solarthermischen Kraftwerksanlage. https://patentimages.storage.googleapis.com/6d/ea/49/6b742a33bffb56/ DE102010041460A1.pdf

# A. Anhang

## A.1. Vorhandene Komponenten



Abbildung A.1.: Zeichnung des HT





Abbildung A.2.: Zeichnung des DT



Abbildung A.3.: Zeichnung der HP

## A.2. Modell



Abbildung A.4.: Bildschirmausschnitt der graphischen Umsetzung des Modells sowie Visualisierung der zeitlichen Prozessparameterverläufe

Listing A.1: Zentraler Codeausschnitt zur Simulation zeitlicher Verläufe von Prozessparametern

```
# Definition der Anfangsbedingungen
# HT
## Ist
m_S_Ist_HT = V_HT*rho_S
                                                           \#kg
m S Ini HT = m S Ist HT
                                                           \#kg
m\_H\_Ist\_HT = 0
                                                           \#kg
T\_G\_Ist\_HT~=~200
                                                           #C
## Aus
x_H_Aus_HT = 0
                                                           #[--]
m H Ab HT = 0
                                                           \#kg
m_S_Aus_HT = m_punkt_S*dt
                                                           \#kg
m_H_{Aus_HT} = 0
                                                           \#kg
def steps (sim_zeit=20, dt=5):
                                    # Berechnung der Iterationsschritte bei
    return int(sim_zeit*3600/dt) # sim_zeit in h und Schrittweite dt in s
for i in range(steps(15)): #Iterationsschleife ueber simulierten Zeitraum (15h)
    # HT
    ## Ein
    m\_S\_Ein\_HT = m\_S\_Aus\_SF
                                             # Salzmasse Ein
    m\_H\_Ein\_HT = m\_H\_Aus\_SF
                                             \# Wassermasse Ein
    m\_G\_Ein\_HT = m\_S\_Ein\_HT + m\_H\_Ein\_HT \# Gesamtmasse Ein
    x_H_Ein_HT = m_H_Ein_HT/(m_G_Ein_HT) \# Massenanteil Wasser Ein_HT
    T\_G\_Ein\_HT = T\_G\_Aus\_SF
                                             # Temperatur Ges. Massenstrom Ein
    Cp\_Ein\_HT = Cp\_Aus\_SF
                                             \# Waermekapazitaet Ein
    ## Ab
    #worst case: gesamte freie Menge Wasser (BET) dampft ab
    m_H_{Ab_HT} = Verdampfen(x_H_{Ein_HT}, T_G_{Ist_HT}, (m_G_{Ein_HT}))
    ## Ist
    m_S_Ist_HT += m_S_Ein_HT - m_S_Aus_HT
    m_H_{st_HT} += m_H_{m_HT} - m_H_{st_HT} - m_H_{st_HT} - m_H_{st_HT}
    m_G_{st_HT} += m_S_{st_HT} + m_H_{st_HT}
    x_H_Ist_HT = m_H_Ist_HT/m_G_Ist_HT
    Cp_Ist_HT = Cp_S * (1-x_H_Ist_HT) + Cp_H * x_H_Ist_HT
    T_G_{Ist_HT} = (Cp_{Ist_HT} * (m_G_{Ist_HT}) * T_G_{Ist_HT})
                 + Cp_Ein_HT (m_G_Ein_HT) T_G_Ein_HT
                 /(Cp_Ist_HT*(m_G_Ist_HT)+Cp_Ein_HT*(m_G_Ein_HT))
    T_G_{st_HT} = (m_H_{b_HT*H_v}(T_G_{st_HT}))
                 /((m_G_Ist_HT)*Cp_Ist_HT)
    ## Aus
    x\_H\_Aus\_HT = x\_H\_Ist\_HT
    m_S_Aus_HT = (m_G_Ein_HT - m_H_Ab_HT) * (1-x_H_Aus_HT)
    m_H_{Aus_HT} = (m_G_{Ein_HT} - m_H_{Ab_HT}) * x_H_{Aus_HT}
    Cp\_Aus\_HT = Cp\_Ist\_HT
    T_G_Aus_HT = T_G_Ist_HT
```