Diese Arbeit wurde vorgelegt am
DLR - Institut für Solarforschung, Lehrstuhl für Solartechnik

Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften von Salzhydraten für thermische Speicheranwendungen

Investigation of thermophysical properties of salt hydrates for thermal energy storage applications

---

Masterarbeit

vorgelegt von
Elias Mohamed Amani
309196

Erstprüfer: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Robert Pitz-Paal
Zweitprüfer: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Bernhard Hoffschmidt

Betreuende wiss. Mitarbeiterin: M.Sc. Nithaarshini Sritharen
Betreuender wiss. Mitarbeiter: M.Sc. Niklas Carl Dicke

Aachen, 07.05.2026

Kurzfassung

Thermische Energiespeicher können einen wichtigen Beitrag zur zeitlichen Entkopplung von Energieangebot und Wärmebedarf leisten. Salzschmelzen sind hierfür etablierte Speichermedien, weisen jedoch häufig hohe Schmelztemperaturen auf, wodurch der flüssige Betriebsbereich eingeschränkt wird. Salz-Wasser-Systeme können eine Möglichkeit darstellen, die untere Temperaturgrenze des flüssigen Betriebsbereichs zu senken und zusätzlich thermochemische Speichermechanismen nutzbar zu machen. Gleichzeitig entstehen durch die Beimischung von Wasser neue Herausforderungen, insbesondere erhöhte Dampfdrücke, Korrosionsrisiken sowie Unsicherheiten bezüglich thermischer und zyklischer Stabilität.
In dieser Arbeit wurden ausgewählte Salz-Wasser-Systeme hinsichtlich ihrer Eignung als thermische Speichermedien bewertet. Dazu wurde zunächst ein Anforderungsprofil erstellt und eine Nutzwertanalyse für verschiedene Nitratsalze durchgeführt. Bewertet wurden Wärmespeicherpotenzial, Dampfdruck, Korrosionsneigung, Dichte, Kosten, thermische und zyklische Stabilität, Wärmeübertragung sowie Technologiereifegrad. Anschließend wurden experimentelle Untersuchungen zu den Dampfdrücken von Calcium- und Natriumnitrat-Wasser-Systemen bei unterschiedlichen Wassermassenanteilen durchgeführt. Außerdem wurde das Korrosionsverhalten einer *Solar Salt*-Wasser-Mischung gegenüber den austenitischen Stählen 304L und 316L untersucht.
Die Nutzwertanalyse zeigt, dass Calciumnitrat unter den betrachteten Salzhydraten die günstigste Kombination der Bewertungskriterien aufweist. Unter den untersuchten Salzlösungen erhält Natriumnitrat die höchste Gesamtbewertung. Die Berechnungen des Wärmespeicherpotenzials zeigen, dass Salzhydrate im betrachteten Temperaturbereich in der Regel höhere nutzbare Speichermengen erreichen können als die untersuchten Salzlösungen. Die Dampfdruckmessungen zeigen für Calciumnitrat-Wasser-Systeme geringere Dampfdrücke als für Natriumnitrat-Wasser-Systeme bei vergleichbaren Randbedingungen. Die für die eutektische Mischung beider Salze gemessenen Dampfdrücke lagen zwischen diesen Werten. Gleichzeitig wurden Abweichungen zwischen Messdaten und Modellwerten festgestellt, die die Unsicherheiten verfügbarer Modellparameter für hochkonzentrierte Salz-Wasser-Systeme verdeutlichen. Die Korrosionsuntersuchungen ergaben unter den gewählten Versuchsbedingungen geringe Korrosionsraten der untersuchten austenitischen Stähle.
Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass Salz-Wasser-Systeme ein vielversprechendes Potenzial als thermische Speichermedien besitzen. Für eine technische Umsetzung sind jedoch weitere Untersuchungen zu Dampfdruckverhalten, Korrosionsbeständigkeit, zyklischer Stabilität, Wärmekapazitäten und Wassermanagement erforderlich.

Abstract

Thermal energy storage can make an important contribution to the temporal decoupling of energy supply and heat demand. Molten salts are established storage media for this purpose, but often have high melting temperatures, which limits the liquid operating range. Salt-water systems can be a way of lowering the lower temperature limit of the liquid operating range and additionally utilising thermochemical storage mechanisms. At the same time, the addition of water creates new challenges, in particular increased vapour pressures, corrosion risks and uncertainties regarding thermal and cyclical stability.

In this work, selected salt-water systems were evaluated with regard to their suitability as thermal storage media. To this end, a requirements profile was first drawn up and a utility value analysis carried out for various nitrate salts. Heat storage potential, vapour pressure, corrosion tendency, density, costs, thermal and cyclical stability, heat transfer and technology maturity were evaluated. Experimental investigations were then carried out on the vapour pressures of calcium and sodium nitrate-water systems with different water mass fractions. In addition, the corrosion behaviour of a *Solar Salt*-water mixture was investigated in comparison to the austenitic steels 304L and 316L.

The utility value analysis shows that calcium nitrate has the most favourable combination of evaluation criteria among the salt hydrates considered. Among the salt solutions analysed, sodium nitrate received the highest overall rating. The calculations of the heat storage potential show that salt hydrates can generally achieve higher usable storage quantities in the temperature range considered than the salt solutions analysed. The vapour pressure measurements show lower vapour pressures for calcium nitrate-water systems than for sodium nitrate-water systems under comparable boundary conditions. The vapour pressures measured for the eutectic mixture of both salts were between these values. At the same time, deviations between measured data and model values were found, which illustrate the uncertainties of available model parameters for highly concentrated salt-water systems. The corrosion tests revealed low corrosion rates of the austenitic steels analysed under the selected test conditions. Overall, the results show that salt-water systems have promising potential as thermal storage media. However, further investigations into vapour pressure behaviour, corrosion resistance, cyclic stability, heat capacities and water management are required for technical implementation.

Erklärung zur Nutzung generativer KI

Im Rahmen der Erstellung dieser Masterarbeit wurde generative KI unterstützend eingesetzt. Die Nutzung ist in Tabelle 1 dokumentiert. Reine Rechtschreib-, Grammatik- und Stilkorrekturen werden gemäß den Richtlinien der Fakultät nicht gesondert ausgewiesen. Alle fachlichen Inhalte, Berechnungen, Quellenangaben, Ergebnisse und Schlussfolgerungen wurden eigenständig geprüft und verantwortet.

KI-Tool	**Zweck der Nutzung**	**Betroffene Inhalte/Kapitel**
ChatGPT	Unterstützung bei der Erstellung und Überarbeitung von Python-Code für BET-Modell und Messdatenauswertung	Nutzwertanalyse und Auswertung der Dampfdruckmessungen
ChatGPT	Unterstützung bei der Erstellung und Anpassung von LaTeX-Code für die Formatierung von Tabellen, Gleichungen und Diagrammen	Tabellen und Diagramme im theoretischen und experimentellen Teil
ChatGPT	Unterstützung bei der Strukturierung einzelner Abschnitte und bei Formulierungsvorschlägen	Kurzfassung, Einleitung, Fehlerabschätzung Dampfdruckmessungen und Fazit
ChatGPT	Unterstützung bei der Literaturrecherche durch Vorschläge zu Suchbegriffen, relevanten Themenfeldern und möglichen Quellen; alle verwendeten Quellen wurden eigenständig geprüft und im Literaturverzeichnis nachgewiesen	Grundlagenkapitel, Nutzwertanalyse und Methodik

Tabelle 1.: Dokumentation der Nutzung generativer KI

Sperrvermerk

Die vorliegende Masterarbeit mit dem Titel:

Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften von Salzhydraten für thermische Speicheranwendungen

beinhaltet interne und vertrauliche Informationen des Unternehmens:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.

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

Inhaltsverzeichnis

Kurzdarstellung **III**

Nomenklatur **IX**

1. Einleitung **1**
1.1. Problemstellung 2
1.2. Ziel der Arbeit 2

2. Salz-Wasser-Systeme als thermische Energiespeicher **4**
2.1. Grundlagen thermischer Energiespeicher 4
2.1.1. Sensible Wärmespeicher 4
2.1.2. Latentwärmespeicher 5
2.1.3. Thermochemische Speicher 6
2.2. Salze in thermischen Speicheranwendungen 6
2.3. Salz-Wasser-Systeme 7
2.3.1. Wässrige Salzlösungen 7
2.3.2. Salzhydrate 9
2.3.3. Wasseraktivität und Dampfdrücke 9
2.3.4. Unterkühlung von Salzhydraten 11
2.3.5. Metastabile Zone von Salzlösungen 11

3. Auswahl und Bewertung geeigneter Salz-Wasser-Systeme **14**
3.1. Anforderungsprofil für Wärmespeichermedien 14
3.2. Gewichtung der Bewertungskriterien 16
3.3. Übersicht potenzieller Salzklassen für thermische Energiespeicher . . . 17
3.4. Nutzwertanalyse zur Auswahl geeigneter Nitratsalze 20
3.4.1. Methodik der Nutzwertanalyse 20
3.4.2. Ergebnisse der Nutzwertanalyse 21

4. Dampfdruckmessungen von Salz-Wasser-Systemen **48**
4.1. Auswahl der zu untersuchenden Salz-Wasser-Systeme 48
4.2. Versuchsaufbau und Methodik der Dampfdruckmessungen 52
4.2.1. Versuchsaufbau 52
4.2.2. Referenzmessung mit H_2O 55
4.2.3. Messmethodik 56
4.2.4. Herstellung der Proben 57
4.3. Ergebnisse der Dampfdruckmessungen 62

4.4. Fehlerabschätzung der Dampfdruckmessungen 70

5. Korrosionsuntersuchung von Salz-Wasser-Systemen 73
5.1. Versuchsbeschreibung und -methodik 73
5.2. Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen 75

6. Fazit 77
6.1. Ausblick 78

Literaturverzeichnis 81

A. Kalibrierung der Thermoelemente 93

B. Ergänzende Auswertungsdiagramme der Dampfdruckmessungen 94

Nomenklatur

Abkürzungsverzeichnis

BET-Modell	Brunauer–Emmett–Teller-Modell
CSP	Concentrated Solar Power (dt.: konzentrierende Solarthermie)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
HTF	Heat Transfer Fluid (dt.: Wärmeträgerfluid)
MSZW	Metastable Zone Width (dt.: Breite der metastabilen Zone)
NFPA	National Fire Protection Association
NPT	National Pipe Thread
PCM	Phase Change Material (dt.: Phasenwechselmaterial)
PN	Pressure Nominal (dt.: Nenndruck)
PT	Pressure Transmitter (dt.: Drucksensor)
PTFE	Polytetrafluorethylen
TE	Thermoelement
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Madelung-Konstante	[–]
A_0	anfängliche Probenoberfläche	[cm^2]
a_i	Steigung der linearen Kalibrierfunktion des Thermoelements i	[–]
a_w	Wasseraktivität	[–]
$a_{1,i}$	BET-Parameter des Salzes i zur Berechnung von r_i	[–]
$a_{2,i}$	BET-Parameter des Salzes i zur Berechnung von ε_i	[$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$]
b_i	Achsenabschnitt der linearen Kalibrierfunktion des Thermoelements i	[°C]
$b_{1,i}$	BET-Parameter des Salzes i zur Berechnung von r_i	[–]
$b_{2,i}$	BET-Parameter des Salzes i zur Berechnung von ε_i	[$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$]
c_i	BET-Parameter zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts des Salzes i	[–]
c_p	spezifische Wärmekapazität	[$\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$]
$\bar{c}_p$	mittlere spezifische Wärmekapazität	[$\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$]
CR	Korrosionsrate	[$\mu\mathrm{m\,a^{-1}}$]
d	Ionenabstand im Kristallgitter	[m]
e	Elementarladung	[C]
E_P	Coulombsche Energie	[J]
h_{cr}	massenspezifische Kristallisationsenthalpie	[$\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$]
h_{fus}	massenspezifische Schmelzenthalpie	[$\mathrm{kJ\,kg^{-1}}$]
m	Masse	[kg]
m_0	Anfangsmasse der Korrosionsprobe vor der Auslagerung	[g]
m_{ges}	Gesamtmasse des Salz-Wasser-Systems	[kg]
m_s	Salzmasse	[kg]
$m_{s,\mathrm{gelöst}}$	gelöste Salzmasse	[kg]
m_w	Wassermasse	[kg]
Δm	Massenverlust nach dem Descaling	[mg]
Δm_0	absoluter Massenverlust der Korrosionsprobe	[g]
Δm_A	oberflächenbezogener Massenverlust der Korrosionsprobe	[$\mathrm{g\,cm^{-2}}$]
M	molare Masse	[$\mathrm{g\,mol^{-1}}$]
n	Stoffmenge	[mol]

Symbol	**Bezeichnung**	**Einheit**
N_A	Avogadro-Konstante	$[\mathrm{mol}^{-1}]$
p	Druck	[bar]
$p_{w,\mathrm{mess}}$	gemessener Wasserdampfdruck	[bar]
$p_{w,\mathrm{sat}}$	Sättigungsdampfdruck von Wasser	[bar]
Q	Wärmemenge	[kJ]
q	massenspezifische Wärmemenge	$[\mathrm{kJ\,kg}^{-1}]$
q''	flächenbezogene Wärmestromdichte	$[\mathrm{W\,m}^{-2}]$
q_{chem}	thermochemische Wärmemenge	$[\mathrm{kJ\,kg}^{-1}]$
q_{cr}	Kristallisationswärme	$[\mathrm{kJ\,kg}^{-1}]$
q_{ges}	gesamte gespeicherte Wärmemenge	$[\mathrm{kJ\,kg}^{-1}]$
q_{hyd}	Hydratationswärme	$[\mathrm{kJ\,kg}^{-1}]$
q_{lat}	latente Wärmemenge	$[\mathrm{kJ\,kg}^{-1}]$
q_{sen}	sensible Wärmemenge	$[\mathrm{kJ\,kg}^{-1}]$
R	universelle Gaskonstante	$[\mathrm{J\,mol}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}]$
R^2	Bestimmtheitsmaß der linearen Regression	[–]
r_i	BET-Parameter zur Monolagenkapazität des Salzes i	[–]
t	Zeit	[h]
T	Temperatur	[°C] bzw. [K]
T_a	Anfangstemperatur	[°C]
T_e	Endtemperatur	[°C]
T_f	Erstarrungstemperatur	[°C]
T_{hyd}	Dehydratationstemperatur	[°C]
$T_{i,\mathrm{kal}}$	kalibrierte Temperatur des Thermoelements i	[°C]
$T_{i,\mathrm{mess}}$	gemessene Temperatur des Thermoelements i	[°C]
T_m	Schmelztemperatur	[°C]
T_0	untere Betriebstemperatur	[°C]
T_r	Reaktionstemperatur	[°C]
T_{soll}	Solltemperatur bei der Kalibrierung	[°C]
T_{WT}	Temperatur am Wärmeübertrager	[°C]
T_z	Zersetzungstemperatur	[°C]
V	Volumen	[mL]
w	Massenanteil	[–]
w_s	Massenanteil Salz	[–]
$w_{s,\mathrm{cr}}$	auskristallisierender Salzmassenanteil	[–]
$w_{s,\mathrm{sat}}$	Salzmassenanteil der gesättigten Lösung	[–]
w_w	Massenanteil Wasser	[–]
x	Ortskoordinate	[m]
x_w	Stoffmengenanteil Wasser	[–]
z_+	Ladungszahl des Kations	[–]
z_-	Ladungszahl des Anions	[–]
δ	Dicke der kristallinen Salzschicht	[m]

Symbol	**Bezeichnung**	**Einheit**
δ_0	anfängliche Probenstärke	[mm]
ΔH_L	Gitterenthalpie	[kJ mol^{-1}]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
$\Delta H_\mathrm{R}^\circ$	Standardreaktionsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
$\Delta H_{\mathrm{f},i}^\circ$	Standardbildungsenthalpie der Komponente i	[kJ mol^{-1}]
Δh_R	massenspezifische Reaktionsenthalpie	[kJ kg^{-1}]
ΔT_s	Unterkühlungsgrad	[K]
ΔT_MSZW	Breite der metastabilen Zone	[K]
ε_0	elektrische Feldkonstante	[F m^{-1}]
ε_i	BET-Energieterm des Salzes i	[kJ mol^{-1}]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W m^{-1} K^{-1}]
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Produkte	[−]
ν_j	stöchiometrischer Koeffizient der Edukte	[−]
ρ	Dichte	[kg m^{-3}]

Abbildungsverzeichnis

1.1. Anteil erneuerbarer Energien am Endenergieverbrauch für Wärme und Kälte in Deutschland 1

2.1. Vereinfachte Einordnung thermischer Energiespeicher 5
2.2. Qualitative Darstellung der Wärmespeichermechanismen von Salzhydraten und Salzlösungen 7
2.3. Sättigungsdampfdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur berechnet mit der Antoine-Gleichung 10
2.4. Schematische Darstellung der MSZW in einem Solut–Solvent-System . 12
2.5. Mehrphasiger Zustand einer Salzlösung in einem Salzspeichertank in Évora 13

3.1. Gewichtung der Bewertungskriterien inklusive Unterkategorien 17
3.2. Schematische Einordnung verschiedener Salzgruppen nach Schmelztemperatur und -enthalpie 18
3.3. Solubilitätskurven von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Natriumnitrit 23
3.4. Temperaturabhängige Dampfdrücke der untersuchten Salzhydrate . . . 35
3.5. Temperaturabhängige Dampfdrücke der untersuchten Salzlösungen . . 36
3.6. NFPA Hazard Diamond zur Beurteilung der Gefahrenpotenziale von Stoffen 42
3.7. Gestapeltes Balkendiagramm der gewichteten Gesamtbewertung und ihrer Beiträge je Kategorie 47

4.1. Simuliertes Phasendiagramm des binären $Ca(NO_3)_2-H_2O$-Systems . . 49
4.2. Simuliertes Phasendiagramm des binären $NaNO_3-H_2O$-Systems . . . 50
4.3. Simuliertes Phasendiagramm des binären $Ca(NO_3)_2-NaNO_3$-Systems 51
4.4. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Dampfdruckmessungen 53
4.5. Versuchsaufbau zur Dampfdruckmessung außerhalb des Ofens 53
4.6. Versuchsaufbau zur Dampfdruckmessung innerhalb des Ofens 54
4.7. Referenzmessung des Dampfdrucks von H_2O 55
4.8. Relative Abweichung des gemessenen Wasserdampfdrucks von der Literaturkorrelation nach Antoine in Abhängigkeit vom gemessenen Dampfdruck 56
4.9. Dekompositionspfade von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ 58
4.10. Übersicht der drei verwendeten Stadien des Trocknungsprozesses von Calciumnitrat-Tetrahydrat 60

4.11. Hergestelltes Eutektikum von $Ca(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ im Massenverhältnis von $45,3 : 54,7$ 61
4.12. Beim Ausbau festgestelltes Kriechen von Natriumnitrat nach Messung der NN3-Probe 63
4.13. Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für das System $Ca(NO_3)_2$–H_2O 64
4.14. Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für das $NaNO_3$–H_2O-System 65
4.15. Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für das $Ca(NO_3)_2$–$NaNO_3$–H_2O-System 66
4.16. Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Temperatur für alle untersuchten Proben. Farben kennzeichnen das Salzsystem, Markersymbole den Wassermassenanteil 67
4.17. Thermische Degradationserscheinungen des zur Dichtung verwendeten PTFE-Bands nach der erweiterten Messung der NN1'-Probe 68
4.18. Dampfdruck und Wasseraktivität der NN1-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. 69

5.1. Temperaturprofil der Auslagerung in flüssigem *Solar Salt*. Gemessen wurde die Bodentemperatur des Tanks 73
5.2. Vergleich der Korrosionsraten von 304L und 316L 76

Tabellenverzeichnis

1. Dokumentation der Nutzung generativer KI V

2.1. Antoine-Koeffizienten von Wasser für den Temperaturbereich von 0,01 °C bis 373,98 °C 10

3.1. Übersicht der Zusammensetzungen und Betriebsbereiche von häufig als Wärmetransfer- und Speichermedien eingesetzten Salzmischungen . 19
3.2. Bewertungsschema der Nutzwertanalyse 21
3.3. Übersicht der Salz-Wasser-Systeme und ihrer Massenverhältnisse . . . 21
3.4. Thermophysikalische Eigenschaften der untersuchten Salzhydrate und wasserfreien Salze 24
3.5. Vereinfachte Dekompositionspfade für die Hydrate von Calcium-, Lithium- und Magnesiumnitrat 26
3.6. Aufteilung des gravimetrischen Wärmespeicherpotenzials der betrachteten Salzhydrate in sensible (q_{sen}), latente (q_{lat}) und thermochemische Anteile (q_{chem}) für einen theoretischen sowie einen praktisch nutzbaren Betriebsfall 28
3.7. Aufteilung des gravimetrischen Wärmespeicherpotenzials der betrachteten Salzlösungen in sensible (q_{sen}), latente (q_{lat}) und thermochemische Anteile (q_{cr}) für einen theoretischen sowie einen praktisch nutzbaren Betriebsfall 28
3.8. Verträglichkeitsmatrix von Werkstoffgruppen mit Nitratsalz-Systemen (mit/ohne Wasser) 31
3.9. BET-Parameter für ausgewählte binäre Salz–Wasser-Systeme 33
3.10. Fitparameter der Wasseraktivität $\ln a_w = A + B/T$ für Salz-Wasser-Systeme 34
3.11. Dichte der untersuchten Salze, Salzhydrate und Salzlösungen 38
3.12. Preisübersicht der betrachteten Salze auf Basis von Literatur- und Marktdaten 39
3.13. Unterkühlungsgrade (ΔT_{s}) für Hydrate, metastabile Zonenbreiten (ΔT_{MSZW}) für wässrige Salzlösungen sowie Anmerkungen zur thermischen und zyklischen Stabilität 41
3.14. NFPA-Gefahrenbewertungen der betrachteten Salze 43
3.15. Wärmeleitfähigkeiten der betrachteten kristallinen Salzphasen 44
3.16. Gesamtergebnis der Nutzwertanalyse der betrachteten Salze anhand gewichteter Bewertungskriterien 46

4.1. Thermophysikalische Eigenschaften des Eutektikums von $Ca(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ 51
4.2. Übersicht der untersuchten Proben 59
4.3. Abschätzung der minimalen und maximalen Wassergehalte unter Berücksichtigung eines Totvolumens von $3{,}2\,cm^3$ 71

5.1. Kategorisierung und typische chemische Zusammensetzung der untersuchten austenitischen Stähle nach BS EN 10088-2 74
5.2. Zusammensetzung und Temperatur der verwendeten Descaling-Lösungen nach ISO 8407:2025-08 74
5.3. Probeneigenschaften sowie Massenverluste und berechnete Korrosionsraten der untersuchten Werkstoffe 75

A.1. Kalibrierung der Thermoelemente 93
A.2. Parameter der linearen Kalibrierung $T_{i,\mathrm{kal}} = a_i T_{i,\mathrm{mess}} + b_i$ der Thermoelemente sowie zugehöriges Bestimmtheitsmaß 93

1. Einleitung

Die fortschreitende Klimakrise und die daraus resultierende Energiewende führen zu einer grundlegenden Transformation der Energieversorgung. Der Anteil erneuerbarer Energien an der Strom- und Wärmeproduktion ist in den vergangenen Jahrzehnten deutlich gestiegen. Gleichzeitig stellt insbesondere die zeitlichen Schwankungen von Energiequellen wie Wind- und Solarenergie eine Herausforderung dar. Abbildung 1.1 zeigt, dass der Anteil erneuerbarer Energien am Endenergieverbrauch für Wärme und Kälte in Deutschland seit 1990 zwar deutlich gestiegen ist, im Jahr 2024 jedoch weiterhin nur bei 17,8 % lag. Dies verdeutlicht den weiterhin bestehenden Bedarf an Technologien zur Dekarbonisierung im Wärmesektor. Thermische Energiespeicher können dabei eine wichtige Rolle spielen, da sie die zeitliche Entkopplung von Wärmeerzeugung und Wärmebedarf ermöglichen [1–3].

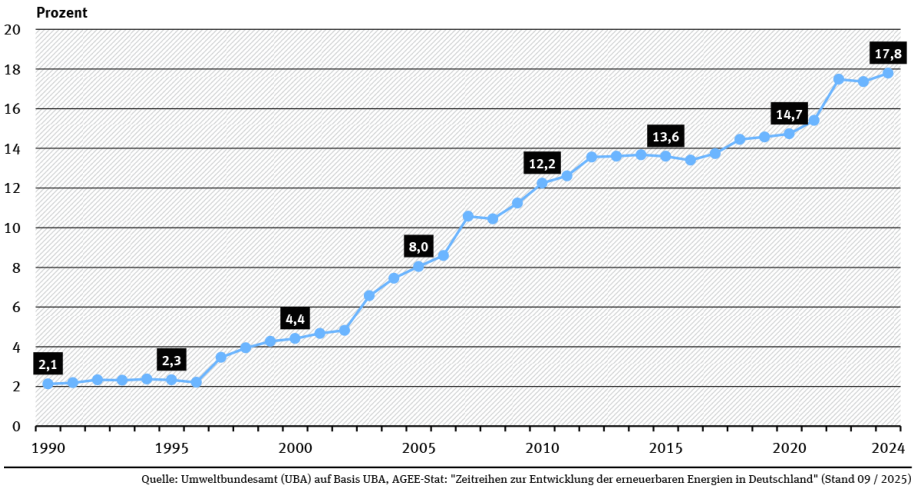


Abbildung 1.1.: Anteil erneuerbarer Energien am Endenergieverbrauch für Wärme und Kälte in Deutschland. Quelle: Umweltbundesamt auf Basis AGEE-Stat [4]

Neben elektrischen Speichern, beispielsweise Batteriesystemen, sind thermische Energiespeicher für viele Anwendungen von besonderem Interesse. Eine direkte Speicherung thermischer Energie kann technisch und wirtschaftlich vorteilhaft sein, da keine zusätzliche Umwandlung in elektrische oder chemische Energie erforderlich ist. Thermische Speicher werden daher sowohl in industriellen Prozessen als auch in Gebäuden und solarthermischen Kraftwerken eingesetzt [5, 6].
Salze und Salzmischungen werden häufig in thermischen Speicheranwendungen einge-

setzt. Im Bereich der konzentrierenden Solarthermie (CSP; engl.: Concentrated Solar Power) werden Nitratsalzschmelzen wie *Solar Salt* oder *Hitec* bereits als Wärmeträger- und Speichermedien verwendet. Sie zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität, vergleichsweise geringe Materialkosten und gute Verfügbarkeit aus. Ein wesentlicher Nachteil reiner Salzschmelzen liegt jedoch in ihren hohen Schmelztemperaturen. Dadurch stellt das Ausfrieren von Salzen in Leitungen und Pumpen thermischer Kraftwerke und Speicher eine Herausforderung dar [7–9].

1.1. Problemstellung

Eine Möglichkeit, den Einsatzbereich salzbasierter Wärmespeicher zu erweitern, ist die Kombination von Salzen mit Wasser. Salz-Wasser-Systeme können gegenüber wasserfreien Salzschmelzen bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen als flüssige Phase vorliegen. Zusätzlich können sich durch reversible Prozesse, wie Hydratation und Dehydratation bei Salzhydraten oder Lösung und Kristallisation bei Salzlösungen, thermochemische Speicherpotenziale ergeben [7, 10].
Gleichzeitig führt die Anwesenheit von Wasser zu neuen technischen Herausforderungen. Die bei erhöhten Temperaturen entstehenden Wasserdampfdrücke müssen unter anderem bei der Auslegung von Tanks und Rohrleitungen berücksichtigt werden. Außerdem kann Wasser das Korrosionsverhalten der Salzsysteme gegenüber metallischen Werkstoffen negativ beeinflussen. Dies ist insbesondere für Langzeitanwendungen relevant, da thermische Speicher typischerweise über viele Jahre betrieben werden sollen. Die thermophysikalischen Eigenschaften von Salz-Wasser-Systemen bei erhöhten Temperaturen sind nur unvollständig dokumentiert. Dazu zählen insbesondere Dampfdrücke, Wärmekapazitäten sowie zyklische und thermische Stabilität. Aus diesen Gründen ist eine systematische Bewertung potenzieller Salz-Wasser-Systeme erforderlich. Dabei müssen sowohl thermophysikalische Eigenschaften als auch betriebliche, wirtschaftliche und sicherheitstechnische Kriterien berücksichtigt werden.

1.2. Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, ausgewählte Salz-Wasser-Systeme hinsichtlich ihrer Eignung als thermische Speichermedien zu bewerten. Dazu wird zunächst ein Anforderungsprofil für potenzielle Speichermedien erstellt. Auf dieser Grundlage werden verschiedene Salzklassen eingeordnet und geeignete Nitratsalze für eine detaillierte Betrachtung ausgewählt. Anschließend werden diese Salze im Rahmen einer Nutzwertanalyse hinsichtlich thermophysikalischer, wirtschaftlicher und betrieblicher Eigenschaften bewertet.
Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der experimentellen Untersuchung ausgewählter Systeme. Dabei werden die Dampfdrücke von Calciumnitrat- und Natriumnitrat-Wasser-Systemen bei unterschiedlichen Wassermassenanteilen bestimmt. Zusätzlich wird das Korrosionsverhalten einer *Solar Salt*-Wasser-Mischung gegenüber den zwei

austenitischen Stählen 304L und 316L untersucht. Die Ergebnisse sollen dazu beitragen, die Potenziale und Grenzen von Salz-Wasser-Systemen als thermische Speichermedien einzuordnen und Ansatzpunkte für weiterführende Untersuchungen abzuleiten.

2. Salz-Wasser-Systeme als thermische Energiespeicher

Um die Eignung eines Salzes beziehungsweise seiner Hydrate und wässrigen Lösungen als Speichermedium zu bewerten, wird im Folgenden ein Überblick über thermische Energiespeicher gegeben. Zum einen werden die unterschiedlichen Speichermechanismen und ihre -potenziale differenziert. Zum anderen werden aktuelle Anwendungsbeispiele, insbesondere für Salze, vorgestellt, die in der späteren Arbeit auch als Referenz dienen sollen. Darüber hinaus werden die Speichermechanismen von Salzhydraten und gesättigten Salzlösungen analysiert, die sich signifikant unterscheiden.

2.1. Grundlagen thermischer Energiespeicher

Thermische Energiespeicher spielen eine entscheidende Rolle in der Energiewende und werden sowohl in Gebäuden als auch in industriellen Prozessen eingesetzt [11]. Da sowohl Verfügbarkeit als auch Bedarf von Energie innerhalb eines Tages, aber natürlich auch über das Jahr gesehen, variieren, sind effiziente Speichertechnologien für die Wirtschaftlichkeit und Resilienz von Energiesystemen ein wichtiger Faktor. Innerhalb der thermischen Energiespeicher unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Speicherarten: sensible, latente sowie thermochemische Wärmespeicher. Die Energiedichten dieser Konzepte nehmen in der Regel in dieser Reihenfolge zu. Dies gilt jedoch gleichzeitig für die Komplexität der Anwendungen. Eine Übersicht liefert Abbildung 2.1 [12].
Die Betriebstemperaturen thermischer Energiespeicher unterscheiden sich ebenfalls. Latente Wärmespeicher werden häufig in einem vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich eingesetzt, während sensible und thermochemische Wärmespeicher auch höhere Temperaturen erreichen können. Neben dem Temperaturniveau sind insbesondere die gespeicherten Wärmemengen für die Eignung eines Speichermaterials entscheidend.

2.1.1. Sensible Wärmespeicher

Die Speicherung von Wärme in sensiblen Wärmespeichern wird über eine Erhöhung der Temperatur des Speichermediums realisiert. Neben Wasser, Salzschmelzen und Thermoölen, die in vielen Anwendungen gleichzeitig die Wärmeträgerfluide (HTF) sind, werden auch Feststoffe wie Beton als Speichermedium eingesetzt [12]. Die gespeicherte Wärmemenge berechnet sich bei sensiblen Wärmespeichern nach [13]:

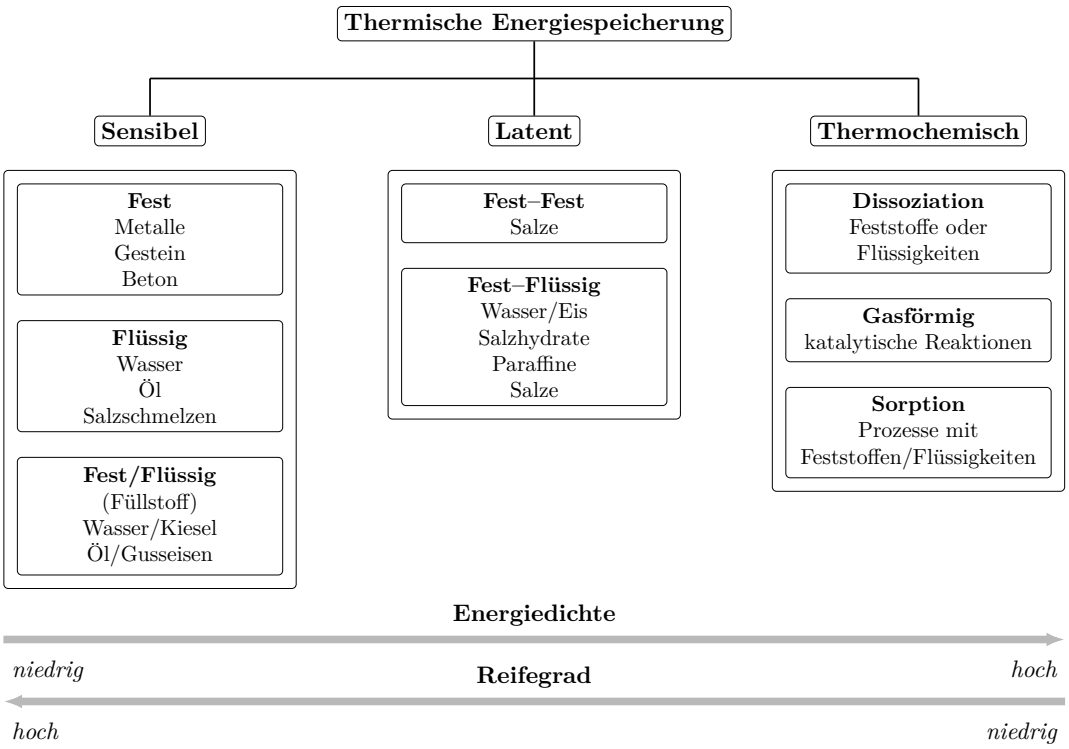


Abbildung 2.1.: Vereinfachte Einordnung thermischer Energiespeicher [12]

$$Q_{\text{sen}} = m \int_{T_a}^{T_e} c_p(T)\, dT \tag{2.1}$$

Dabei bezeichnet m die Masse und $c_p(T)$ die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität des Speichermediums. T_a und T_e sind die Anfangs- bzw. Endtemperatur des Beladungsprozesses.

2.1.2. Latentwärmespeicher

Latentwärmespeicher können zusätzlich zu einem sensiblen Speicheranteil auch Energie in Form von Schmelzenthalpie, in selteneren Fällen auch die Verdampfungsenthalpie, eines Stoffes speichern. Die Phasenübergänge finden idealerweise bei quasikonstanten Temperaturen statt. Die gesamte gespeicherte Energie eines Latentwärmespeichers wird durch Gleichung 2.2 beschrieben [13].

$$Q_{\text{lat}} = m \int_{T_a}^{T_m} c_p(T)\, dT + m\Delta h_{\text{fus}} + m \int_{T_m}^{T_e} c_p(T)\, dT \tag{2.2}$$

T_m bezeichnet die Schmelztemperatur und Δh_{fus} entspricht der stoffeigenen Schmelzenthalpie. Für Verdampfungsvorgänge können diese Variablen durch die Siedetemperatur und die Verdampfungsenthalpie ersetzt werden. Als Phasenwechselmaterialien

(PCM) werden für Latentwärmespeicher sowohl organische Materialien, z.B. Paraffine, als auch anorganische Materialien wie Salzhydrate und Metalle sowie Eutektika eingesetzt [14].

2.1.3. Thermochemische Speicher

Bei thermochemischen Energiespeichern werden reversible chemische Reaktionen genutzt. Beim Beladen laufen entsprechend endotherme Reaktionen im Speichermaterial ab, beim Entladen exotherme. Anders als Phasenübergänge bei sehr diskreten Schmelz- und Siedetemperaturen können die Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen häufig bei verschiedenen Temperaturen stattfinden [12]. Die gespeicherte Wärmemenge wird durch Gleichung 2.3 beschrieben.

$$Q_{\text{chem}} = m \int_{T_a}^{T_r} c_p(T)\, dT + m\Delta h_{\text{R}} + m \int_{T_r}^{T_e} c_p(T)\, dT \tag{2.3}$$

Im Vergleich zu Latentwärmespeichern wird an Stelle der Schmelztemperatur nun die Reaktionstemperatur T_r, sowie statt der Phasenübergangsenthalpie die Reaktionsenthalpie Δh_{R} des reversiblen Prozesses eingesetzt.

2.2. Salze in thermischen Speicheranwendungen

Salze werden in thermischen Speicheranwendungen vor allem als sensible Wärmespeichermedien eingesetzt. Besonders etabliert ist der Einsatz von Nitratsalzschmelzen in konzentrierenden solarthermischen Kraftwerken. Dort dienen sie entweder ausschließlich als Speichermedium oder gleichzeitig als Wärmeträgerfluid und Speichermedium. Zu den technisch relevanten Salzmischungen zählen insbesondere *Solar Salt*, *Hitec* und *Hitec XL* [7].
Die Speicherung erfolgt bei klassischen Salzschmelzenspeichern überwiegend sensibel über die Temperaturerhöhung des flüssigen Salzes. Dafür sind Salzschmelzen aufgrund ihrer hohen Temperaturstabilität, vergleichsweise hohen Dichten, guten Verfügbarkeit und moderaten Materialkosten geeignet. In solarthermischen Kraftwerken ermöglichen sie eine zeitliche Entkopplung von solarer Wärmeerzeugung und Stromproduktion [7, 15].
Ein wesentlicher Nachteil vieler Salzschmelzen ist ihre vergleichsweise hohe Schmelztemperatur. *Solar Salt* besitzt beispielsweise einen Schmelzpunkt von 240 °C. Fällt die Temperatur in Rohrleitungen, Tanks oder Wärmeübertragern unter die jeweilige Schmelztemperatur, kann die Salzschmelze erstarren und den Anlagenbetrieb beeinträchtigen. Daher sind geeignete Betriebsstrategien und Maßnahmen zur Vermeidung des Ausfrierens der Salzschmelzen erforderlich [7].

2.3. Salz-Wasser-Systeme

Da diese Arbeit die Anwendungspotenziale von Salzhydraten und wässrigen Salzlösungen untersucht, werden im Folgenden deren Eigenschaften beschrieben. Zunächst folgt eine Unterscheidung von Salzhydraten und Salzlösungen, da diese in ihrer chemischen Struktur verschieden sind und auch ihre thermophysikalischen Eigenschaften grundlegende Differenzen aufweisen. Außerdem wird untersucht, warum einige Salze stabile Hydrate bilden, während sich andere bei der Zugabe von Wasser lösen. Anschließend werden die daraus folgenden Konsequenzen für die Speichereigenschaften und -mechanismen, sowie Potenziale und Herausforderungen in der Handhabung erörtert.
Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Unterschiede der Speichereigenschaften von Salzhydraten und Salzlösungen, indem es qualitativ die gespeicherten Wärmemengen als Funktion der Temperatur darstellt. Das Diagramm und die Verläufe der gespeicherten Wärmemengen werden im Folgenden erläutert.

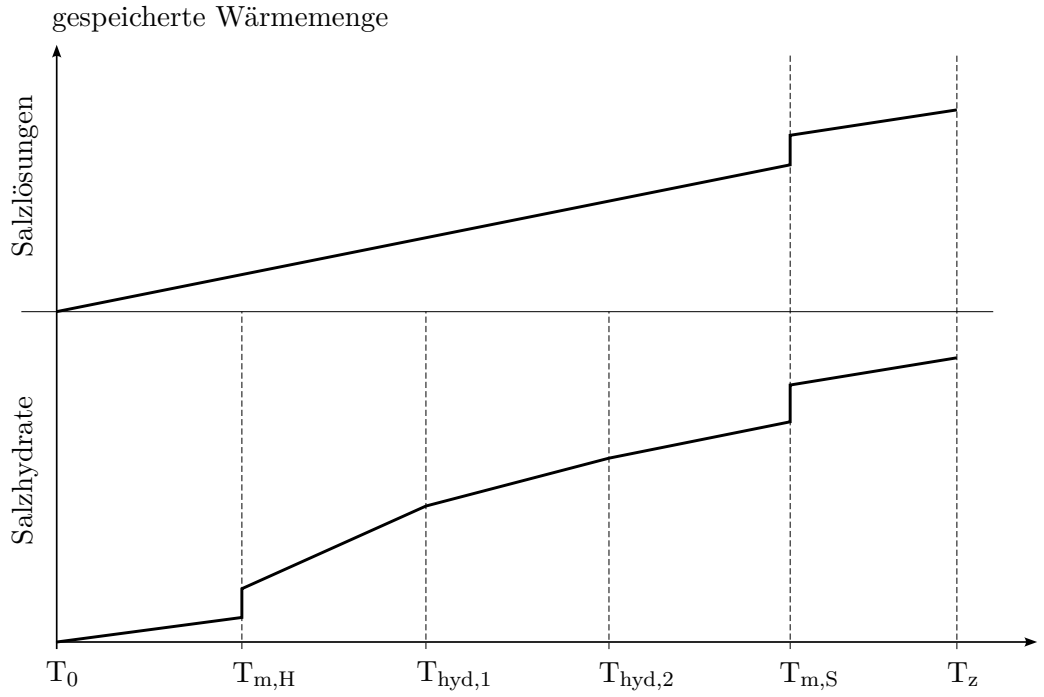


Abbildung 2.2.: Qualitative Darstellung der Wärmespeichermechanismen von Salzhydraten und Salzlösungen

2.3.1. Wässrige Salzlösungen

Um die Speichereigenschaften von wässrigen Salzlösungen zu analysieren, müssen zunächst die chemischen Wechselwirkungen der Reaktionsteilnehmer betrachtet werden. Ein Salz kann allgemein als Verbund zweier Ionen A^+ und B^- betrachtet werden [16].

Die sogenannte Gitterenthalpie ΔH_L hält diese in einem Kristallverbund zusammen. Die Gitterenergie wird primär durch die Coulombsche Wechselwirkung bestimmt [17], die nach Atkins und de Paula [16] durch Gleichung 2.4 beschrieben wird.

$$E_P = -A\frac{N_\mathrm{A}|z_+ z_-|e^2}{4\pi\varepsilon_0\, d} \tag{2.4}$$

Die Coulombsche Energie, und damit auch die Gitterenergie, ist also proportional zur Madelung-Konstante A, die sich durch die Gitterstruktur bestimmt, sowie zum Produkt der Ladungzahlen z_+ und z_- der beteiligten Ionen A^+ und B^-. Sie ist außerdem reziprok proportional zum Abstand der Ionenmittelpunkte d. Die Avogadro-Konstante N_A, die Elementarladung e und die elektrische Feldkonstante ε_0 sind salzunabhängige Kennzahlen.
Bei der Lösung ionischer Salze in einem Lösungsmittel, z.B. Wasser, kann die Gitterenthalpie durch eine Hydratationsenthalpie kompensiert werden. Durch starke Ion-Dipol-Wechselwirkungen, lagern sich Wassermoleküle an den Ionen an, bilden Hydrathüllen und begünstigen so die Auflösung der Gitterstruktur des Salzes [17]. Als gesättigt bezeichnet man eine Lösung, in der bei gegebener Temperatur kein Salz mehr gelöst werden kann und bei weiterer Zugabe kristallines Salz im System vorliegt. Die maximal lösliche Salzmenge ist temperaturabhängig [18].
Im Zusammenhang mit thermischen Speichern kann diese Temperaturabhängigkeit ausgenutzt werden, um Wärme in Form von Lösungsenthalpie zu speichern. Dies ist möglich, wenn die reversible Lösungsreaktion endotherm verläuft, sodass die Löslichkeit des verwendeten Salzes bei einer Temperaturerhöhung zunimmt. Die Rückwärtsreaktion (Kristallisation) beim Abkühlen des Systems ist dann entsprechend exotherm. Die für einen Speicher nutzbare Energie ist in dem Fall die Kristallisationsenergie. Gleichung 2.5 zeigt das entsprechende Reaktionsschema.

$$\mathrm{AB\ (s)} \underset{\text{exotherm}}{\overset{\text{endotherm}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A^+\ (aq) + B^-\ (aq)} \tag{2.5}$$

Der Betrag der Lösungsenthalpie ist in der gespeicherten Wärmemenge in Abbildung 2.2 für Salzlösungen im Bereich von T_0, welches der unteren Betriebstemperatur des Wärmespeichermediums entspricht, und $T_{m,\mathrm{S}}$, der Schmelztemperatur des reinen Salzes, enthalten. Zusätzlich wird in diesem Bereich Wärme sensibel durch das Speichermedium aufgenommen. Lösungsenthalpie und sensible Wärme verlaufen nicht linear, werden in dieser schematischen Darstellung aber vereinfacht so dargestellt. Reale Solubilitätskurven werden bei den Berechnungen in Kapitel 3.4.2 betrachtet [19, 20].
Der Sprung der Kurve bei $T_{m,\mathrm{S}}$ entspricht dem Betrag der latenten Wärmemenge, die isotherm beim Schmelzen übertragen wird. Anschließend steigt die Kurve bis zum Erreichen der maximalen Betriebstemperatur T_z wieder mit zunehmender Temperatur durch die Aufnahme sensibler Wärme.

2.3.2. Salzhydrate

Neben der Lösung in Wasser können einige Salze Wassermoleküle auch fest in ihre Gitterstruktur einbauen. Diese Verbindungen bezeichnet man als Salzhydrate. Ob ein Salz sich in Wasser löst oder die Wassermoleküle in der Kristallstruktur bindet, hängt davon ab, welcher Zustand energetisch günstiger ist. Entsprechend Gleichung 2.4 begünstigen kleine Kationen (führt zu kleinem d) mit hohen Ladungszahlen z die Bindung von Wassermolekülen. Als Beispiele sind doppelt geladene Ca^{2+} oder Mg^{2+} zu nennen, die gegenüber einfach geladenen K^+ und Na^+ auch kleinere Ionenradien besitzen [16].
Die Forschung zur Anwendung von Salzhydraten als thermochemische Speichermedien wird in den letzten Jahrzehnten intensiviert [21]. Das allgemeine Reaktionsschema der Hydratbildung ist in Gleichung 2.6 dargestellt.

$$\mathrm{AB\,(s) + nH_2O\,(g) \underset{\text{endotherm}}{\overset{\text{exotherm}}{\rightleftharpoons}} AB \cdot nH_2O\,(s)} \tag{2.6}$$

Die Hydratation, hier als Vorwärtsreaktion dargestellt, ist exotherm, während die Dehydratation endotherm verläuft. Die Anzahl an ins Gitter eingebauten Wassermoleküle n variiert und ist salzabhängig. Es gibt für einzelne Salze auch mehrere stabile Hydratationsstufen, deren Stabilität von der Temperatur abhängt [22].
In Abbildung 2.2 ist analog zum Verlauf der gespeicherten Wärmemenge von Salzlösungen auch der von Salzhydraten schematisch dargestellt. Für ein Hydrat, dessen Schmelztemperatur $T_{m,\mathrm{H}}$ über der minimalen Betriebstemperatur T_0 liegt, wird zunächst rein sensibel Wärme gespeichert. Bei Erreichen von $T_{m,\mathrm{H}}$ wird dem Speichermedium die Schmelzenthalpie des Hydrats isotherm zugeführt. Das Salzhydrat liegt nun flüssig vor und wird in einer oder mehreren Stufen dehydriert. In Abbildung 2.2 wird beispielhaft eine zweistufige Dehydratation angenommen. Die allgemeinen Reaktionsgleichungen sind in Gleichung 2.7 dargestellt.

$$\begin{aligned} \mathrm{AB \cdot nH_2O\,(l)} &\rightleftharpoons \mathrm{AB \cdot mH_2O\,(l) + (n\text{-}m)H_2O\,(l,g)} && \text{für } T_{m,\mathrm{H}} < T < T_{\mathrm{hyd},1} \\ \mathrm{AB \cdot mH_2O\,(l)} &\rightleftharpoons \mathrm{AB\,(s) + mH_2O\,(l,g)} && \text{für } T_{\mathrm{hyd},1} < T < T_{\mathrm{hyd},2} \end{aligned} \tag{2.7}$$

Hierbei gilt aufgrund des temperaturbedingt fortschreitenden Kristallwasserverlustes stets $m < n$. $T_{\mathrm{hyd},1}$ und $T_{\mathrm{hyd},2}$ beschreiben die Temperaturen, bei denen eine Dehydratationsstufe jeweils vollständig abgeschlossen ist.
Im Anschluss an die vollständige Dehydratation liegt festes Salz vor, das zwischen $T_{\mathrm{hyd},2}$ und $T_{m,\mathrm{s}}$ sensibel Wärme aufnimmt und dann schmilzt. Das Schmelzen verursacht den zweiten Sprung im Diagramm. Darauf folgt eine weitere sensible Wärmeaufnahme der Salzschmelze bis hin zur maximalen Betriebstemperatur T_z.

2.3.3. Wasseraktivität und Dampfdrücke

Für Salz-Wasser-Systeme in hohen Temperaturbereichen sind die entstehenden Dampfdrücke ein wichtiger Auslegungsfaktor. Reines Wasser verdampft unter atmosphäri-

schem Druck bei 100 °C. Diese Temperatur erhöht sich in der Regel durch das Lösen von Salzen [23]. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser steigt mit zunehmender Temperatur exponentiell an, sodass schon bei 200 °C Drücke von über 15 bar erreicht werden. Neben experimentellen Daten liegen auch Modellierungsparameter für den Sättigungsdampfdruck vor. Mit der Antoine-Gleichung kann mithilfe der Antoine-Koeffizienten A, B und C der Dampfdruck $p_{\mathrm{w,sat}}$ in mmHg bei der Temperatur T in °C bestimmt werden:

$$\log_{10} p_{\mathrm{w,sat}} = A - \frac{B}{T + C} \tag{2.8}$$

Die Antoine-Koeffizienten sind in Tabelle 2.1 für einen Temperaturbereich von 0,01 °C bis 373,98 °C angegeben. Der aus diesen Parametern resultierende Verlauf des Sättigungsdampfdrucks von Wasser über der Temperatur ist in Abbildung 2.3 dargestellt [24].

Stoff	A	B	C
H_2O	8,05573	1723,6425	233,08

Tabelle 2.1.: Antoine-Koeffizienten von Wasser für den Temperaturbereich von 0,01 °C bis 373,98 °C [24]

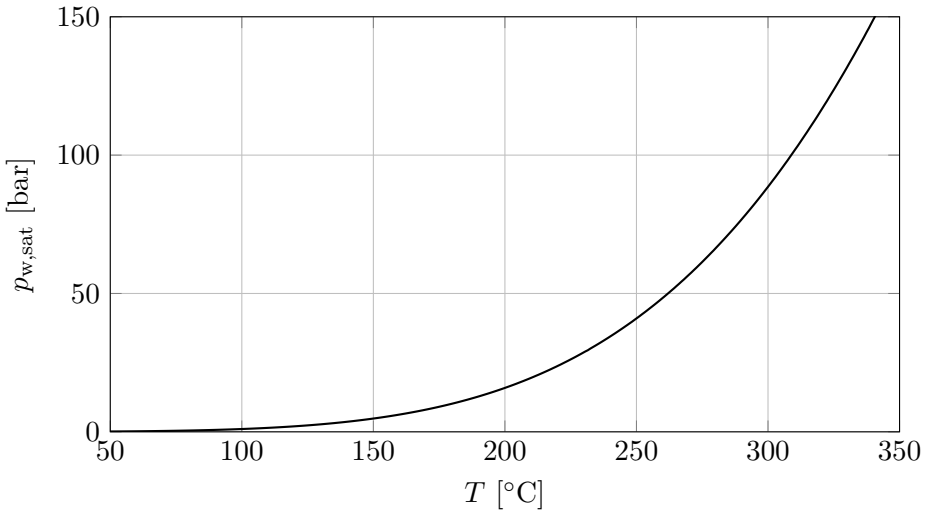


Abbildung 2.3.: Sättigungsdampfdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur berechnet mit der Antoine-Gleichung [24]

Die Dampfdrücke von Salzlösungen liegen abhängig vom Salz und Konzentration in der Regel unter dem Dampfdruck von reinem Wasser [25]. Daher können Salz-Wasser-Systemen mit begrenzten Wasseranteilen und Spitzentemperaturen für thermische Speicheranwendungen möglicherweise trotz hoher Sättigungsdampfdrücke bei

entsprechenden Temperaturen umsetzbar sein.

2.3.4. Unterkühlung von Salzhydraten

Bei der Betrachtung von Salz-Wasser-Systemen ist der Prozess der Unterkühlung zu beachten. Dieser Mechanismus beschreibt den metastabilen Zustand, den Flüssigkeiten beim Abkühlen durchschreiten können, bei dem sie trotz Unterschreiten des Schmelzpunkts nicht erstarren. Während der unterkühlten Phase wird zunächst ausschließlich sensible Wärme übertragen. Die latente Wärme wird erst bei beginnender Kristallisation freigesetzt. Wasser kann beispielsweise im Labor unter bestimmten Bedingungen bei bis zu $-41\,^{\circ}\mathrm{C}$ und atmosphärischem Druck im flüssigen Zustand bleiben [26].
Bei Wärmespeichermedien muss dieses Phänomen berücksichtigt werden, da die Abgabe gespeicherter Latentwärme unter Umständen nicht auf dem Temperaturniveau des Schmelzpunktes erfolgt. Dabei variiert der Temperaturverlauf während der Unterkühlung abhängig von verschiedenen Faktoren. Diese Faktoren sind die Art der Nukleation, d.h. der Keimbildung, das Kristallwachstum und systembedingte Wärmeübertragungseffekte. Als Kenngröße dient der Grad der Unterkühlung ΔT_s, welcher der Differenz von Schmelzpunkt T_m und Erstarrungstemperatur T_f entspricht:

$$\Delta T_s = T_m - T_f. \tag{2.9}$$

Die Keimbildung wird in homogene und heterogene Anteile unterteilt, wobei die heterogenen in technischen Anwendungen dominieren. Heterogene Keimbildung findet an Fremdoberflächen wie Wärmeübertrager sowie Verunreinigungen oder Rauigkeitsspitzen an umgebenden Flächen statt. Hohe Abkühlraten führen ebenfalls zu größeren Unterkühlungsgraden [26].
Die meisten Salzhydrate haben schlechte Nukleationseigenschaften und damit relativ große Unterkühlungsgrade. Daher sollten die Eigenschaften potenzieller Salzhydrate in diesem Zusammenhang und mögliche Gegenmaßnahmen betrachtet werden. Dazu zählen Nukleationsmittel mit ähnlicher Kristallstruktur, das Vorhalten von Kristallen in kleinen Kaltzonen im Tank, der Einsatz von Verdickern gegen ungleichmäßiges Schmelzen sowie der gezielte Einsatz von großen Oberflächenrauigkeiten im System, um die Keimbildung zu erhöhen [26].

2.3.5. Metastabile Zone von Salzlösungen

Ein vergleichbarer Mechanismus existiert für Solut–Solvent-Systeme. Beim Abkühlen können Salzlösungen den metastabilen Zustand einer unterkühlten und übersättigten Flüssigkeit erreichen. Das bedeutet, dass bei einer bestimmten Temperatur mehr Salz in der flüssigen Phase gelöst ist als es die Solubilitätskurve angibt. Folglich kristallisiert das Salz mit einer Temperaturdifferenz ΔT_{MSZW} zur Solubilitätskurve aus und die Kristallisationsenthalpie wird mit Verzug und bei einer um ΔT_{MSZW} reduzierten

Temperatur abgegeben. Der Parameter ΔT_{MSZW} beschreibt die Breite der metastabilen Zone (engl. Metastable Zone Width, MSZW). Im Vergleich zu Salzhydraten ändert sich während der Kristallisation die Zusammensetzung der Flüssigphase und damit das chemische Gleichgewicht aufgrund veränderter Konzentrationsverhältnisse [27, 28].
Die MSZW ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Die graue Kurve stellt den übersättigten Zustand dar. Die durchgezogene, schwarze Kurve entspricht der Solubilitätskurve. Die Punkte A und B weisen die gleiche Salzkonzentration im Wasser auf, A im gesättigten, B im übersättigten Zustand. Der Punkt C entspricht der Sättigungskonzentration bei gleicher Temperatur wie B. Die Temperaturdifferenz zwischen A und B definiert die MSZW. Aus der Konzentrationsdifferenz zwischen B und C lässt sich die überschüssig gelöste Salzmenge bestimmen.

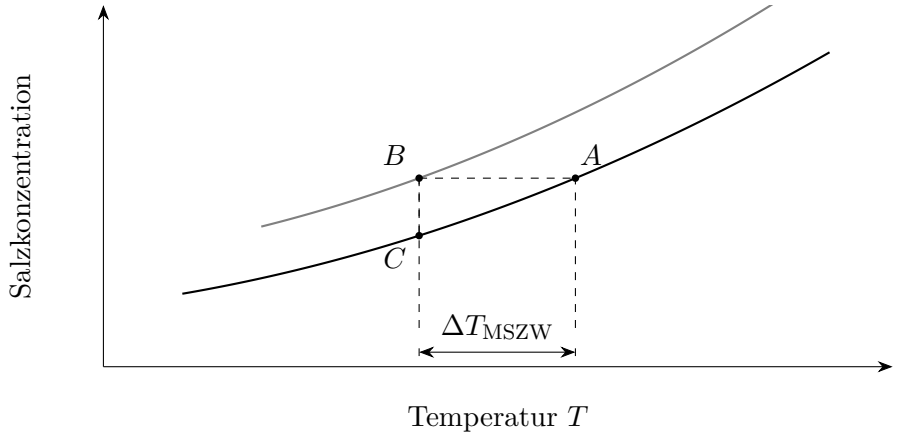


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der MSZW in einem Solut–Solvent-System [28]

Abbildung 2.5 zeigt den Inhalt eines Salzspeichers einer Parabolrinnenanlage in Évora. Der Speicher ist mit *Solar Salt* und einem Wassermassenanteil von 30 % gefüllt. Im Rahmen von Untersuchungen während des Abkühlens wurden metastabile, übersättigte Zustände der Salzlösung beobachtet.

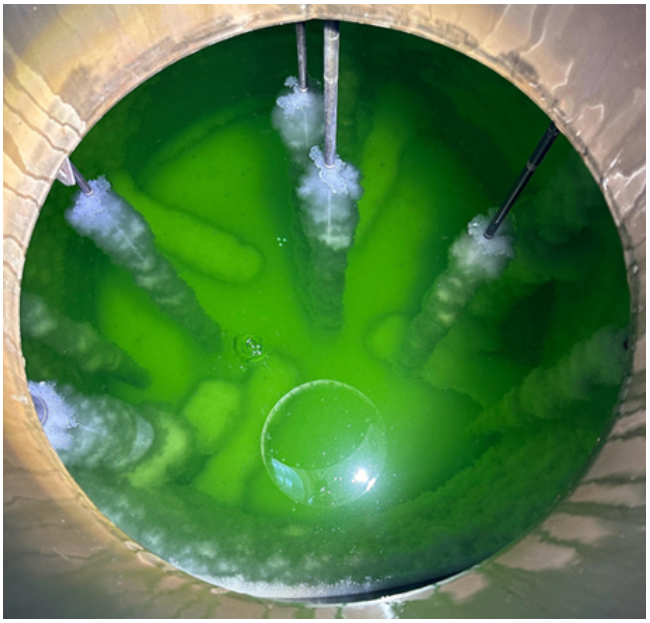


Abbildung 2.5.: Mehrphasiger Zustand einer Salzlösung in einem Salzspeichertank in Évora

3. Auswahl und Bewertung geeigneter Salz-Wasser-Systeme

In diesem Kapitel wird eine Übersicht potenzieller Salz-Wasser-Systeme für thermische Energiespeicher erstellt. Diese Datenbasis mit anschließender Nutzwertanalyse dient in dieser Arbeit als Entscheidungsgrundlage für die zu untersuchenden Salze im experimentellen Teil und soll Potenziale sowie Herausforderungen aufzeigen.
Zunächst werden die zu bewertenden thermophysikalischen und betriebstechnischen Eigenschaften für potenzielle Speichermedien definiert, d.h. ein Anforderungsprofil erstellt. Gleichzeitig werden geeignete Gewichtungen der betrachteten Eigenschaften gewählt, um eine fundierte Auswahl der zu untersuchenden Salze treffen zu können. Im Folgenden soll zunächst aus dem breiten Spektrum der Salzgruppen eine Vorauswahl getroffen werden, um die Datenbasis auf die aussichtsreichsten Salze zu reduzieren. Anschließend werden die Eigenschaften von potenziellen Salzen verglichen, um anschließend deren Potenzial als Wärmespeichermedium zu bewerten. Anhand dieser Ergebnisse wird dann eine Messstrategie für die Versuchsreihen erstellt.

3.1. Anforderungsprofil für Wärmespeichermedien

Das Anforderungsprofil für Wärmespeichermedien lässt sich in thermophysikalische, wirtschaftliche und sicherheitstechnische Kategorien gliedern. Zum einen sind die thermophysikalischen Stoffeigenschaften des Speichermediums für die Effizienz der Energiespeicherung entscheidend. Zum anderen müssen wirtschaftliche und sicherheitstechnische Aspekte berücksichtigt werden, um die Einsatzfähigkeit auch in anspruchsvollen Anwendungsbereichen wie Haushalten zu bewerten.
Es gibt zahlreiche Reviews, die die Eignung von Wärmespeichermedien in unterschiedlichen Anwendungsbeispielen herausarbeiten. Aus dieser Literatur lässt sich ein Anforderungsprofil auch für den in dieser Arbeit behandelten Rahmen erstellen.

Wärmespeicherpotenzial Das Wärmespeicherpotenzial bezeichnet die Energiemenge, die ein Medium durch die in Kapitel 2.1 beschriebenen Speichermechanismen reversibel speichern kann. Dies ist eine entscheidende Größe, da sie die Energiedichte und somit die erforderliche Masse des Speichermediums bestimmt. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Salzen zu gewährleisten, wird das Wärmespeicherpotenzial im Folgenden gravimetrisch betrachtet. Dabei kann zwischen einem theoretisch maximalen Speicherpotenzial, das erst durch die thermische Zersetzung des Mediums begrenzt wird, und einem zu erwartenden betrieblich nutzbaren Speicherpotenzial unterschieden

werden, das durch technische und wirtschaftliche Grenzen eingeschränkt ist [29].

Wärmeübertragung Die Wärmeübertragung des Speichermaterials bestimmt, wie schnell ein Wärmespeicher be- und entladen werden kann. Sie ist damit maßgeblich für die Leistungsfähigkeit eines thermischen Speichers. In Salz-Wasser-Systemen stellt insbesondere die Wärmeübertragung durch kristallisiertes Salz einen limitierenden Prozess dar. Daher hat die Wärmeleitfähigkeit der Salze einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Be- und Entladevorgänge [30, 31].

Dichte Die Dichte des Speichermaterials ist ein entscheidender Faktor für die Dimensionierung des Speichers. Zusammen mit der spezifischen Speicherkapazität bestimmt sie die volumetrische Energiespeicherdichte und damit das erforderliche Speichervolumen. Größere Tankvolumina führen zu höheren Bauteil- und Montagekosten und erhöhen zudem die Komplexität der baulichen Integration des Systems [32].

Dampfdruck Für Salz-Wasser-Systeme spielen die bei hohen Temperaturen entstehenden Dampfdrücke eine zentrale Rolle. Nach Erreichen der Siedetemperatur der Lösungen bzw. des ausgelagerten Kristallwassers entsteht Wasserdampf, der bei der Auslegung des Tanks und weiterer druckbelasteter Komponenten berücksichtigt werden muss. Aus Kosten- und Sicherheitsaspekten sind möglichst niedrige Dampfdrücke anzustreben [33].

Korrosionsneigung Analog zum Dampfdruck stellt auch das Korrosionsverhalten des verwendeten Speichermediums gegenüber exponierten Bauteilwerkstoffen einen wichtigen Auslegungsaspekt dar. Einerseits sollen die eingesetzten Materialien und Bauteile möglichst kostengünstig gewählt werden, andererseits werden thermische Energiespeicher typischerweise für Lebensdauern von mehreren Jahrzehnten ausgelegt. Im vorliegenden Anwendungsfall sind aufgrund hoher Wasseranteile und zyklischer Betriebsweise erhöhte Korrosionsraten zu erwarten, deren Ausmaß entsprechend zu bewerten ist [34, 35].

Sicherheit und Stabilität Neben technologischen und wirtschaftlichen Aspekten sind beim Einsatz von Chemikalien stets auch sicherheitstechnische Aspekte zu berücksichtigen. Für die Anwendung eines Energiespeichers in einem möglichst breiten Einsatzbereich bestehen erhöhte Anforderungen an den sicheren Betrieb sowie den Schutz von Mensch und Umwelt. Im Folgenden wird zwischen der stoffbezogenen Gefährdungsbewertung, die Eigenschaften wie Toxizität, Brennbarkeit und Reaktivität umfasst, sowie der thermischen und zyklischen Stabilität unterschieden [36].

Technologiereifegrad Der Technologiereifegrad ist neben den isolierten Stoffdaten ein weiteres wichtiges Kriterium. Bei gut erprobten Technologien bzw. Stoffen sind betriebsbedingte Probleme und Herausforderungen, die im Labor nicht

vorherzusehen sind, bei der Skalierung auf technisch relevante Anlagengrößen bereits bekannt. Hohe Reifegrade minimieren also technische Unsicherheiten, Störzeiten und Sicherheitsrisiken [37].

Preis Der Preis des Speichermediums hat auch einen Anteil an den Gesamtinvestitionskosten des Wärmespeichers und damit an seiner wirtschaftlichen Attraktivität. Speichermaterialien können sich daher trotz geeigneter technischer Eigenschaften nur auf einem breiten Markt durchsetzen, wenn sie wirtschaftlich konkurrenzfähig sind [32].

3.2. Gewichtung der Bewertungskriterien

Um eine aussagekräftige Nutzwertanalyse durchzuführen, müssen die Kategorien des Anforderungsprofils gewichtet werden. Für den betrachteten Anwendungsfall werden drei Kategorien als maßgeblich identifiziert:
(i) das Wärmespeicherpotenzial, da die Speichermenge bzw. Energiedichte des Speichermediums die Wirtschaftlichkeit am meisten beeinflusst,
(ii) die zu erwartenden Korrosionsraten, da Speicher sich erst ab einer gewissen Lebensdauer amortisieren und insbesondere die Kombination aus Salz-Wasser-Systemen und hohen Temperaturen erhöhte Korrosionsraten begünstigen können,
(iii) die zu erwartenden Dampfdrücke, die den erforderlichen Materialeinsatz sowie den zulässigen Temperaturbereich bestimmen.
Diese Kategorien bilden die drei wesentlichen Randbedingungen Wirtschaftlichkeit, chemische und mechanische Materialgrenzen ab.
Für das Wärmespeicherpotenzial wird zwischen einem theoretisch maximalen und einem betrieblich nutzbaren Potenzial unterschieden. Das theoretische Potenzial umfasst den vollständigen Temperaturbereich bis zur thermischen Zersetzung des Speichermediums.
Das betrieblich nutzbare Potenzial wird durch systembedingte Grenzen eingeschränkt, die sich insbesondere aus den im Anlagenbau üblichen Druckstufen ergeben. Industrielle Speicher- und Rohrleitungssysteme werden häufig für Nenndruckstufen von PN16 oder PN40 ausgelegt [38]. Diese Nenndruckstufen beziehen sich auf zulässige Betriebsdrücke bei Referenztemperaturen und nehmen mit steigender Temperatur aufgrund abnehmender Werkstofffestigkeit ab [39].
Bei einer Temperatur von 200 °C beträgt der Sättigungsdampfdruck von Wasser bereits ca. 15 bar [40]. Damit wird die typische Druckgrenze von PN16-Systemen unter Berücksichtigung von Sicherheitsfaktoren nahezu erreicht oder überschritten. Höhere Druckstufen wie PN40 sind technisch realisierbar, führen jedoch zu deutlich erhöhten Anforderungen an Werkstoffe, Wandstärken und Dichtungssysteme und sind daher mit erheblichen Mehrkosten verbunden.
Für eine konservative Abschätzung wird daher die Nenndruckstufe PN16 zugrunde gelegt. Vor diesem Hintergrund wird bei den Berechnungen der betrieblich nutzbare Einsatzbereich auf Temperaturen bis 200 °C begrenzt. Bei dieser Temperatur haben

beispielsweise Flansche aus austenitischen Stählen nach DIN EN 1092-1:2001 je nach Werkstoff eine zulässige Druckbegrenzung im Bereich von 9,0 bar bis 16,0 bar [39]. Ebenfalls erhöhte Bedeutung haben die Kategorien Dichte, Preis sowie die thermische und zyklische Stabilität, die ebenfalls die Wirtschaftlichkeit des Systems beeinflussen. Für die Grundlagenforschung dieser Arbeit eher untergeordnete Wichtigkeit, haben die Kategorien Wärmeübertragung, das stoffbezogene Gefährdungspotenzial sowie der aktuelle technische Reifegrad der Salze als Wärmespeichermedien. Diese Kategorien sollten insbesondere für eine mögliche spätere Konzeption des Wärmespeichers betrachtet werden. Für die vorliegende Arbeit, die primär eine Potenzialbewertung und weniger die Auslegung eines konkreten Systems zum Ziel hat, werden diese Kategorien entsprechend geringer gewichtet.
In Abbildung 3.1 ist ein Tortendiagramm mit den genauen prozentualen Anteilen an der Gesamtbewertung der Salze dargestellt. In Kapitel 3.4.1 wird die Methodik und Bewertungsgrundlage detailliert beschrieben.

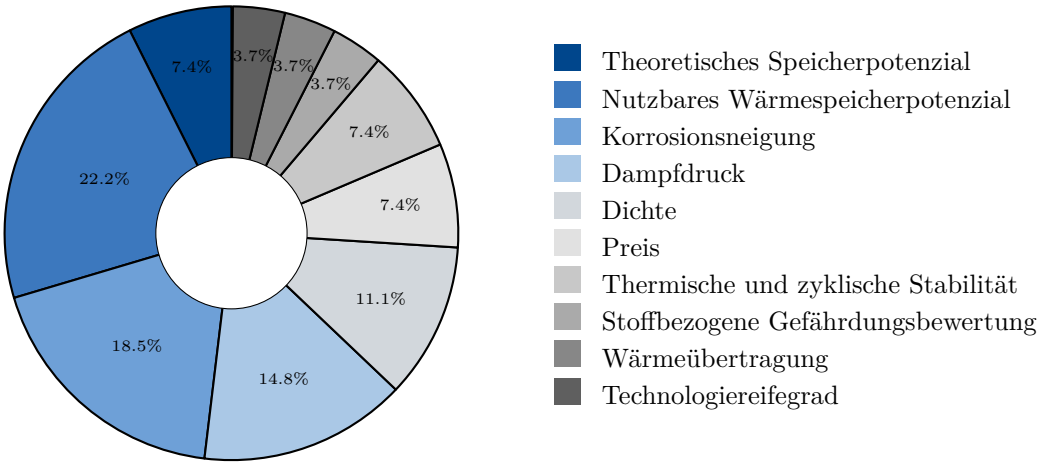


Abbildung 3.1.: Gewichtung der Bewertungskriterien (in %) inklusive Unterkategorien

3.3. Übersicht potenzieller Salzklassen für thermische Energiespeicher

Wie bereits in Kapitel 2.2 gezeigt, existiert ein breites Spektrum an Salzen in Zusammenhang mit thermischen Anwendungen. Die gängigsten Gruppen für Wärmespeicher sind Nitrate, Chloride, Fluoride und Carbonate. Abbildung 3.2 zeigt eine Einordnung dieser Kategorien, sowie die von Salzhydraten, in Bezug auf Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien. Nitrate, Salzhydrate und eutektische Salzkompositionen haben erkennbar die niedrigsten Schmelztemperaturen, während Chloride, Karbonate und Fluoride höhere Schmelzenthalpien und damit höhere Energiedichten besitzen. Die Unterschiede sowie Vor- und Nachteile der jeweiligen Gruppen sollen

im Folgenden kurz erörtert werden und zu einer Eingrenzung der innerhalb dieser Arbeit betrachteten Salze führen.

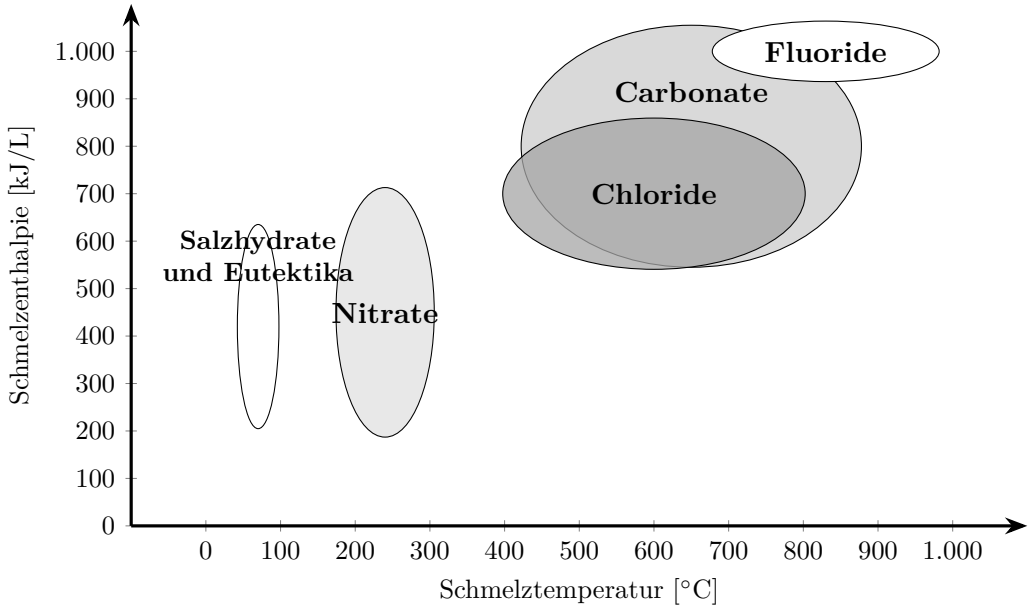


Abbildung 3.2.: Schematische Einordnung verschiedener Salzgruppen nach Schmelztemperatur und -enthalpie (eigene Darstellung, angelehnt an Mehling und Cabeza [41]; Originalabbildung nach ZAE Bayern)

Nitrate Nitratsalze sind die am häufigsten eingesetzten Wärmespeichermedien, insbesondere in solarthermischen Kraftwerken (CSP). Hier sind in erster Linie *Solar Salt*, *Hitec* und *Hitec XL* zu nennen, deren Zusammensetzungen, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen, T_m und T_z in Tabelle 3.1 aufgelistet sind.
Die Vorteile von Nitratsalzen liegen in niedrigen Materialkosten, vergleichsweise guten Korrosionseigenschaften und ihren geringen stoffbezogenen Gefährdungsbewertungen [7]. Des Weiteren sind ihr hoher Technologiereifegrad und bekannte betriebsbedingte Problematiken, wie Zersetzungsprozesse und Nitritbildung, durch den langen Einsatz in CSP-Anlagen von Vorteil. Die niedrigen Schmelztemperaturen, besonders der Salzhydrate und Eutektika, ermöglichen den Einsatz bei moderaten Temperaturen [42].

Chloride Chloridsalze haben im Vergleich zu den zuvor betrachteten Nitraten deutlich höhere Schmelztemperaturen. Diese liegen selbst bei eutektischen Mischungen meist über 350 °C. Das im Review von Caraballo et al. [7] betrachtete Eutektikum (7,5NaCl–23.9KCl–68.6$ZnCl_2$) mit der geringsten Schmelztemperatur liegt bei knapp über 200 °C und damit deutlich über den *Hitec*-Mischungen.

Salzmischung	Zusammensetzung (Massenbruch)	T_m [°C]	T_z [°C]
Solar Salt	0,60 $NaNO_3$ + 0,40 KNO_3	240	565
Hitec	0,07 $NaNO_3$ + 0,53 KNO_3 + 0,40 $NaNO_2$	142	450
Hitec XL	0,15 $NaNO_3$ + 0,43 KNO_3 + 0,42 $Ca(NO_3)_2$	130	450

Tabelle 3.1.: Übersicht der Zusammensetzungen und Betriebsbereiche von häufig als Wärmetransfer- und Speichermedien eingesetzten Salzmischungen [7]

Andererseits sind Chloridsalze auch in deutlich höheren Temperaturbereichen stabil. In der Regel haben sie eine gute thermische Stabilität bei über 700 °C, weshalb beispielsweise ihr Einsatz als Kühlmedien in Kernkraftwerken untersucht wurde [43]. Für den in dieser Arbeit betrachteten Anwendungsfall, d.h. untere Betriebsgrenze bei möglichst niedrigen Temperaturen und die durch den Dampfdruck des beigemischten Wassers beschränkten oberen Temperaturbetriebsgrenzen, sind die oben beschriebenen Eigenschaften weniger gut geeignet.
Des Weiteren stellt bei Chloriden die hohe Korrosionsneigung gegenüber Stählen eine große Herausforderung dar [7]. Auch die Kombination mit Wasser würde die Korrosionsraten der Strukturwerkstoffen beim Einsatz von Chloriden zusätzlich erhöhen [44].

Carbonate Carbonatsalze besitzen in der Regel ähnliche Schmelztemperaturen und -enthalpien wie Chloridsalze, was in Abbildung 3.2 erkennbar ist. Neben ihren hohen Energiedichten zeichnen sich Carbonate durch hohe chemische Stabilität bei erhöhten Temperaturen aus. Allerdings liegen die Schmelztemperaturen und damit der untere Betriebsbereich selbst bei Eutektika häufig nahe der 400 °C [7]. Daher werden sie typischerweise für Hochtemperaturanwendungen in Betracht gezogen. Nachteilig sind die vergleichsweise höheren Materialkosten [12] sowie die in der Regel geringe Löslichkeit vieler Carbonate in Wasser [45]. In wässriger Lösung bilden Carbonate zudem dynamische Reaktionssysteme, die die Betriebsführung eines Speichers komplexer machen können [16].

Fluoride Von den hier betrachteten Salzklassen, haben Fluoride die höchsten Energiedichten und Schmelztemperaturen. Analog zu Carbonaten und Chloriden werden sie deshalb vorrangig für Hochtemperaturanwendungen, wie Nuklearreaktorkühlung, eingesetzt. Ebenfalls sind die für Speichermedien relevanten thermophysikalischen Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit und thermische Stabilität positiv hervorzuheben. Gegen den Einsatz bei moderaten Temperaturen sprechen die hohen Schmelztemperaturen, auch bei Mischungen, und ihr korrosives Verhalten [7]. Des Weiteren besteht beim Einsatz mit Wasser bei hohen Temperaturen die Gefahr der Bildung von Fluorwasserstoff, welches toxisch ist und sicherheitstechnische Maßnahmen erfordert [46, 47].

Die Untersuchung potenzieller Salze wird auf die Gruppe der Nitratsalze beschränkt. Chloride und Fluoride werden aufgrund ihrer erhöhten Korrosionsneigung, insbesondere in Kombination mit Wasser, nicht berücksichtigt. Carbonate weisen im Vergleich höhere Schmelztemperaturen und geringere Löslichkeiten in Wasser auf und sind daher für den betrachteten Anwendungsfall weniger geeignet. Für den hier relevanten moderaten Temperaturbereich, der insbesondere durch die mit steigender Temperatur stark zunehmenden Dampfdrücke begrenzt wird, besitzen Nitratsalze die günstigsten Eigenschaften.

3.4. Nutzwertanalyse zur Auswahl geeigneter Nitratsalze

Im Folgenden wird im Rahmen der Nutzwertanalyse die Eignung von verschiedenen Nitratsalzen anhand der oben beschriebenen Eigenschaften und jeweiliger Gewichtung bewertet. Innerhalb der Nitratsalze werden Kandidaten betrachtet, die Salzhydrate bilden, sowie auch Salze, die wässrige Lösungen bilden. Dies soll eine Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Speichermechanismen und chemischen Eigenschaften herstellen. Des Weiteren soll auch Natriumnitrit betrachtet werden, da es ähnliche thermochemische Eigenschaften wie Nitratsalze besitzt und unter anderem Teil der *Hitec*-Mischung ist.
Bei den späteren experimentellen Untersuchungen sollen je ein Salzhydrat bildendes sowie ein Lösung bildendes Salz untersucht werden, um die Handhabung und Verhalten beider Systeme kennenzulernen. Außerdem sollen anschließend noch Mischungen der beiden Salze mit Wasser betrachtet werden, um auch das Betriebsverhalten eines ternären Systems zu untersuchen.

3.4.1. Methodik der Nutzwertanalyse

Für die Nutzwertanalyse werden die folgenden Salze betrachtet:

(i) **Salzhydrate:** Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$, Lithiumnitrat $LiNO_3$, Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2$

(ii) **Salzlösungen:** Kaliumnitrat KNO_3, Natriumnitrat $NaNO_3$, Natriumnitrit $NaNO_2$

Diese Salze werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften in den in Kapitel 3.1 definierten Kategorien untersucht. Innerhalb jeder Kategorie werden die Eigenschaften mit 1 bis 5 Punkten bewertet. Die Bedeutung der Bewertung ist in Tabelle 3.2 erläutert. Zur Ermittlung der jeweiligen Bewertungen werden je nach Kategorie entweder die Eigenschaften der sechs Salze untereinander verglichen oder mit Referenzwerten von den klassischen Salzmischungen verglichen. Die Bewertungsgrundlage wird für jede Kategorie im folgenden Abschnitt erläutert.

Bewertung	Bedeutung
5	sehr gute Eigenschaften
4	gute Eigenschaften
3	durchschnittliche Eigenschaften
2	schlechte Eigenschaften
1	sehr schlechte Eigenschaften

Tabelle 3.2.: Bewertungsschema der Nutzwertanalyse

Des Weiteren werden bei den folgenden Berechnungen und der Literaturrecherche Wassermassenanteile am Gesamtsystem festgelegt. Dies soll die Vergleichbarkeit der Berechnungen gewährleisten. Für hydratbildende Salze wird jeweils die Hydratationsstufe als Ausgangswert angenommen, die im Bereich der unteren Temperaturgrenzen stabil ist. Die daraus resultierenden Wassermassenanteile sind in Tabelle 3.3 angegeben. Für die Salzlösungen werden einheitlich maximal 30 % Wasser als Randbedingung angenommen. Dieser Wassermassenanteil entspricht ungefähr dem von Calciumnitrat-Tetrahydrat, also der höchsten Hydratationsstufe des Calciumnitrats. Höhere Wassermassenanteile sind wegen der zu erwartenden Dampfdrücke nicht relevant. Niedrigere Wassermassenanteile reduzieren aufgrund der begrenzten Löslichkeiten die Änderung der gelösten Salzmasse. Damit verringert sich die maximal nutzbare Kristallisationsenthalpie beim Entladen des Wärmespeichers und Salzlösungen werden im Vergleich zu Salzhydraten benachteiligt.

Salz	System	Wassermassenanteil [%]
Calciumnitrat	Salzhydrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$)	30,5
Lithiumnitrat	Salzhydrat ($LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$)	44,0
Magnesiumnitrat	Salzhydrat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$)	42,2
Kaliumnitrat	wässrige Salzlösung	30,0
Natriumnitrat	wässrige Salzlösung	30,0
Natriumnitrit	wässrige Salzlösung	30,0

Tabelle 3.3.: Übersicht der Salz-Wasser-Systeme und ihrer Massenverhältnisse

3.4.2. Ergebnisse der Nutzwertanalyse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Nutzwertanalyse nach Kategorien und Gesamtbewertung dargestellt. Zunächst werden die Salze hinsichtlich aller Bewertungskategorien analysiert. Es folgt eine Gesamtübersicht einschließlich der Begründung zur Salzwahl.

Wärmespeicherpotenzial

Das Wärmespeicherpotenzial wird wie oben beschrieben in ein theoretisch maximales und ein entsprechend der definierten Temperaturgrenzen nutzbares Potenzial unterteilt. Die Trennung soll dafür sorgen, dass theoretische Potenziale, die technisch kaum oder gar nicht nutzbar sind, nicht überbewertet werden. Dieser Grundsatz gilt insbesondere, da das thermodynamische und kinetische Verhalten von Salz-Wasser-Systemen unter den betrachteten Rahmenbedingungen nicht vollständig bekannt ist. Dies betrifft sowohl Salzhydrate als auch wässrige Salzlösungen. Des Weiteren wird zunächst, wie in Kapitel 2.3 erklärt, zwischen Speichermechanismen von Salzlösungen und Salzhydraten unterschieden. Die Verdampfungsenthalpie sowie sensible Wärmeanteile von reinem Wasser werden nicht berücksichtigt. Das zugegebene Wasser wird in dieser Arbeit primär als Arbeits- und nicht als
Speichermedium angenommen. Außerdem sind die Wassermassenanteile der betrachteten Systeme in einer ähnlichen Größenordnung, sodass sich die absoluten Differenzen der Speicherpotenziale nicht signifikant verändern würden. Das Wassermanagement und mögliche weitere Speicherpotenziale in Salz-Wasser-Systemen sollte jedoch in konkreten Anwendungsfällen geprüft werden.
Für Calciumnitrat, Lithiumnitrat und Magnesiumnitrat werden zunächst stabile Hydratstufen sowie ihre Temperaturbereiche identifiziert. Anschließend werden die Standardbildungsenthalpien $\Delta H^\circ_{\mathrm{f},i}$ dieser Hydratstufen benötigt. Nach dem Satz von Hess gilt:

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{hyd}} &= \frac{\Delta H^\circ_{\mathrm{R}}}{M_{\mathrm{ges}}} \\ \Delta H^\circ_R &= \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \Delta H^\circ_{\mathrm{f},i} - \sum_{\text{Edukte}} \nu_j \Delta H^\circ_{\mathrm{f},j} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Über Gleichung 3.1 wird die Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ_{\mathrm{R}}$ und damit die freiwerdende oder zugeführte Wärmemenge bestimmt. Die massenspezifische Wärmemenge q_{hyd} ergibt sich aus dem Quotienten der Reaktionsenthalpie und der molaren Masse des betrachteten Reaktionssystems M_{ges}. Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i für Produkte und ν_j für Edukte werden entsprechend der betrachteten Reaktionsgleichung eingesetzt [48].
Anders werden die thermochemischen Speichermengen bei den Salzlösungen berechnet. Für Kaliumnitrat KNO_3, Natriumnitrat $NaNO_3$ und Natriumnitrit $NaNO_2$ werden Solubilitätskurven genutzt, um deren temperaturabhängige Massenanteile der gesättigten Lösung zu bestimmen. Die bei einer Temperaturänderung zusätzlich lösbaren bzw. auskristallisierenden Salzmassen können so bestimmt werden. Zur Berechnung des nutzbaren Massenanteils $w_{s,\mathrm{cr}}$ im Temperaturbereich von T_a bis T_e gilt:

$$w_{s,\mathrm{cr}} = \frac{m_{s,\mathrm{gelöst}}(T_e) - m_{s,\mathrm{gelöst}}(T_a)}{m_{\mathrm{ges}}} \tag{3.2}$$

$$m_{\mathrm{ges}} = m_s + m_w \tag{3.3}$$

Dabei beschreiben m_s, m_w und m_{ges} die konstanten Massen des Salzes, des Wassers sowie des gesamten Salz-Wasser-Systems. Die thermochemisch gespeicherte Wärmemenge bezogen auf die Gesamtmasse des Systems q_{cr} ergibt sich zu:

$$q_{\text{cr}} = w_{s,\text{cr}} \cdot \Delta h_{\text{cr}} \tag{3.4}$$

Werte für die Kristallisationsenthalpie Δh_{cr} werden der Literatur entnommen und sind für die betrachteten Nitratsalze in Tabelle 3.4 aufgelistet. Die nutzbaren Massenanteile $w_{s,\text{cr}}$ werden über die Solubilitätskurven der Salze in Wasser bestimmt. Die Verläufe sind für KNO_3, $NaNO_3$ und $NaNO_2$ in Abbildung 3.3 dargestellt [49–51]. Zur Solubilität von Natriumnitrit liegen oberhalb von 70% Salzmassenanteil keine Daten vor. Der Verlauf wird daher vereinfacht bis zum Schmelzpunkt von reinem Natriumnitrat linear extrapoliert.

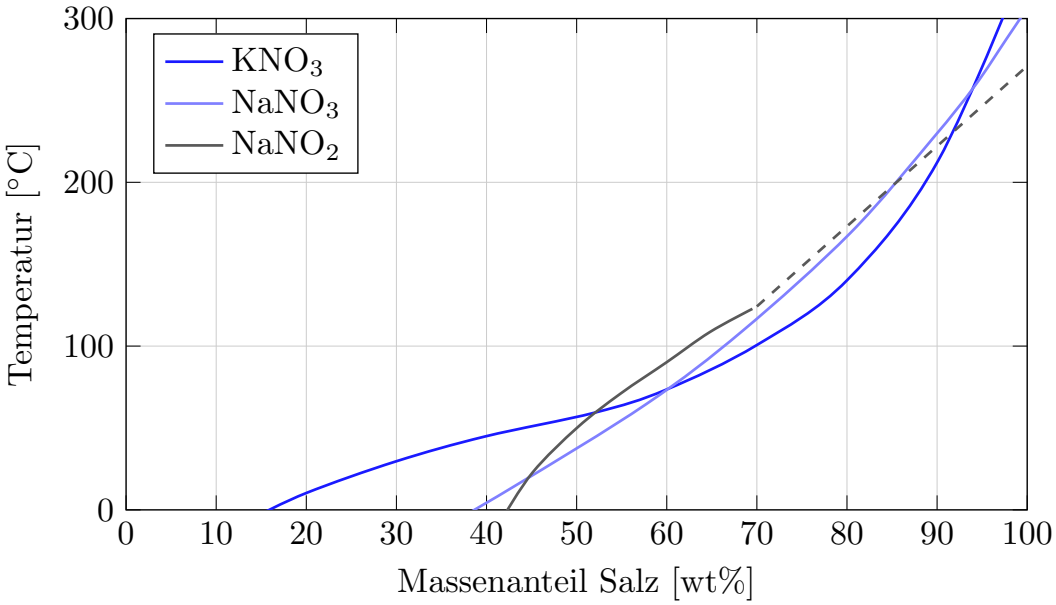


Abbildung 3.3.: Solubilitätskurven von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Natriumnitrit [49–51]

Die nutzbaren Massenanteile werden über die untere Prozesstemperatur T_a und eine obere Randbedingung bestimmt. Die obere Randbedingung wird durch eine maximale Prozesstemperatur T_e oder den zuvor definierten gelösten Salzmassenanteil $w_{s,\max}(T)$ von 70% festgelegt. Die Solubilitätskurven sind für die hier untersuchten Nitratsalze innerhalb der betrachteten Temperaturgrenzen steigend. Daher liegt nach Erreichen der gesättigten Lösung mit 70% Salzmassenanteil bei weiterer Temperaturerhöhung stets eine ungesättigte Lösung vor.
Für den unteren Betriebspunkt wird über den Schnittpunkt aus der T_a-Horizontalen und der jeweiligen Solubilitätskurve der Massenanteil von Salz der gesättigten Lösung $w_{s,\text{sat}}(T_a)$ abgelesen. Falls der Salzmassenanteil der gesättigten Lösung $w_{s,\text{sat}}$

Stoff	T_m [°C]	$c_{p,\mathrm{s}}$ [kJ kg^{-1} K^{-1}]	$c_{p,\mathrm{l}}$ [kJ kg^{-1} K^{-1}]	h_{fus} [kJ kg^{-1}]	$\Delta H^{\circ}_{\mathrm{f},i}$ [kJ mol^{-1}]	h_{cr} [kJ kg^{-1}]	M [g mol^{-1}]
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	42,7 [52]	1,36 [53]	2,22 [53]	138,9 [54]	-2131,9 [49]	–	236,15 [55]
$Ca(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	51,1 [52]	1,33 [55]	–	–	-1833,9 [49]	–	218,13 [55]
$Ca(NO_3)_2$	561,0 [52]	0,88 [56]	1,50 [56]	(145,3)^z [57]	-936,8 [49]	–	164,09 [52]
$LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$	29,9 [58]	1,70 [58]	2,87 [58]	291,3 [58]	-1594,9^r [59]	–	131,95 [60]
$LiNO_3$	253,0 [61]	1,52 [62]	1,86 [62]	357,0 [57]	-483,0 [62]	–	68,95 [60]
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	89,9 [63]	1,75 [54]	2,15 [54]	158,0 [54]	-2613,3 [64]	–	256,41 [55]
$Mg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$	130,9 [63]	–	–	–	-1409,2 [64]	–	184,32 [60]
$Mg(NO_3)_2$	330,0^z [65]	1,24 [55]	–^{z}	–^{z}	-791,0 [66]	–	148,32 [60]
KNO_3	334,0 [52]	0,95 [52]	1,39 [57]	95,5 [57]	–	-195,8 [49]	101,10 [55]
$NaNO_3$	306,8 [52]	1,10 [52]	1,64 [57]	179,8 [57]	–	-117,4 [67]	85,00 [55]
$NaNO_2$	271,0 [68]	0,92 [52]	1,67 [57]	204,4 [57]	–	-202,9 [69]	69,00 [55]
H_2O (l)	–	–	4,20 [55]	–	-285,8 [49]	–	18,02 [55]

Tabelle 3.4.: Thermophysikalische Eigenschaften der untersuchten Salzhydrate und wasserfreien Salze. T_m = Schmelztemperatur, $c_{p,\mathrm{s}}$ = spezifische Wärmekapazität (fest), $c_{p,\mathrm{l}}$ = spezifische Wärmekapazität (flüssig), h_{fus} = Schmelzenthalpie, $\Delta H^{\circ}_{\mathrm{f},i}$ = Standardbildungsenthalpie, h_{cr} = Kristallisationsenthalpie, M = molare Masse, ^{z} = Zersetzung, ^{r} = berechneter Wert.

bei der Temperatur T_e kleiner als 70% ist, wird der Wert $w_{s,\mathrm{sat}}(T_e)$ analog bestimmt. Andernfalls wird $w_{s,\mathrm{sat}}(T_e)$ gleich 70% gesetzt.

Für die sensiblen Speicheranteile werden zudem die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der Speichermedien benötigt. Diese werden vereinfacht über die jeweiligen Temperaturbereiche gemittelt. Die Berechnung der massenspezifischen Wärmemenge wird dann analog zu Gleichung 2.1 mit Gleichung 3.5 für alle Temperaturbereiche i bestimmt.

$$q_{\mathrm{sen}} = \bar{c}_p(T_{e,i} - T_{a,i}) \tag{3.5}$$

Für die latent gespeicherte Wärme $q_{\mathrm{lat,i}}$ gibt es in der Literatur massenspezifische Werte. Da die latente Wärmeanteile bei diskreten Schmelztemperaturen isotherm zur Gesamtspeichermenge addiert werden, sind keine gesonderten Rechnungen notwendig. Für die Berechnung des praktisch nutzbaren Wärmespeicherpotenzials wird lediglich geprüft, ob die Schmelzpunkte innerhalb der definierten Prozesstemperaturgrenzen liegen.

Die Übergänge zwischen einzelnen Hydratstufen erfolgen daher nicht bei diskreten Temperaturen, sondern über Temperaturintervalle, die in der Literatur teilweise unterschiedlich angegeben werden. Die im Folgenden verwendeten Werte stellen repräsentative Bereiche dar und werden für die weiteren Berechnungen vereinfachend angesetzt.
Calciumnitrat ist stark hygroskopisch und bildet bei Raumtemperatur ein stabiles Tetrahydrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$), das bei 42,7 °C schmilzt. Dehydratationsprozesse sind stark von Randbedingungen wie Heizrate und Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre abhängig. Im Temperaturbereich von 50 °C bis 150 °C kommt es zur Abgabe von Kristallwasser und Bildung von Calciumnitrat-Trihydrat. Weitere Wärmezufuhr führt zur vollständigen Dehydratation des Calciumnitrats bei ca. 230 °C. Das wasserfreie Nitrat liegt dann bis zu seinem Schmelzpunkt von 561 °C fest vor. Die Zersetzung in Calciumoxid und Stickoxide beginnt knapp über dem Schmelzpunkt [52, 68, 70, 71].
Lithiumnitrat bildet ein Trihydrat ($LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$), das einen niedrigen Schmelzpunkt von 29,9 °C besitzt. Das Ausnutzen der Schmelzenthalpie ist daher für viele typische Haushalts- und Industrieanwendungen nicht ohne den Einsatz zusätzlicher Komponenten, wie z. B. einer Wärmepumpe, möglich. Die Dehydratation endet bei 117 °C. Das anschließend feste, anhydrische Lithiumnitrat zersetzt sich unmittelbar über seiner Schmelztemperatur von 253 °C in Lithiumnitrit. Lithiumnitrit ist bis ca. 300 °C stabil, bevor es sich wiederum unter Abgabe von Stickoxiden zersetzt, wobei dieser Prozess erst ab 350 °C eine signifikante Reaktionskinetik erreicht [58, 61, 72]. Aufgrund ihrer korrosiven Eigenschaften und den zu erwartenden irreversiblen Stoffumwandlungen sollte ein Betrieb über den Temperaturpunkt der Bildung erster Stickoxide vermieden werden.

Im Vergleich zu Calciumnitrat erfolgt der Dehydratationsprozess von Magnesiumnitrat über einen breiteren Temperaturbereich und mit weniger klar abgegrenzten Hydratstufen. Das bei Raumtemperatur stabile Hexahydrat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$) schmilzt bei 90 °C. Es bildet sich Kristallwasser und niedrigere Hydratstufen, die weniger diskrete Temperaturbereiche einnehmen wie die Hydrate des Calciumnitrats. Sowohl das Auftreten der Hydratstufen als auch die Temperatur der Anhydridbildung sind von der umgebenden Atmosphäre und der Heizrate abhängig. Nandal et al. [73] haben für verschiedene Heizraten experimentelle Dekompositionskurven erstellt. Danach beginnt die Dekomposition des Anhydrids bei schnellem Aufheizen um ca. 450 °C, bei geringerer Heizrate bereits bei 370 °C. Stoffdatenbanken nennen 330 °C als Zersetzungstemperatur [74]. Diese wird für eine konservative Abschätzung genutzt. Zur Vereinfachung sollen wie bei Zhang et al. [65] und Paulik et al. [75] die zwei dominanten Hydratstufen betrachtet werden. Hier wird ein Temperaturbereich von 150 °C bis 200 °C für das Dihydrat als dominante Komponente angegeben.
Die beschriebenen Dekompositionspfade und Schmelztemperaturen sind in den Tabellen 3.5 und 3.4 zusammengefasst und werden bei den späteren Berechnungen die unterschiedlichen Abschnitte in den Speicherverläufen bestimmen.

T_a [°C]	T_e [°C]	**Dekompositionsprozess**	**Quelle**
50	150	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O \longrightarrow Ca(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O + H_2O$	
150	230	$Ca(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 3\,H_2O$	[68]
550	600	$Ca(NO_3)_2 \longrightarrow CaO + NO_x$	
30	117	$LiNO_3 \cdot 3\,H_2O \longrightarrow LiNO_3 + 3\,H_2O$	
253	>447	$LiNO_3 \longrightarrow LiNO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$	[61, 72]
300	>350	$2\,LiNO_2 \longrightarrow Li_2O + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$	
90	150	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O \longrightarrow Mg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O + 4\,H_2O$	
200	330	$Mg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2\,H_2O$	[65]
330	450	$Mg(NO_3)_2 \longrightarrow MgO + NO_x$	

Tabelle 3.5.: Vereinfachte Dekompositionspfade für die Hydrate von Calcium-, Lithium- und Magnesiumnitrat

Im Folgenden werden die Ergebnisse und betrachteten Grenzen aller Salze sowohl für den erwartbar nutzbaren Betriebsbereich, als auch für den theoretisch maximalen anhand der zuvor zusammengefassten Randbedingungen bestimmt. Anhand dieser Grenzen werden auch die massenspezifischen speicherbaren Wärmemengen q_{ges} berechnet, die sich über die Summe aller gespeicherten Wärmemengen q_i bestimmen:

$$q_{\text{ges}} = \sum_i q_i \tag{3.6}$$

In Tabelle 3.6 werden die Wärmespeicherpotenziale der Salzhydrate gezeigt. Die Anfangstemperatur wird für den theoretisch maximalen Bereich auf $T_a = 0\,°C$ gesetzt.

Der Betrieb unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser ist für die meisten Anwendungen nicht sinnvoll. Gleichzeitig werden jedoch die Schmelzenthalpien von niedrigschmelzenden Salzhydraten einbezogen. Für das erwartbar nutzbare Wärmespeicherpotenzial werden für T_a 60 °C angesetzt, da diese Temperatur z. B. für die Warmwasseraufbereitung nach DIN 1988-200 und Vorgaben des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. ausreichend ist [76, 77].
Bis zu seinem Schmelzpunkt T_m wird die sensible Wärme mit der Wärmekapazität des kristallinen Salzhydrats $c_{p,s}$ bestimmt. Anschließend wird der Betrag des Latentwärmeanteils für das Salzhydrat q_{lat} hinzugefügt. Es folgen ein oder mehrere Abschnitte sensibler Wärmezufuhr. Die genutzten Wärmekapazitäten werden linear über den Temperaturbereich zwischen $c_{p,l}$ des Hydrats und $c_{p,s}$ des dehydrierten Salzes gemittelt. Dem liegt die vereinfachte Annahme zugrunde, dass der Massenstrom des ausgeschiedenen und als verdampft angenommenen Kristallwassers konstant ist. Dekompositionsprozesse und damit die Mischungs- sowie Phasenzustände sind komplex und von verschiedenen Parametern abhängig, sodass Werte für Wärmekapazitäten in diesem Zustand auch in der Literatur kaum zu finden sind. Daher ist eine lineare Näherung der Wärmekapazität ein geeigneter Kompromiss. Die entsprechende Gleichung für die gemittelten Wärmekapazitäten lautet:

$$\bar{c}_{p,\mathrm{H}}(T) = c_{p,\mathrm{H,l}} + \frac{T - T_{\mathrm{m,H}}}{T_{\mathrm{e,dehyd}} - T_{\mathrm{m,H}}} \left(c_{p,\mathrm{S,s}} - c_{p,\mathrm{H,l}}\right) \tag{3.7}$$

Die Indizes "S" und "H" werden für reines Salz bzw. Salzhydrat verwendet. Im Folgenden wird analog für Salzlösungen der Index "L" verwendet.
Der thermochemische Speicheranteil, der in demselben Temperaturbereich zugeführt wird, wird entsprechend addiert. Die Standardbildungsenthalpien der betrachteten Hydratstufen von Calcium- und Magnesiumnitrat werden der Literatur entnommen. Für Lithiumnitrat-Trihydrat war kein Wert zu finden, die Reaktionsenthalpie für die Dehydratation wurde jedoch von Nedeljković [59] bestimmt. Der Wert für die Standardbildungsenthalpie von Lithiumnitrat-Trihydrat in Tabelle 3.4 wurde auf dieser Grundlage mit Gleichung 3.1 berechnet.
Nach der vollständigen Dehydratation wird der sensible Anteil unter Verwendung der Wärmekapazität des dehydrierten, kristallinen Salzes bis zur Schmelztemperatur berechnet. Die anschließenden Schmelzprozesse werden für Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$, Lithiumnitrat $LiNO_3$ und Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2$ nicht berücksichtigt, da unmittelbar nach dem Schmelzpunkt ihre Zersetzung beginnt. Diese Zersetzungstemperaturen bestimmen also T_e für die theoretisch maximalen Wärmespeicherpotenziale. Für die praktisch nutzbaren Potenziale wird T_e = 200 °C gesetzt, da hier Sättigungsdampfdrücke von Wasser bereits 15bar erreichen.

Tabelle 3.7 zeigt die Wärmespeicherpotenziale für die Nitratsalzlösungen. Analog zu den Hydraten werden für die Anfangstemperaturen in den beiden Szenarien $T_{a,\max}$ = 0 °C und $T_{a,\mathrm{real}}$ = 60 °C angenommen. Die Wärmekapazitäten werden bis zur Siedetemperatur der Salzlösungen nach den Massenverhältnissen von Salz und Wasser gemittelt:

System	T_a [°C]	T_e [°C]	$q_{sen,H,s}$ [kJ kg^{-1}]	$q_{sen,H,l}$ [kJ kg^{-1}]	$q_{sen,S,s}$ [kJ kg^{-1}]	q_{lat} [kJ kg^{-1}]	q_{chem} [kJ kg^{-1}]	q_{ges} [kJ kg^{-1}]
$Ca(NO_3)_2$	0	550	58,5	290,4	281,6	138,9	219,1	988,5
	60	200	0,0	223,3	0,0	0,0	164,0	387,3
$LiNO_3$	0	253	51,0	190,6	206,7	291,3	254,5	994,1
	60	200	0,0	111,7	126,2	0,0	166,7	404,6
$Mg(NO_3)_2$	0	330	157,5	407,1	0,0	158,0	418,6	1141,2
	60	200	52,5	213,4	0,0	158,0	191,9	615,8

Tabelle 3.6.: Aufteilung des gravimetrischen Wärmespeicherpotenzials der betrachteten Salzhydrate in sensible (q_{sen}), latente (q_{lat}) und thermochemische Anteile (q_{chem}) für einen theoretischen sowie einen praktisch nutzbaren Betriebsfall. Indizes: H: Hydrat, L: Salzlösung, S: reines Salz, s: fest, l: flüssig

$$\bar{c}_{p,L} = w_w c_{p,w} + w_s c_{p,s} \tag{3.8}$$

$$w_w + w_s = 1 \tag{3.9}$$

Dabei sind $c_{p,w}$ und $c_{p,s}$ die Wärmekapazitäten von Wasser und des jeweiligen reinen Nitratsalzes, w_w und w_s die Massenanteile von Wasser und Salz.
Nach dem Siedepunkt wird zur Vereinfachung konservativ mit der Wärmekapazität des festen Salzes gerechnet. Bei Erreichen der Schmelztemperaturen des Salzes wird der Latentwärmeanteil zum Speicherpotenzial hinzugefügt. Anschließend wird ein weiterer sensibler Anteil mit der Wärmekapazität des flüssigen Salzes, $c_{p,l}$ bis zum Erreichen der maximalen Betriebstemperatur T_e addiert. Die Definition von T_e ist identisch mit der bei den Salzhydraten.

System	T_a [°C]	T_e [°C]	$q_{sen,L}$ [kJ kg^{-1}]	$q_{sen,S,s}$ [kJ kg^{-1}]	$q_{sen,S,l}$ [kJ kg^{-1}]	q_{lat} [kJ kg^{-1}]	$w_{s,cr}$ [%]	q_{cr} [kJ kg^{-1}]	q_{ges} [kJ kg^{-1}]
KNO_3	0	400	222,0	208,1	91,7	66,9	64,2	121,9	809,6
	60	200	106,2	80,8	0,0	0,0	37,1	70,4	257,4
$NaNO_3$	0	380	243,0	205,8	120,1	125,9	51,1	60,0	845,3
	60	200	121,2	88,0	0,0	0,0	31,2	36,6	246,2
$NaNO_2$	0	330	243,7	131,6	98,5	143,1	47,9	97,2	851,3
	60	200	114,2	66,2	0,0	0,0	37,4	75,9	271,6

Tabelle 3.7.: Aufteilung des gravimetrischen Wärmespeicherpotenzials der betrachteten Salzlösungen in sensible (q_{sen}), latente (q_{lat}) und thermochemische Anteile (q_{cr}) für einen theoretischen sowie einen praktisch nutzbaren Betriebsfall. Indizes: L: Salzlösung, S: reines Salz, s: fest, l: flüssig

Für die Bewertung der Wärmespeicherpotenziale werden nur die hier verwendeten Salz-Wasser-Systeme miteinander verglichen. Ein Einbeziehen der Eigenschaften von kommerziell genutzten Salzmischungen ist nicht sinnvoll, da für die hier definierten Grenzen und Rechnungen stets die Anwesenheit von Wasser eine entscheidende Rolle spielt.
Sowohl für die theoretische als auch die praktisch nutzbare Wärmespeichermengen zeigt Magnesiumnitrat die größten Werte und wird mit *sehr guten Eigenschaften* bewertet. Bei den theoretischen Speichermengen ist der Abstand zu den beiden anderen Salzhydraten weniger deutlich als bei den praktisch Nutzbaren. Calciumnitrat und Lithiumnitrat erhalten daher jeweils eine *gute Bewertung* für die theoretischen Wärmespeicherpotenziale und eine *durchschnittliche* für den praktisch nutzbaren Anteil. Im Vergleich zu den Salzhydraten sind große Differenzen in der praktisch nutzbaren Wärmespeichermenge der Salzlösungen erkennbar. Magnesiumnitrat besitzt teilweise ein mehr als doppelt so hohes Speicherpotenzial, Calcium- und Lithiumnitrat liegen ca. 50% über dem Potenzial der drei betrachteten Salzlösungen. Da sich die drei Salzlösungen auf etwa einem Level befinden, werden alle mit *schlechten Eigenschaften* bewertet. Bei der theoretischen Wärmespeichermenge bewegen sich die Salzlösungen hingegen auf einem ähnlichen Niveau wie Calcium- und Lithiumnitrat, liegen jedoch bis auf Natriumnitrit um ca. 10% darunter. Natriumnitrit erhält daher eine *gute Bewertung*, Kaliumnitrat und Natriumnitrat haben *durchschnittliche Eigenschaften*.

Korrosionsneigung

Für die Bewertung der Korrosionsneigung der Salzhydrate und -lösungen werden Kombinationen mit unterschiedlichen Werkstoffen betrachtet. Die Werkstoffauswahl richtet sich nach den häufig für Speicheranwendungen, insbesondere Tanks für Salzspeicher, verwendeten Werkstoffgruppen. Des Weiteren wird zwischen reinen Salzsystemen und Salz-Wasser-Systemen differenziert, da diese andere und erwartbar höhere Korrosionsraten verursachen können. Der Fokus dieser Bewertung liegt vorrangig auf Salz-Wasser-Systemen, wobei für einige Werkstoffkombinationen keine oder lückenhafte Literaturdaten vorliegen.
Die Ergebnisse verschiedener Korrosionsversuche sind in Tabelle 3.8 als Matrix dargestellt. Insbesondere für Salz-Wasser-Systeme fehlen Datenpunkte in hohen Temperaturbereichen. Die Versuche bei Salzlösungen wurden vorwiegend bis zum Siedepunkt, bei den Hydraten meist bis 100 °C durchgeführt. Die maximalen Temperaturen der jeweiligen Versuche sind in der Matrix unter dem Ergebnis der Korrosionsbewertung angegeben. Die Symbole "+", "o" und "-" wurden auf Grundlage der Interpretationen der jeweiligen Quellen vergeben, d. h. Korrosionsraten und -mechanismen, wie Pitting, werden nicht explizit verglichen. Diese Entscheidung wurde aufgrund der teilweise unvollständigen Angaben zu Korrosionsraten getroffen. Außerdem unterschieden sich die Versuchsbedingungen oder wurden teilweise nicht detailliert beschrieben. Als geeignet ("+") werden Kombinationen aus Werkstoff und Speichermedium bezeichnet, wenn keine oder sehr geringe globale Korrosionsraten und keine kritischen lokalen Mechanismen auftreten. Bei moderaten Korrosionsraten oder -mechanismen

liegt eine bedingte Eignung ("o") vor. Ungeeignet ("–") sind Ergebnisse mit hohen Korrosionsraten. Die Auslagerungszeiten und -temperaturen der betrachteten Korrosionsversuche lagen, sofern angegeben, zwischen 1000 h und 8760 h und bis maximal 600 °C. In den meisten Fällen wurde zwischen 2000 h und 4000 h ausgelagert. Das *Corrosion Handbook* von Sandvik Steel [78], das einen großen Teil der Daten lieferte, macht leider keine Angaben zu den genauen Auslagerungszeiten und Zyklen.
Für eine Einordnung der Korrosionsneigung im Rahmen dieser Nutzwertanalyse können hinreichende Ableitungen aus den Ergebnissen gezogen werden. Dennoch sollten, aufgrund ihrer Bedeutung für thermische Langzeitspeicher, umfassende Korrosionstests für eingesetzte Speichermedien durchgeführt werden.
Kohlenstoff- und niedriglegierte Stähle zeigen erhöhte Korrosionsraten. Das gilt bereits bei moderaten Temperaturen und insbesondere für Korrosionsversuche mit Salz-Wasser-Systemen [78, 79]. Martensitische Stähle zeigen bei den getesteten Kombinationen gute Eigenschaften. Eine Ausnahme bildet Kaliumnitrat bei hohen Temperaturen [78, 80]. Allerdings kann bei martensitischen und ferritischen Stählen im Bereich von 300 °C bis 500 °C die sogenannte 475 °C-Versprödung auftreten, die zu einem Verlust an Zähigkeit führt [34]. Da der Wärmespeicher möglichst auch für diesen Temperaturbereich ausgelegt werden soll, sind martensitische Stähle nur bedingt geeignet. Austenitische Stähle zeigen in den betrachteten Versuchen sehr geringe Korrosionsraten. Für jedes betrachtete Salz-Wasser-System liegt mit dieser Werkstoffgruppe mindestens eine Kombination vor, die für die Möglichkeit von Langzeiteinsätzen spricht [78, 81, 82]. Grundsätzlich sind austenitische Stähle unter Luftatmosphäre bis zu 1000 °C beständig. Allerdings reduziert die Anwesenheit von Wasser die maximalen Betriebstemperaturen [34]. Ebenfalls gute Ergebnisse erzielten die Korrosionstests mit Duplex-, Super-Duplex-Stählen und Titan. Bei Erstgenannten bilden sich bei erhöhten Temperaturen intermetallische Phasen, die zu Versprödung und zu Verlust der Korrosionsresistenz führen können. Titan gehört zu den teuersten technisch eingesetzten Werkstoffen und hat daher eine begrenzte Relevanz [34, 78, 83]. Zu hochlegierten Nickel-Basis-Legierungen liegen keine Korrosionsdaten mit Salzhydraten und Salzlösungen vor. Grundsätzlich gelten sie als sehr korrosionsresistent, gleichzeitig aber auch kostenintensiv [83, 84]. Die betrachteten Leichtmetalle Aluminium und Kupfer sind weitestgehend ungeeignet [80, 82, 85, 86]. Keramische Werkstoffe werden trotz allgemein guter Korrosionseigenschaften aufgrund des hohen Kostenfaktors ausgeschlossen [83].

Insgesamt bieten austenitische Stähle den besten Kompromiss aus Festigkeit, Korrosionsresistenz und Wirtschaftlichkeit. Sie werden bereits in zahlreichen Anwendungen als Werkstoff für thermische Energiespeicher eingesetzt [34]. Für die betrachteten Salz-Wasser-Systeme zeigen austenitische Stähle überwiegend sehr geringe Korrosionsraten. Eine Ausnahme bildet Magnesiumnitrat-Hexahydrat in Kombination mit Cr-Ni-Stählen. Vor diesem Hintergrund liegt der Fokus der Bewertung auf austenitischen Stählen. Zusätzlich berücksichtigt werden die getesteten Temperaturbereiche, die Kombinationen mit anderen Werkstoffen und eventuelle Lücken in der Matrix.

		$Ca(NO_3)_2$		$LiNO_3$		$Mg(NO_3)_2$		KNO_3		$NaNO_3$		$NaNO_2$	
		H	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**L**	**S**	**L**	**S**	**L**	**S**
Kohlenstoff- und niedriglegierte Stähle		−[79] 50			o[g] [87] 390	−[79] 90			o[g] [88] 320	−[78] BP	o[g] [88] 320		+[g] [89] 550
Martensitische Stähle						+[80] 70		+[78] BP	−[78] 550	+[78] BP	+[78] 360	+[78] BP	
Austenitische Stähle	Cr–Ni	+[78] 100				o[g] [81] 95		+[78] BP	+[78] 550	+[78] BP	+[78] 360	+[78] BP	+[g] [89] 550
	Cr–Ni–Mo	+[78] 100	+[78] 148	+[82] 50		+[g] [81] 95		+[78] BP	+[78] 550	+[78] BP	+[78] 360	+[78] BP	+[g] [89] 550
	Ti-stab.				+[g] [90] 240						+[g] [90] 240		
Hochlegierte austenitische Stähle		+[78] 100	+[78] 148					+[78] BP	+[78] 550	+[78] BP	+[78] 360	+[78] BP	
Duplex- /Superduplexstähle		+[78] 100	+[78] 148	+[82] 50				+[78] BP		+[78] BP	+[78] 360	+[78] BP	
Hochlegierte Ni-Basis-Legierungen	Ni–Cr										+[88] 530		
	Ni–Cr–Fe								+[g] [88] 600		+[88] 530		−[g] [88] 70
	Ni–(Cr)–Mo			+[82] 50					+[g] [91] 500		+[g] [91] 500		
Titan		+[78] 100	+[78] 148	+[82] 50				+[78] BP		+[78] BP	+[78] 360	+[78] BP	
Leichtmetalle	Al	−[g] [85] 60		−[82] 50		+[g] [81] 95		−[g] [85] 60		−[86] 22			
	Cu			−[82] 50		−[80] 70				−[86] 22			

Tabelle 3.8.: Verträglichkeitsmatrix von Werkstoffgruppen mit Nitratsalz-Systemen (mit/ohne Wasser). Obere Unterzeile: Eignung (+, o, –) und Literaturquelle; untere Unterzeile: maximale Versuchstemperatur. S: reines Salz, H: Salzhydrat, L: Salzlösung, BP: Siedetemperatur, [g]: Untersuchung im Gemisch (nicht als Reinstoff).

Sehr gute Eigenschaften erhalten Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Für viele der betrachteten Werkstoffkombinationen wurden sehr niedrige Korrosionsraten festgestellt. Außerdem sind in der Matrix nur wenige Datenlücken vorhanden und die Untersuchungen wurden teilweise bis zu den jeweiligen Zersetzungstemperaturen durchgeführt.
Calciumnitrat weist insgesamt *gute Eigenschaften* auf. Die fehlenden Daten zu Nickel-Basis-Legierungen sowie die eingeschränkten Temperaturbereiche der vorliegenden Untersuchungen führen jedoch zu verbleibenden Unsicherheiten.
Durchschnittliche Eigenschaften erhalten Lithiumnitrat und Natriumnitrit. Bei diesen Salzen sind ähnliche Datenlücken wie beim Calciumnitrat vorhanden. Lithiumnitrat-Trihydrat wurde darüber hinaus nur bis zu einer Temperatur von 50 °C untersucht. Natriumnitrit zeigte im Versuch von Bradshaw und Goods [88] mögliche Probleme in Anwendungen mit Nickel-Basis-Legierungen.
Schlechte Eigenschaften besitzt Magnesiumnitrat. Magnesiumnitrat-Hexahydrat zeigte die höchsten Korrosionsraten bei austenitischen Stählen und es bestehen insgesamt große Datenlücken. Zwar waren die Ergebnisse bei Cr-Ni-Mo-Mischungen verbessert, die maximale Temperatur lag jedoch bei vergleichsweise niedrigen 95 °C [81].

Dampfdruck

Zur Bewertung der zu erwartenden Dampfdrücke werden die Verläufe des Wasserdampfdrucks als zentrale Kenngröße in Salz-Wasser-Systemen miteinander verglichen. In der Literatur liegen jedoch nur wenige experimentelle Daten zum Dampfdruckverlauf von hochkonzentrierten Salz-Wasser-Systemen in hohen Temperaturbereichen vor. Daher werden im Folgenden die Ergebnisse von zwei unterschiedlichen Modellierungsansätzen vorgestellt.

In einigen Veröffentlichungen wird eine Modifikation des Brunauer-Emmett-Teller-Modells (BET-Modells) angewandt. In seiner ursprünglichen Form kann das BET-Modell Gasadsorptionen an Festkörperoberflächen modellieren. Die modifizierte Form von Stokes und Robinson [92] ermöglicht Abschätzungen der Wasseraktivitäten in binären Salz-Wasser-Systemen. Die Parameter für zahlreiche Salze sind in der Literatur zu finden. Meist endet ihre Gültigkeit schon bei Temperaturen von 100 °C, sodass bei der Bewertung der Ergebnisse stets ein Fehlerpotenzial berücksichtigt werden muss. Für eine qualitative Näherung können die Ergebnisse dennoch als Bewertungsgrundlage dienen.
Das modifizierte BET-Modell berechnet die Wasseraktivität $a_w(T)$ über zwei temperaturabhängige Parameter. Zum einen beschreibt r_i die Kapazität der Monolage des Salzes i, also wie viele Adsorptionsstellen pro Teilchen der Salzspezies existieren. Zum anderen enthält ε_i den Energieterm, der das Phasengleichgewicht aus Adsorption von Wasser an ein Salz sowie der Verflüssigung von Wasser aus der Gasphase beschreibt [93, 94].

$$r_i(T) = a_{1,i} + b_{1,i}\,\frac{T}{1000} \qquad (T \text{ in K}) \tag{3.10}$$

$$\varepsilon_i(T) = a_{2,i} + b_{2,i}\,\frac{T}{100} \qquad (\varepsilon_i \text{ in kJ mol}^{-1},\ T \text{ in K}) \tag{3.11}$$

Die Parameter $a_{1,i}$, $b_{1,i}$, $a_{2,i}$ und $b_{2,i}$ sind salzspezifische Parameter, die für die in dieser Arbeit betrachteten Salze und ihren angegebenen Gültigkeitsbereichen in Tabelle 3.9 aufgelistet sind. Für $NaNO_2$ liegen keine BET-Parameter vor.
Die Wasseraktivitäten werden im BET-Modell für binäre Systeme über Gleichung 3.12 berechnet.

$$\frac{(1-x_w)\,a_w}{x_w\,(1-a_w)} = \frac{1}{c_i\,r_i} + \frac{c_i-1}{c_i\,r_i}\,a_w \tag{3.12}$$

Der Parameter c_i wird mit $\varepsilon_i(T)$, der Temperatur T und der universellen Gaskonstanten R bestimmt [94]:

$$c_i(T) = \exp\!\left(-\frac{\varepsilon_i(T)}{RT}\right) \tag{3.13}$$

Der Molenbruch von Wasser x_w kann über den definierten Massenbruch des Wassers $w_w = 0,30$ und seine Molmasse bestimmt werden:

$$x_w = \frac{n_w}{n_w + n_i} \tag{3.14}$$

$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \tag{3.15}$$

$$n_w = \frac{w_w}{M_w} \tag{3.16}$$

System	T-**Bereich** [°C]	a_1	b_1	a_2	b_2
$Ca(NO_3)_2$	25–100	5,032	−4,200	−4,183	−0,488
$LiNO_3$	47–107	2,871	−0,820	−6,280	0,381
$Mg(NO_3)_2$	30–85	5,579	0,000	0,000	−3,134
KNO_3	100–163	−0,121	3,200	2,041	0,112
$NaNO_3$	100	1,800	0,000	−1,000	0,000

Tabelle 3.9.: BET-Parameter für ausgewählte binäre Salz–Wasser-Systeme [94]

Ein alternativer Ansatz ist es, aus verfügbaren Literaturdaten von Dampfdrücken $p_{w,\text{mess}}$ einen Verlauf zu modellieren. Zunächst werden aus Daten und dem bekannten Sättigungsdampfdruckverlauf von Wasser $p_{w,\text{sat}}$ durch die Wasseraktivitäten a_w bei verschiedenen Temperaturen T berechnet:

$$a_w(T) = \frac{p_{w,\mathrm{mess}}(T)}{p_{w,\mathrm{sat}}(T)} \tag{3.17}$$

Die Beziehung zwischen Wasseraktivität, Temperatur und Dampfdruck des Salz-Wasser-Systems wird durch die vereinfachte Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben [95]:

$$\ln p(T) = A + \frac{B}{T} + C \ln T \tag{3.18}$$

Der ln(T)-Term kann aufgrund des kleinen Einflusses der Wärmekapazitätseffekte vernachlässigt werden [16]. Durch den linearen Zusammenhang der Wasseraktivität ergibt sich mit den zu berechnenden Konstanten A und B für eine Extrapolation der Literaturdaten:

$$\ln a_w(T) = A + \frac{B}{T} \tag{3.19}$$

Mit den extrapolierten Wasseraktivitäten werden mit Gleichung 3.17 die erwartbaren Dampfdrücke berechnet.
In den Dampfdruckkurven (siehe Abbildungen 3.4 und 3.5) werden die Ergebnisse für die betrachteten Nitratsalze sowie Natriumnitrit dargestellt. Zu beachten sind die unterschiedlichen Salzmassenanteile, die aufgrund begrenzter Literaturdatensätze nicht einheitlich gewählt werden konnten. Es wurde nach Salzmassenanteilen möglichst nahe der in Tabelle 3.3 gesucht. Die Wassermassenanteile, Temperaturbereich sowie Anzahl der Stützpunkte und die berechneten Parameter A und B sind außerdem in Tabelle 3.10 aufgelistet.
Insbesondere für Calciumnitrat und Magnesiumnitrat sind nur Daten in moderaten Temperaturbereichen verfügbar, was die Ungenauigkeit ihrer Dampfdruckkurven deutlich erhöhen kann. Für $NaNO_2$ liegen experimentell bestimmte Modellierungsparameter für den Dampfdruck des binären Systems vor [96].

System	w_w [%]	T-**Bereich** [°C]	$n_{\mathrm{Stütz}}$ [-]	A	B	**Quelle**
$Ca(NO_3)_2$	24	20–60	5	$-0,17175625$	$-362,641501$	[49]
$LiNO_3$	30	110–149	5	$-1,333658$	$-111,573746$	[97]
$Mg(NO_3)_2$	40	90–105	4	$+0,13510216$	$-685,24146$	[98]
KNO_3	30	119–219	5	$-0,981527$	$+221,27865$	[49]
$NaNO_3$	32	150–180	3	$-1,236667$	$+214,69898$	[99]

Tabelle 3.10.: Fitparameter der Wasseraktivität $\ln a_w = A + B/T$ (mit T in K) für Salz-Wasser-Systeme. Der Temperaturbereich entspricht den minimalen und maximalen Stützpunkten.

Zur Bewertung der Dampfdruckeignung der sechs betrachteten Salze werden die Ergebnisse der modellierten Dampfdruckkurven miteinander verglichen. Es werden auch

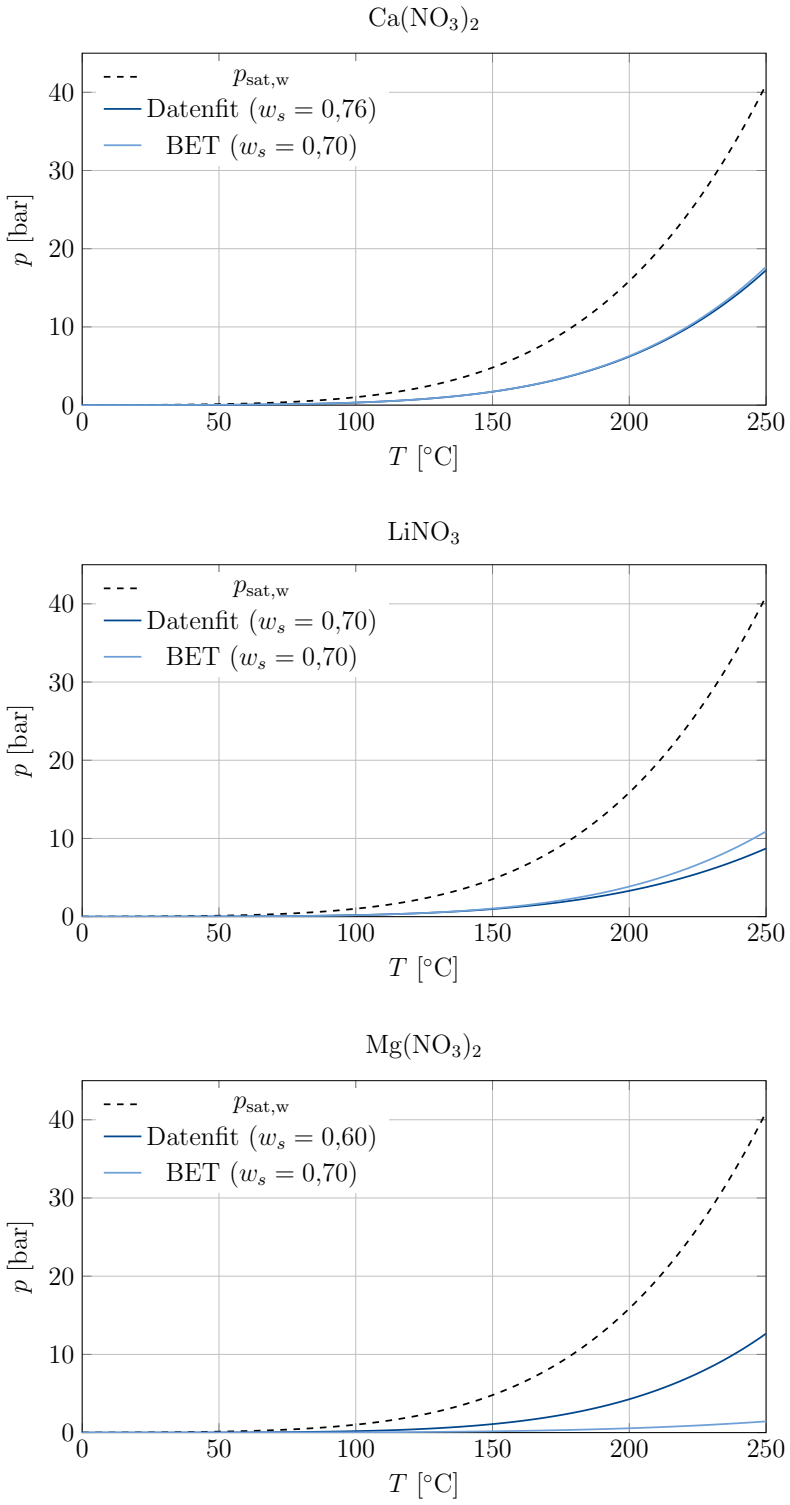


Abbildung 3.4.: Temperaturabhängige Dampfdrücke der untersuchten Salzhydrate. Dargestellt sind der Sättigungsdampfdruck von Wasser, extrapolierte Literaturdaten sowie die mit dem BET-Modell berechneten Dampfdrücke bei einem Salzgehalt von 70 % (Massenanteil).

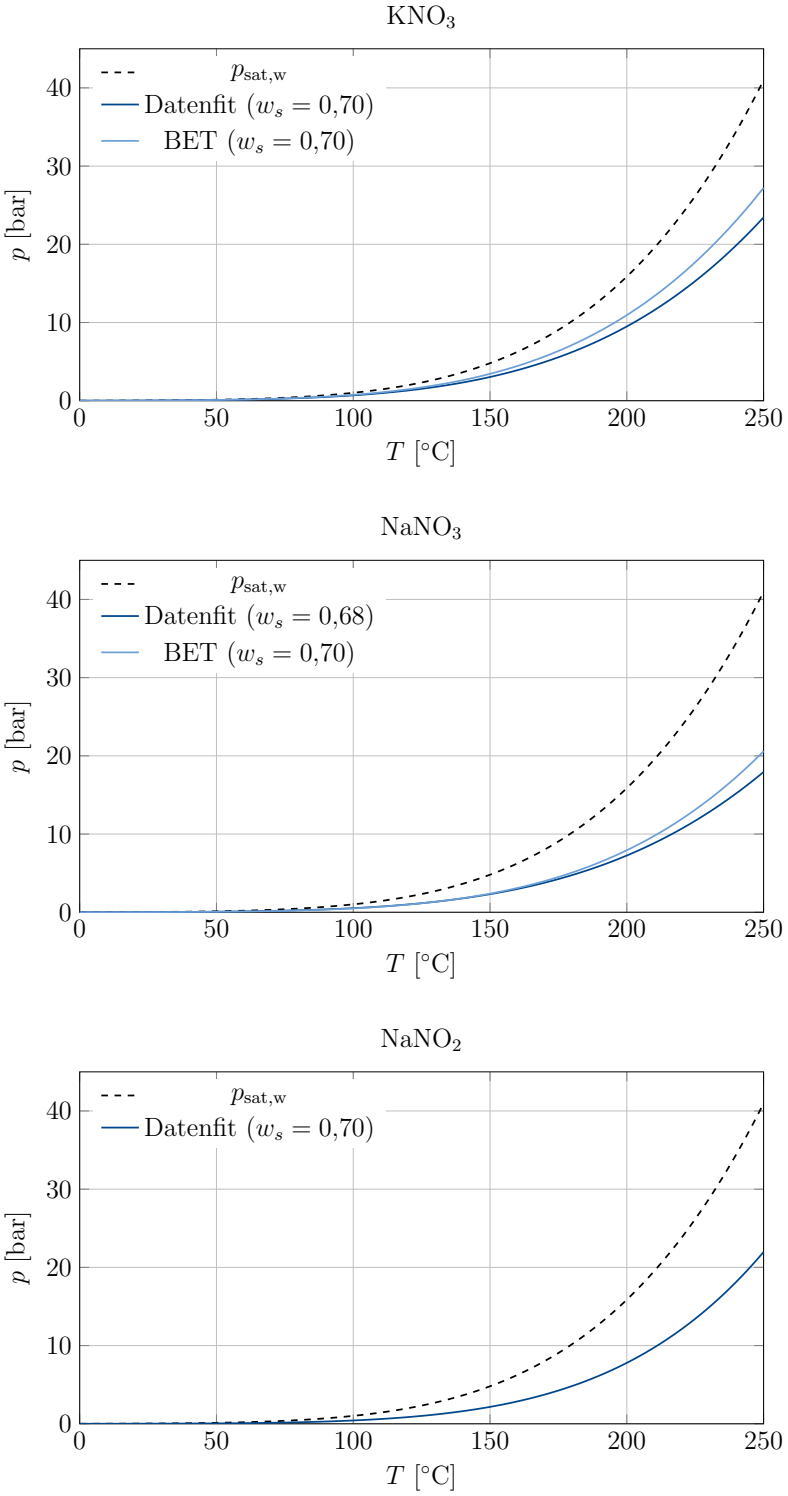


Abbildung 3.5.: Temperaturabhängige Dampfdrücke der untersuchten Salzlösungen. Dargestellt sind der Sättigungsdampfdruck von Wasser, extrapolierte Literaturdaten sowie die mit dem BET-Modell berechneten Dampfdrücke bei einem Salzgehalt von 70 % (Massenanteil).

Unsicherheiten durch die Modellparameter berücksichtigt, z. B. wenn ihre Gültigkeitsbereiche nur in niedrigen Temperaturbereichen liegen. In den meisten Fällen haben die resultierenden Kurven aus den beiden Modellierungsansätzen eine Abweichung von weniger als 20%. Lediglich die BET-Kurve für das $Mg(NO_3)_2$-H_2O-System liegt deutlich unter den extrapolierten Literaturdaten. Dies könnte an den unterschiedlichen Temperaturgültigkeitsbereichen der Parameter oder an dem höheren Salzmassenanteil der BET-Kurve liegen. Der Verlauf des BET-Modells zeigt jedoch sehr niedrige Dampfdrücke von weniger als 2 bar bei 250 °C, die unphysikalisch wirken. Daher werden für die Bewertung nur die Literaturdaten betrachtet, die ohnehin näher an den Massenverhältnissen für Magnesiumnitrat-Hexahydrat liegen.
Sehr gute Eigenschaften erhält Lithiumnitrat. Bei 250 °C sind nach den Modellen Dampfdrücke von 8,7 bar bis 11,0 bar zu erwarten. Die verwendeten Stützpunkte aus den Literaturdaten liegen bis knapp 150 °C vor, wo die Dehydratation des Lithiumnitrat-Trihydrats schon vollständig abgelaufen sein sollte.
Magnesiumnitrat weist *gute Eigenschaften* auf. Unter Berücksichtigung der lückenhaften Datenlage für hohe Temperaturen und im Vergleich zu Lithiumnitrat etwas erhöhten Dampfdrücken des Datenfit, sollten die zu erwartenden Dampfdrücke etwas höher eingeschätzt werden.
Calciumnitrat erhält *durchschnittliche Eigenschaften*. Die Literaturdaten und die Modellierung des BET-Modells liegen nah beieinander und laufen auf Dampfdrücke von ca. 17 bar bei 250 °C hinaus.
Schlechte Eigenschaften werden sowohl Natriumnitrat als auch Natriumnitrit zugeschrieben. Die Dampfdrücke sind in einem ähnlichen Bereich, was auch die Messergebnisse von [96] zeigen. Bei 250 °C werden die Dampfdrücke von 20 bar erwartet.
Das KNO_3-H_2O-System erhält aufgrund der höchsten modellierten Dampfdrücke eine *sehr schlechte Bewertung*. Die Dampfdrücke liegen nach den beiden Modellen bei 250 °C zwischen 23,4 bar und 27,1 bar.

Dichte

Zur Bewertung der betrachteten Salz-Wasser-Systeme müssen die Dichten der verschiedenen Zustandsformen, d.h. Aggregatzustände sowie Stoffzusammensetzungen, untersucht werden. Hohe Dichten von Speichermedien sind wünschenswert, da sie bei gleicher massenspezifischer Speicherkapazität ein geringeres Tankvolumen benötigen. Dies führt zu erheblichen wirtschaftlichen Vorteilen.
In Tabelle 3.11 sind die Dichten der verschiedenen Salze und Salz-Wasser-Systeme zusammengefasst. Für die Bewertung sind die niedrigsten Werte kritisch, da diese für die Auslegung des Speichertanks relevant sind. Da die Dichte eine temperaturabhängige Größe ist, wurden – sofern verfügbar – die jeweils niedrigsten Dichtewerte bei relevanten Prozesstemperaturen berücksichtigt (50 °C bis 300 °C). Die kritischen Zustände für die Betrachtung der Dichte sind jeweils die flüssigen Phasen der Salzhydrate bzw. die Salzlösungen.
Die höchsten Dichten weist Calciumnitrat auf. Die Dichte des flüssigen $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ liegt knapp 20 % über dem arithmetischen Mittel der betrachteten flüssigen Phasen

System	$\rho_{H,s}$ [g cm^{-3}]	$\rho_{H/L,l}$ [g cm^{-3}]	$\rho_{S,s}$ [g cm^{-3}]	$\rho_{S,l}$ [g cm^{-3}]
$Ca(NO_3)_2$	1,896 [79]	1,700 [79]	2,504 [52]	–^{z}
$LiNO_3$	1,575 [58]	1,372 [58]	2,380 [100]	–^{z}
$Mg(NO_3)_2$	1,636 [79]	1,550 [79]	2,210 [101]	–^{z}
KNO_3	–	1,300^s [52]	2,109 [52]	1,790 [102]
$NaNO_3$	–	1,290^s [52]	2,150 [12]	1,850 [12]
$NaNO_2$	–	1,380^s [52]	2,168 [52]	1,784 [103]
Solar Salt	–	–	2,130 [104]	1,800 [105]
HITEC	–	–	2,080 [104]	1,994 [105]

Tabelle 3.11.: Dichte der untersuchten Salze, Salzhydrate und Salzlösungen; Indizes: H: Salzhydrat, L: Salzlösung, S: reines Salz, s: fest, l: flüssig, ^{z} = Zersetzung, ^{s} = gesättigte Lösung bei 50 °C.

und erreicht damit fast die Eigenschaften der *Solar Salt*- und *Hitec*-Schmelzen. Da sowohl Hydrat als auch Anhydrid in ihren kristallinen Formen im Vergleich zu den anderen Salzen die höchsten Dichten aufweisen, wird Calciumnitrat mit *sehr guten Eigenschaften* bewertet.
Mit einer 8 % höheren Dichte in der flüssigen Phase des Hydrats besitzt Magnesiumnitrat *gute Eigenschaften*. Natriumnitrit und Lithiumnitrat haben als Lösung bzw. flüssiges Hydrat ungefähr Dichten im Bereich des Mittelwerts (< 5% Differenz). Beide weisen dementsprechend *durchschnittliche Eigenschaften* auf. Mit je knapp 10 % geringerer Dichte als der Durchschnittswert, haben Kaliumnitrat und Natriumnitrat *schlechte Eigenschaften*.

Preis

Die Preise der Speichermedien variieren nach Zeitpunkt und Reinheit der Salze. Außerdem sind nicht in allen Literaturquellen und Online-Shops vergleichbare Angaben zu allen betrachteten Salzen verfügbar. Dementsprechend wird die Bewertung im Folgenden durch eine Abschätzung der Kostenreihenfolge und der relativen Kostenunterschiede zwischen den Salzen anstatt einer Durchschnittspreisberechnung vorgenommen. Das Problem zeigt sich insbesondere an Lithiumnitrat, dessen Preise eine große Volatilität aufweisen. Zur Einordnung in die Skala (1–5) werden die Preise mit dem Referenzwert von *Solar Salt* (0,75–1,30 USD/kg) verglichen [7, 106].
Die Reihenfolge lässt sich anhand der in Tabelle 3.12 zusammengestellten Salzpreise wie folgt zusammenfassen:

$$Ca(NO_3)_2 < NaNO_2 < NaNO_3 < Mg(NO_3)_2 < KNO_3 < LiNO_3$$

Der günstigste Preis und damit *sehr gute Eigenschaften* wurden bei Calciumnitrat festgestellt. Die massenbezogenen Kosten betragen ungefähr ein Drittel des Referenzwerts für *Solar Salt*. Natriumnitrit und Natriumnitrat, deren Kosten bei ungefähr

zwei Dritteln der Referenzmischung liegen, befinden sich auf einem *guten Preisniveau*. Magnesiumnitrat erhält auch eine *gute Bewertung*. Trotz lediglich einer verfügbaren Quelle, hat die angegebenen Preisspanne eine geringe Streuung. Sie befindet sich auf einem ähnlichen Niveau wie die beiden vorher genannten Salze. Trotzdem ist hier aufgrund der Datenlage die Abschätzung am schwierigsten.
Schlechte Eigenschaften besitzt Kaliumnitrat, welches preislich knapp 20% bis 30% über dem Referenzsalz liegt. Lithiumnitrat erhält in der Kategorie Preis eine *sehr schlechte Bewertung*. Ursache hierfür ist das im Vergleich zum Referenzsalz deutlich höhere Preisniveau, das teilweise um den Faktor 10 bis 30 über dem von *Solar Salt* liegt. Dies kann auf die zunehmende Bedeutung von Lithium auf dem Weltmarkt, insbesondere im Bereich von Batteriesystemen, zurückgeführt werden [107].

Quelle	**Jahr**	**$Ca(NO_3)_2$**	**$LiNO_3$**	**$Mg(NO_3)_2$**	**KNO_3**	**$NaNO_3$**	**$NaNO_2$**
Montané et al. [108]	2017	0,42^r	4,13^r	–	0,92^r	0,59^r	–
Chen und Zhao [109]	2017	0,30	7,98	–	0,93	0,33	–
Li et al.^{w} [110]	2022	0,29	0,91	–	0,35	0,32	0,30
Made-in-China.com^n [111]	2025	0,20	13,80	0,36	0,76	0,28	0,28
Made-in-China.com^h [111]	2025	0,40	21,60	0,39	0,88	0,58	0,35

Tabelle 3.12.: Preisübersicht (USD/kg) der betrachteten Salze auf Basis von Literatur- und Marktdaten. ^{r}: berechnet anhand der Preise von gegebenen Salzmischungen; ^{w} umgerechnet mit offiziellem Wechselkurs der Weltbank für das Jahr 2022 von 1 USD = 131,50 JPY [112]; ^{n}: niedrigstes verfügbares Angebot; ^{h}: höchstes verfügbares Angebot

Thermische und zyklische Stabilität

In diesem Abschnitt wird die thermische und zyklische Stabilität während des Betriebs betrachtet. Für die thermische Stabilität werden die Dekompositionstemperaturen berücksichtigt und ob diese durch eine diskrete Temperatur bzw. einen stabilen Temperaturbereich charakterisiert werden. Bei der zyklischen Stabilität werden eventuell auftretende Degradationsprozesse und Unterkühlung berücksichtigt.
Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, sind Unterkühlungsgrade bzw. die Breiten der metastabilen Zone (MSZWs) stark abhängig von Fremdoberflächen, Nukleatoren und Abkühlraten. Daher variieren die in der Literatur angegebenen Werte je nach Versuchsbedingungen erheblich. Um eine Vergleichbarkeit herzustellen, werden die Unterkühlungsgrade ohne den Einsatz von Nukleatoren berücksichtigt. Des Weiteren werden bei mehreren verfügbaren Daten, diejenigen mit für industrielle Anwendungen üblichen Reinheiten (99 %) angenommen und alterungsbedingte Veränderungen lediglich

in den Anmerkungen eingetragen. Für $LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$ werden durch Shamberger und Reid [58] beispielsweise enorme Erhöhungen der Unterkühlungsgrade durch Alterung dokumentiert. Darüber hinaus können bei Salzhydraten durch Phasenseparation oder das Bilden niedrigerer Hydratstufen irreversible Verluste der Wärmekapazität auftreten [113].
Die Datenlage zur MSZW von wässrigen Lösungen der betrachteten Salze ist lückenhaft. Nývlt et al. [114] führten Messungen einiger wässriger Lösungen, u.a. auch von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Natriumnitrit, durch. Für alle drei Systeme liegen experimentelle Daten für 30 °C und 60 °C, sowie unterschiedliche Abkühlraten vor. Außerdem wurden die Versuche sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Keimen durchgeführt. Für die Anwendung als thermischer Speicher werden alle Werte für 60 °C betrachtet, da diese Temperatur aussagekräftiger für die zu erwartenden Betriebstemperaturen sind. Für Natriumnitrat liegen bei 60 °C keine Daten bei vorhandenen Keimen vor [114]. Da die Anwesenheit von Kristallen und Keimen einen positiven Einfluss auf das Unterkühlungsverhalten hat, ist der in Tabelle 3.13 für Natriumnitrat angegebene MSZW-Bereich als konservativ zu betrachten. Für Kaliumnitrat ist im Vergleich zu $NaNO_3$ und $NaNO_2$ eine stärkere Temperaturabhängigkeit vorhanden, welche das Unterkühlungsverhalten mit steigender Temperatur verschlechtert. Bei Natriumnitrat und Natriumnitrit verbessern sich die MSZWs hingegen mit steigender Temperatur [114].
In Tabelle 3.13 sind die Unterkühlungsgrade ΔT_s, die MSZWs ΔT_{MSZW} sowie Anmerkungen zu Degradationsmechanismen für die betrachteten Salze zusammengefasst. Die gemessenen MSZWs der betrachteten Salzlösungen liegen unter den Unterkühlungsgraden der Salzhydrate. Außerdem zeigen die betrachteten Salzhydrate insgesamt instabileres Verhalten gegenüber zyklischen thermischen Belastungen.
Jeweils *gute thermische und zyklische Stabilität* zeigen Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Kaliumnitrat besitzt eine etwas höhere MSZW, die sich mit steigenden Temperaturen noch vergrößert, ist dafür thermisch sehr stabil. Natriumnitrat weist durchgängig gute bis sehr gute Eigenschaften auf, die Nitritbildung oberhalb des Schmelzpunktes stellt allerdings einen limitierenden Faktor dar.
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ hat den geringsten Unterkühlungsgrad der betrachteten Salzhydrate und darüber hinaus hohe Stabilität bei thermischer Beanspruchung. Im Vergleich zu MSZWs von Salzlösungen sind die Unterkühlungsgrade jedoch wesentlich größer. Dies kann sich besonders beim nominellen Schmelz- und Erstarrungspunkt von ca. 40 °C nachteilig auf einige Anwendungsbereiche auswirken. Daher wird Calciumnitrat in dieser Kategorie als *durchschnittlich* bewertet.
Gleichermaßen als *durchschnittlich* eingeordnet wird Natriumnitrit. Neben sehr guten Eigenschaften im Hinblick auf die MSZW treten oberhalb des Schmelzpunktes Degradationsprozesse auf, die einen sicheren Langzeitbetrieb begrenzen.
Schlechte Eigenschaften besitzt Lithiumnitrat. Der ohnehin große Unterkühlungsgrad vergrößert sich bei wiederholten thermischen Belastungen, was eine stabile Betriebsführung einschränkt.
Sehr schlechte Eigenschaften hat Magnesiumnitrat. Der Unterkühlungsgrad liegt knapp

unter dem von $LiNO_3$, ist allerdings noch deutlicher von den Betriebsbedingungen abhängig. Des Weiteren wurde bereits nach wenigen Zyklen eine Abnahme der nutzbaren Latentwärme festgestellt. Hinzu kommen stark von Betriebsbedingungen abhängigen Dehydratations- und Dekompositionsprozesse, die den Betrieb verkomplizieren.

System	ΔT_s / ΔT_{MSZW} [K]	**Anmerkungen**
$Ca(NO_3)_2$	$9{,}08 \pm 3{,}91$ [115]	• Unterkühlung stark abhängig von Betriebsbedingungen [115] • hohe Stabilität gegenüber thermischen Zyklen [116] • Dekompositionstemperatur des Anhydrids deutlich über Dehydratation [68]
$LiNO_3$	$12{,}50 \pm 2{,}30$ [58]	• hohe Unterkühlungsgrade bei Alterung [58] • Speicherkapazität sehr stabil gegenüber Zyklen [117] • Dekompositionstemperatur des Anhydrids deutlich über Dehydratation [61]
$Mg(NO_3)_2$	$11{,}00 \pm 4{,}00$ [118]	• Unterkühlung stark abhängig von Betriebsbedingungen [119] • signifikante Verluste von Schmelzenthalpie nach wenigen Zyklen [119] • Dekomposition unmittelbar nach Dehydratation [65] • große Volalität des Dehydratationsprozesses [65]
KNO_3	$3{,}00 \pm 2{,}70$ [114]	• MSZW größer mit steigender Temperatur, verkleinert sich deutlich bei vorhandenen Nukleatoren [114] • hohe zyklische Stabilität für Wärmespeicherung [120] • sehr gute thermische Stabilität bis 530 °C [121]
$NaNO_3$	$1{,}57 \pm 0{,}43$ [114]	• MSZW kleiner mit steigender Temperatur und bei vorhandenen Nukleatoren [114] • hohe zyklische Stabilität für Wärmespeicherung [120] • gute thermische Stabilität; geringe Nitritbildung von T_m bis 450 °C [121]
$NaNO_2$	$1{,}31 \pm 0{,}59$ [114]	• MSZW kleiner mit steigender Temperatur und bei vorhandenen Nukleatoren [114] • zunehmende thermische Zersetzung oberhalb von 330 °C [61]

Tabelle 3.13.: Unterkühlungsgrade (ΔT_s) für Hydrate, metastabile Zonenbreiten (ΔT_{MSZW}) für wässrige Salzlösungen sowie Anmerkungen zur thermischen und zyklischen Stabilität

Stoffbezogene Gefährdungsbewertung

Für die Bewertung der stoffbezogenen Gefährdungsbewertung der betrachteten Salze werden die sicherheitstechnischen Klassifizierungen zweier Institutionen betrachtet.

Hierbei handelt es sich um die US-amerikanische *National Fire Protection Association* (NFPA) sowie die Sicherheitsdatenblätter von *Sigma Aldrich*.
Die NFPA unterteilt ihr Sicherheitslabel (*NFPA Hazard Diamond*) in vier Kategorien (vgl. Abbildung 3.6): Gesundheitsgefahr (blau), Brandgefahr (rot), Reaktionsgefahr (gelb) und besondere Gefahren (weiß). In den drei ersten Kategorien wird das Gefährdungspotenzial eines Stoffes auf einer fünfstufigen Skala beurteilt. In das weiße Feld werden besondere Stoffeigenschaften wie "oxidierend" (OX) oder "Säure" (ACID) eingetragen [122].

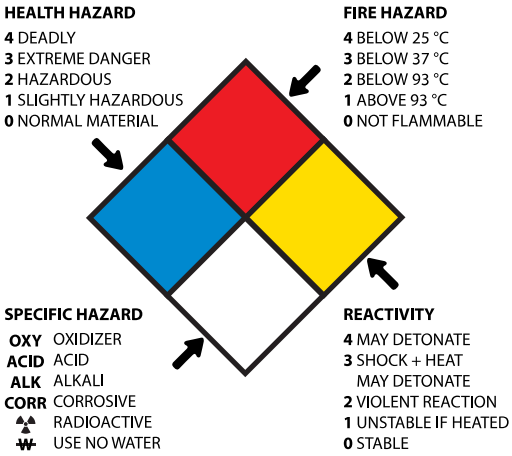


Abbildung 3.6.: NFPA Hazard Diamond zur Beurteilung der Gefahrenpotenziale von Stoffen [123]

Die NFPA-Bewertungen sind in Tabelle 3.14 dargestellt. Zur Validierung der Einschätzungen durch die NFPA werden diese mit den Sicherheitsdatenblättern von *Sigma Aldrich* abgeglichen, da diese detailliertere Informationen enthalten, bspw. zu der Art der Gesundheitsrisiken.
Grundsätzlich stimmen die Einschätzungen der NFPA mit den Sicherheitsdatenblättern überein. Die angegebenen Gesundheitsgefährdungen sind bei allen Salzen durch unterschiedlich starke Toxizität bei Verschlucken sowie die Verursachung von Augenreizungen zurückzuführen. Natriumnitrit ist zusätzlich noch sehr giftig für Wasserorganismen, was sich mit der erhöhten durch die NFPA angegebenen Gesundheitsgefahr der NFPA deckt. Ebenfalls in den Datenblättern enthalten sind Angaben zur Verträglichkeit, z.B. Explosionsgefahren oder starken Reaktionen, mit Reduktionsmitteln oder organischen Stoffen. Diese Aspekte sollten bei der sicherheitstechnischen Auslegung eines thermischen Speichers beachtet werden [124–129].
Für die Bewertung im Rahmen der Nutzwertanalyse wird der Durchschnittswert der NFPA-Skalen berechnet und in die Skala der Nutzwertanalyse umgewandelt. D.h. 0 Punkte in der NFPA-Skala entsprechen 5 Punkten, also einer sehr guten Bewertung, in der Nutzwertanalyse. Die drei Kategorien der NFPA-Skala werden bei der Umwandlung gleich gewichtet. Wenn der Durchschnittswert zwischen zwei Skalenschritten liegt, wird er bei oxidierenden Eigenschaften zur schlechteren Bewertung

gerundet, anderenfalls zur besseren.
Sehr gute Eigenschaften erhält nach dieser Vorgehensweise Natriumnitrat. *Gute Eigenschaften* besitzen Calciumnitrat, Lithiumnitrat, Magnesiumnitrat und Kaliumnitrat. Mit *durchschnittlichen Eigenschaften* hat Natriumnitrit das größte Gefährdungspotenzial der betrachteten Salze.

$Ca(NO_3)_2$	$LiNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	KNO_3	$NaNO_3$	$NaNO_2$
					
[130]	[131]	[132]	[133]	[134]	[135]

Tabelle 3.14.: NFPA-Gefahrenbewertungen der betrachteten Salze

Wärmeübertragung

Für die Bewertung der Wärmeübertragung werden zunächst die kritischen Wärmeübertragungsmechanismen in den betrachteten Salz-Wasser-Systemen identifiziert. Neben natürlicher und gegebenenfalls erzwungener Konvektion in den flüssigen Phasen des Wärmespeichermediums entstehen lokal durch die Kristallisation von Salzen und Salzhydraten Bereiche mit reiner Wärmeleitung. Im Vergleich zu konvektiven Transportmechanismen ist Wärmeleitung durch Feststoffe häufig der limitierende Mechanismus für den Wärmetransport [136, 137].
Die Wärme, die durch Wärmeleitung durch einen Festkörper übertragen wird, wird durch das Fourier'sche Gesetz beschrieben:

$$q''_x = -\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \tag{3.20}$$

Hier ist q''_x die flächenbezogene Wärmemenge, die in x-Richtung übertragen wird, λ die Wärmeleitfähigkeit und $\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ der Temperaturgradient in x-Richtung. Diese kann für den konkreten Anwendungsfall eines Wärmeübertragers zu Gleichung 3.21 vereinfacht werden:

$$q'' = \lambda \frac{T_{\mathrm{WT}} - T_{\mathrm{liquid}}}{\delta} \tag{3.21}$$

Dabei beschreiben T_{WT} und T_{liquid} die Temperaturen am Wärmeübertrager bzw. der Flüssigphase des Speichermediums sowie δ die Dicke der kristallinen Salzschicht, die sich am Wärmeübertrager gebildet hat [138].
Im Rahmen dieser Bewertung werden die erwarteten Dicken der Salzschicht δ für die verschiedenen Salze nicht untersucht und vereinfachend für alle Salze als konstant angenommen. Daraus folgt, dass der kritische Parameter zur Bewertung der Wärmeübertragung die Wärmeleitfähigkeit λ der kristallinen Phasen ist.

Werte für die Wärmeleitfähigkeit von Nitratsalzen sind in der Literatur vorrangig für Salzschmelzen zu finden. Für Calcium- und Magnesiumnitrat sind beispielsweise keine belastbaren Werte für kristalline Anhydride zu finden. Allerdings nimmt die Wärmeleitfähigkeit für beide Salze bei zunehmender Zugabe von Wasser nach Akhmedova-Azizova [139] ab. Dies stimmt mit den vorhandenen Literaturdaten zu Lithiumnitrat überein. Daher werden bei der Bewertung hydratbildender Salze stets die Werte des kristallinen Hydrats zugrunde gelegt.
Die Wärmeleitfähigkeiten für die betrachteten Salze sowie die Referenzmischungen sind in Tabelle 3.15 zusammengestellt. Da die Wärmeleitfähigkeit von kristallinen Salzen von der Temperatur und den unterschiedlichen Kristallstrukturen abhängt, werden im Falle mehrerer Angaben oder Messwerte für verschiedene Temperaturen stets die minimalen Werte angenommen [140].
Die Bewertung richtet sich nach den vorhandenen Referenzwerten für *Hitec* und *Solar Salt*, die gemittelt bei 0,730 $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ liegt. Mit einer knapp 10 % höheren Wärmeleitfähigkeit hat Kaliumnitrat *gute Eigenschaften*. Lithiumnitrat und Natriumnitrat liegen auf einem vergleichbaren Niveau wie die Referenzmischungen und besitzen somit *durchschnittliche Eigenschaften*. Natriumnitrit und Calciumnitrat werden mit ungefähr 10 % bzw. 20 % geringerer Wärmeleitfähigkeit mit *schlechten Eigenschaften* bewertet. Für den im Abschnitt "Wärmespeicherpotenzial" definierten realen Betriebsbereich wird keine Kristallisation von Calciumnitrat-Tetrahydrat erwartet, sodass keine *sehr schlechte Bewertung* vergeben wird. *Sehr schlechte Eigenschaften* besitzt Magnesiumnitrat-Hexahydrat. Die Wärmeleitfähigkeit liegt um mehr als 45 % unter den Referenzwerten. Mit einer Schmelztemperatur von 89,9 °C ist darüber hinaus zu erwarten, dass es während des Betriebs auskristallisiert und damit den Wärmetransport im System limitiert.

System	$\lambda_{\mathrm{H,s}}$ [$\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$]	$\lambda_{\mathrm{S,s}}$ [$\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$]
$Ca(NO_3)_2$	0,575 [141]	–
$Mg(NO_3)_2$	0,400 [142]	–
$LiNO_3$	0,750 [58]	1,350 [143]
KNO_3	–	0,799 [143]
$NaNO_3$	–	0,730 [144]
$NaNO_2$	–	0,665 [145]
Solar Salt	–	0,760 [104]
HITEC	–	0,700 [104]

Tabelle 3.15.: Wärmeleitfähigkeiten der betrachteten kristallinen Salzphasen

Technologiereifegrad

Der Technologiereifegrad wird anhand der in der Literatur verfügbaren Daten zu thermischen Energiespeichern bewertet. Es wird die Einsatzhäufigkeit der betrachteten Salze in untersuchten oder kommerziell eingesetzten Wärmespeichermedien analysiert.
Einen *sehr hohen* Technologiereifegrad haben Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Beide Salze werden bereits kommerziell als Wärmeträger- und Speichermedien, u.a. *Solar Salt* und *Hitec*, eingesetzt. Dementsprechend liegen für diese Medien bereits Erfahrungen zu Betriebsführung, thermophysikalischen Eigenschaften und betriebsbedingten Herausforderungen im industriellen Maßstab vor [7].
Natriumnitrit weist unter den betrachteten Salzen ebenfalls einen hohen Technologiereifegrad auf (*gute Eigenschaften*). Es wird mit einem Massenanteil von 42 % kommerziell in der *Hitec*-Mischung eingesetzt. Es wurden Studien mit unterschiedlichen $NaNO_2$-Anteilen in Salzmischungen durchgeführt. Daher ist das Betriebsverhalten gut untersucht, wenn auch nicht in vergleichbarem Umfang wie für KNO_3 und $NaNO_3$ [7, 146].
Calciumnitrat besitzt im Vergleich zu den anderen betrachteten Salzen einen *durchschnittlichen* Technologiereifegrad. Calciumnitrat wird mit einem Massenanteil von 42 % an der *Hitec XL*-Mischung kommerziell eingesetzt. Daher ist das thermophysikalische Verhalten als Mischungskomponente von Wärmeträgermedien hinreichend charakterisiert. Als Reinstoff und insbesondere als Hydrat kommt $Ca(NO_3)_2$ nicht in großem Maßstab zum Einsatz. Laborstudien zur Eignung von Calciumnitrat-Tetrahydrat als PCM sind jedoch vorhanden [7, 56].
Einen vergleichsweise *niedrigen* Technologiereifegrad besitzen Lithiumnitrat und Magnesiumnitrat. Beide Salze werden aktuell nicht kommerziell als Wärmespeichermedien eingesetzt und befinden sich noch im Labor- oder Pilotmaßstab. Da jedoch mehrere experimentelle Untersuchungen, insbesondere zum potenziellen Einsatz als PCM für thermische Energiespeicherung, durchgeführt wurden, wird ihr Technologiereifegrad über dem reinen Grundlagenstadium eingeordnet [147, 148].

Gesamtbewertung

In Tabelle 3.16 sind die Bewertungen der betrachteten Salze in den einzelnen Kategorien und die gewichtete Gesamtbewertung zur Eignung als Wärmespeichermedium zusammengefasst.
Mit einer Gesamtbewertung von 3,6 und damit *überdurchschnittlichen Eigenschaften* ist Calciumnitrat das potenziell am besten geeignete Salz für den Einsatz als Wärmespeichermedium mit Wasseranteilen. Es konnten in keiner Kategorie *sehr schlechte Eigenschaften* festgestellt werden. Mit Ausnahme der Wärmeübertragung liegen alle betrachteten Kriterien mindestens im durchschnittlichen Bereich.
Die Gesamtbewertung von Magnesiumnitrat fällt etwas geringer aus. Insbesondere das Wärmespeicherpotenzial erhält *sehr gute Bewertungen*. Allerdings stellen die limitierte Wärmeübertragung sowie die unzureichende thermische und zyklische Sta-

bilität Herausforderungen dar.
Die einzige Salzlösung mit *überdurchschnittlichen Eigenschaften* (3,2) ist Natriumnitrat. Im Vergleich zu den Salzhydraten schneiden die Salzlösungen insgesamt signifikant schlechter ab. Dies ist vorrangig auf die hohe Gewichtung des Wärmespeicherpotenzials zurückzuführen. Die thermochemischen Wärmespeichermengen der Hydratationsreaktionen übersteigen die der Kristallisation.
In Abbildung 3.7 sind die gewichteten Gesamtbewertungen der Salze als gestapeltes Balkendiagramm dargestellt. Die Anteile der einzelnen Bewertungskategorien können anhand der farblichen Kennzeichnung abgelesen werden.

Kriterium	**Gew.[%]**	$Ca(NO_3)_2$	$LiNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	KNO_3	$NaNO_3$	$NaNO_2$
WSP (theoretisch)	7,4	4	4	5	2	2	2
WSP (nutzbar)	22,2	3	3	5	2	2	2
Korrosionsneigung	18,5	4	3	2	5	5	3
Dampfdruck	14,8	3	5	4	2	3	3
Dichte	11,1	5	3	4	2	2	3
Preis	7,4	5	1	4	2	4	4
Stabilität	7,4	3	2	1	4	4	3
Gefährdung	3,7	4	3	5	4	4	3
Wärmeübertragung	3,7	2	3	1	4	3	2
Technologiereifegrad	3,7	3	2	2	5	5	4
Gesamtbewertung		**3,629**	**3,110**	**3,555**	**2,962**	**3,221**	**2,777**

Tabelle 3.16.: Gesamtergebnis der Nutzwertanalyse der betrachteten Salze anhand gewichteter Bewertungskriterien; WSP: Wärmespeicherpotenzial, Gew.: Gewichtung

Zwischenfazit und Auswahl für die experimentellen Untersuchungen

Die Nutzwertanalyse zeigt, dass Calciumnitrat unter den betrachteten hydratbildenden Salzen die insgesamt günstigsten Eigenschaften aufweist. Ausschlaggebend sind insbesondere das hohe Wärmespeicherpotenzial, die hohe Dichte sowie das im Vergleich niedrige Preisniveau. Es bestehen Unsicherheiten hinsichtlich des Dampfdruckverhaltens bei hohen Temperaturen und hohen Salzkonzentrationen. Hierzu liegen nur wenige experimentelle Daten vor, sodass die Modellierungen teilweise außerhalb ihrer gültigen Temperaturbereiche angewandt werden müssen.
Unter den betrachteten Salzlösungen erreicht Natriumnitrat die höchste Gesamtbewertung. Natriumnitrat besitzt Vorteile hinsichtlich Korrosionsverhalten, thermischer Stabilität und Technologiereife, die das geringere Wärmespeicherpotenzial im Vergleich zu den Hydraten ausgleichen.
Die größten Unsicherheiten der Nutzwertanalyse bestehen in der insgesamt begrenzten Datenlage zu hochkonzentrierten Salz-Wasser-Systemen bei hohen Temperaturen.

Dies betrifft insbesondere die Dampfdrücke, die Korrosionsraten in Anwesenheit von Wasser sowie das reale Verhalten der Systeme während Dehydratation und Kristallisation. Aus diesem Grund werden im experimentellen Teil dieser Arbeit Dampfdruckmessungen an $Ca(NO_3)_2$-H_2O- und $NaNO_3$-H_2O-Systemen durchgeführt. Ergänzend wird die Korrosion von *Solar Salt* mit Wasser untersucht, um die Auswirkungen wasserhaltiger Salzsysteme auf relevante Werkstoffe experimentell zu analysieren.

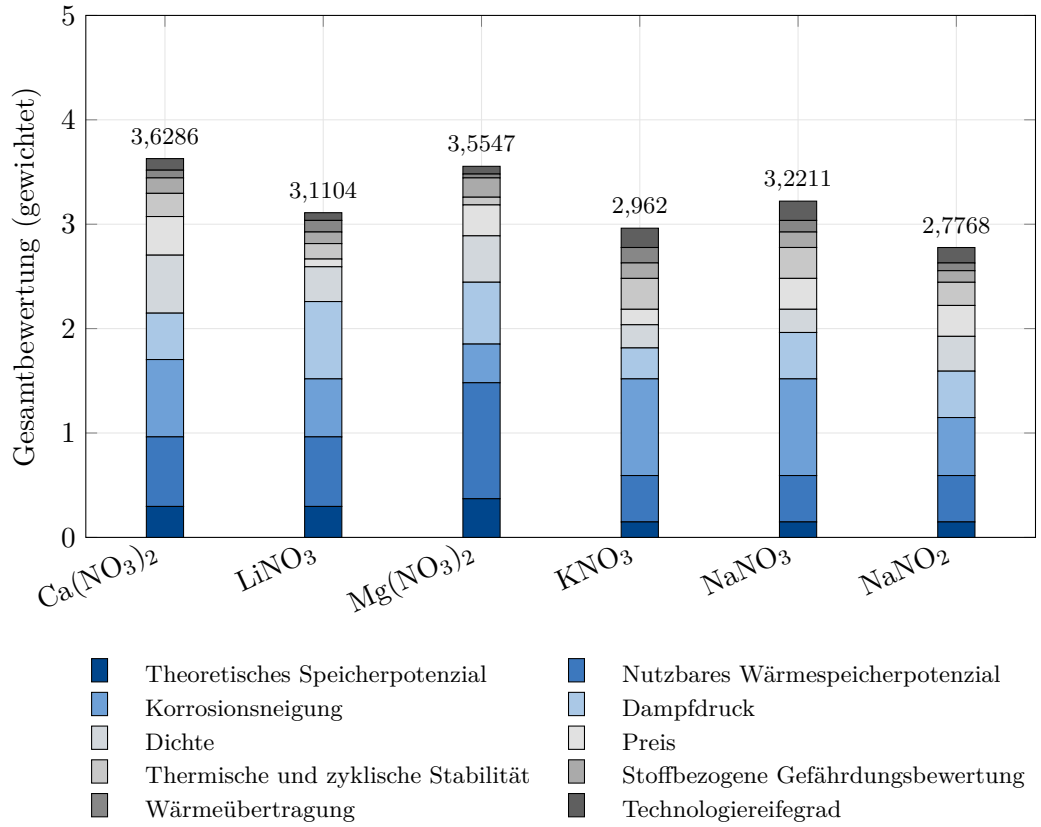


Abbildung 3.7.: Gestapeltes Balkendiagramm der gewichteten Gesamtbewertung und ihrer Beiträge je Kategorie

4. Dampfdruckmessungen von Salz-Wasser-Systemen

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen der Dampfdrücke ausgewählter Salz-Wasser-Systeme beschrieben. Für die Dampfdruckmessungen werden zwei Salze sowie ihre eutektische Mischung mit unterschiedlichen Wassermassenanteilen untersucht. Die Auswahl der untersuchten Salze basiert auf der in Kapitel 3 durchgeführten Nutzwertanalyse. Aufgrund ihrer unterschiedlichen thermophysikalischen Eigenschaften sollen jeweils ein Hydrat- und ein Salzlösungssystem untersucht werden. Calciumnitrat ist von allen in der Nutzwertanalyse betrachteten Salzen am besten bewertet. Von den Salzlösungen besitzt Natriumnitrat die höchste Bewertung. Zunächst werden die binären Salz-Wasser-Systeme mithilfe der Simulationssoftware FactSage analysiert. Anschließend wird das binäre System der beiden Salze anhand verfügbarer Literatur betrachtet, um geeignete Erkenntnisse für das ternäre System und den experimentellen Teil dieser Arbeit abzuleiten.

4.1. Auswahl der zu untersuchenden Salz-Wasser-Systeme

Die Simulationen der Salz-Wasser-Systeme werden mit dem thermochemischen Simulationsprogramm FactSage (Version 8.1) durchgeführt. Das Programm wird u.a. in der Korrosionsanalyse oder Verbrennungsmodellierung sowie zur Bestimmung von Reaktionsgleichgewichten eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Phasendiagramme für die betrachteten Salz-Wasser-Systeme analysiert werden, um die während des Einsatzes entstehenden Reaktionen und Phasen zu identifizieren. FactSage berechnet das thermodynamische Gleichgewicht von thermochemischen Systemen durch die Minimierung der Gibbs-Energie. Die Stoffdaten sind in unterschiedlichen Datenbanken enthalten, die je nach Anwendungsfall, Temperatur und beteiligten Komponenten ausgewählt werden [49, 149].
Für die Analysen werden Gasphasen nicht betrachtet, da diese innerhalb der betrachteten Prozesstemperaturen vereinfachend als reiner Wasserdampf betrachtet werden können. Des Weiteren dienen die Phasendiagramme in erster Linie als Grundlage für die Auswahl von Mischungsverhältnissen und zur Interpretation der Messergebnisse zu Dampfdrücken.

$Ca(NO_3)_2 - H_2O$

Das $Ca(NO_3)_2 - H_2O$-System ist, angelehnt an die Arbeit von Chartrand und Pelton [49], in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Phasendiagramm für einen Druck von 1 bar und ohne Gasphase definiert auftretende Festphasen abhängig von Temperatur und dem Massenanteil von $Ca(NO_3)_2$. Für die Simulation kam die Datenbank "FTfrtz" zum Einsatz, die für vielkomponentige Salz-Wasser-Systeme insbesondere mit Wassermassenanteilen von 50 % ausgelegt ist.
Für das Tetrahydrat ($w_s = 0,695$) ist bei Temperaturen oberhalb von 50 °C kein Auskristallisieren von Calciumnitrat zu erwarten. Bei Wassermassenanteilen unterhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung des Trihydrats ($Ca(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$) liegt zwischen 50 °C und der Solubilitätskurve stets eine gesättigte Lösung und festes Calciumnitrat vor, was u.a. für die Wärmeübertragung zu beachten ist.
Das Eutektikum von Calciumnitrat und Wasser liegt bei einem Massenverhältnis von ca. 42:58. Bei diesem Mischungsverhältnis kann bereits ab einer Temperatur von ca. −30 °C ein einphasiges, flüssiges System vorliegen. Aufgrund des hohen Wassermassenanteils und den dadurch zu erwartenden hohen Dampfdrücken ist die eutektische Mischung für diese Arbeit nicht relevant.

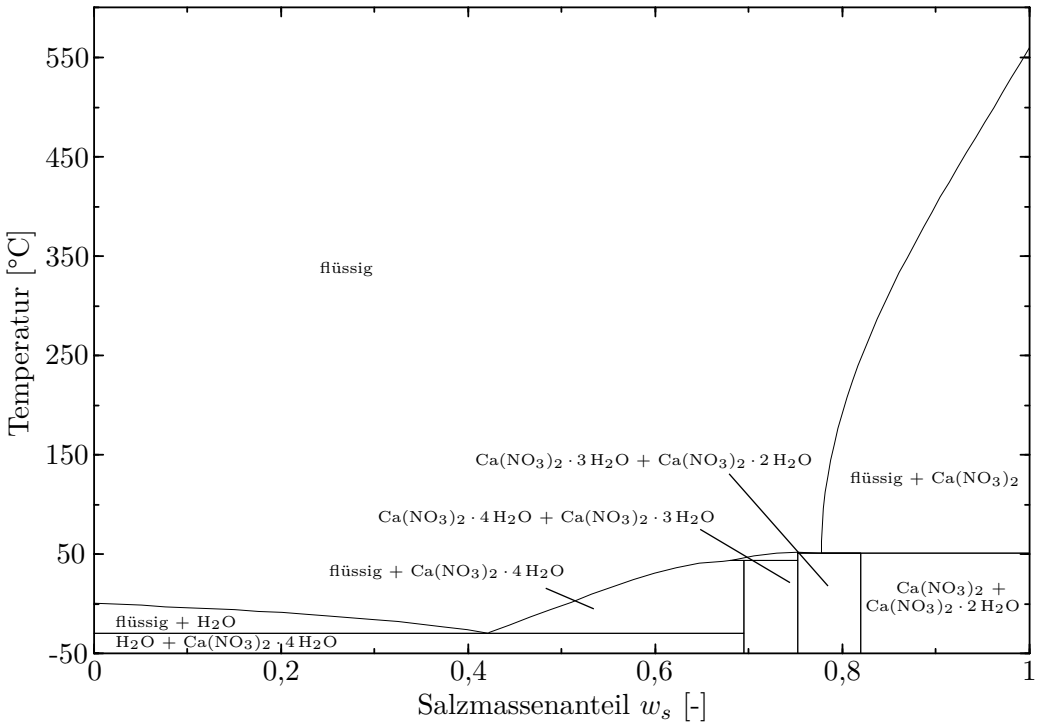


Abbildung 4.1.: Simuliertes Phasendiagramm des binären $Ca(NO_3)_2 - H_2O$-Systems (für 1 bar, ohne Gasphase)

$NaNO_3 - H_2O$

Das $NaNO_3 - H_2O$-System ist in Abbildung 4.2 in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungsverhältnis analog für 1 bar und ohne Gasphase abgebildet. Auch hier wurde die "FTfrtz"-Datenbank zur Berechnung eingesetzt.
Die Trennlinie zwischen der rein flüssigen Phase und dem Bereich in dem zusätzlich Natriumnitrat auskristallisiert, entspricht der Solubilitätskurve (s. Abbildung 3.3). Das Eutektikum liegt bei einem Wassermassenteil von 63 %. Die Eutektikumstemperatur liegt bei ca. −25 °C. Im Vergleich zum $Ca(NO_3)_2 - H_2O$-System steigt die Solubilitätskurve mit zunehmendem Salzmassenanteil oberhalb des Eutektikums stärker und nahezu linear an.

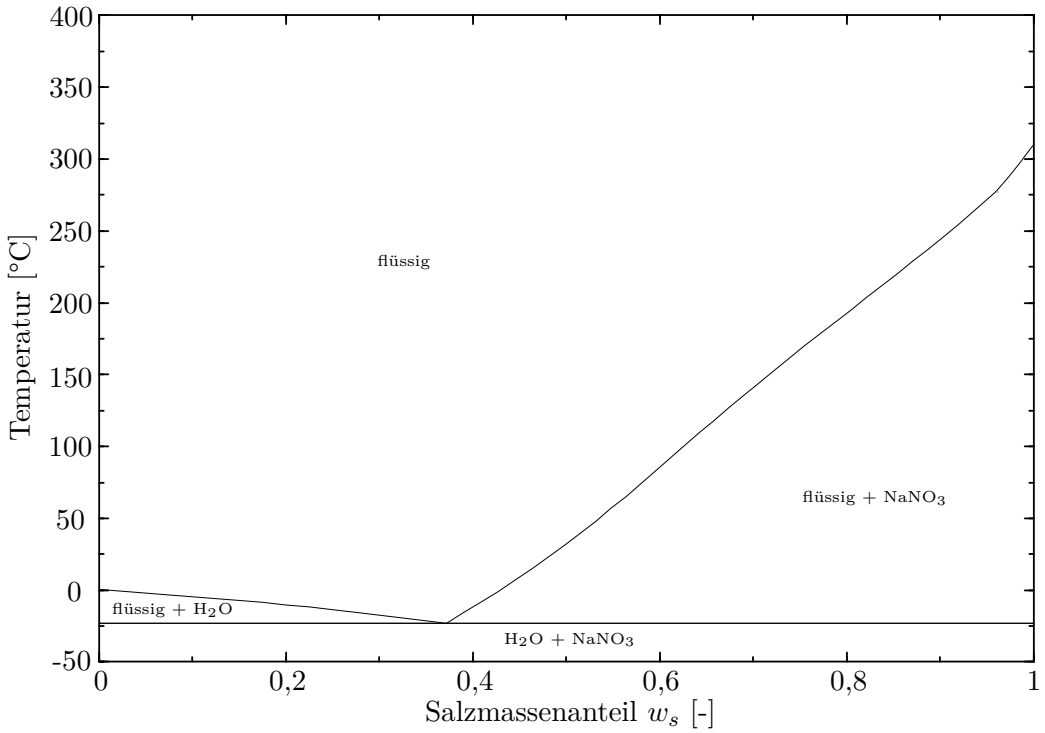


Abbildung 4.2.: Simuliertes Phasendiagramm des binären $NaNO_3 - H_2O$-Systems (für 1 bar, ohne Gasphase)

$Ca(NO_3)_2 - NaNO_3$

Das binäre System von Calciumnitrat und Natriumnitrat kann mit den aktuell verfügbaren Datenbanken von FactSage nicht simuliert werden. Es fehlen die Stoffdaten und Reaktionsmechanismen der entstehenden Reaktionsprodukte. Sergeev et al. [150] haben in ihrer Veröffentlichung ein neues Datenpaket von Gibbs-Energien aus experimentellen Daten erstellt und in FactSage implementiert. Daraus folgt das in Abbildung 4.3 gezeigte Phasendiagramm. Da das erstellte Datenpaket nicht öffentlich

zugänglich ist, kann es in dieser Arbeit nicht genutzt werden, um beispielsweise das ternäre Phasendiagramm für das $Ca(NO_3)_2$–$NaNO_3$–H_2O-System zu erstellen.
Der Schmelzpunkt der eutektischen Mischung liegt bei ca. 225 °C [150]. Das entsprechende Mischungsverhältnis liegt bei einem Massenanteil von 54,7 % $NaNO_3$ und 45,3 % $Ca(NO_3)_2$ [151]. Dieses Mischungsverhältnis wird bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen verwendet. Das Phasendiagramm zeigt zur Validierung zusätzlich zu den berechneten Phasengrenzen auch experimentell ermittelte Daten aus unterschiedlichen Publikationen.
Sergeev et al. [150] geben zusätzlich Werte zu thermophysikalischen Eigenschaften der eutektischen Mischung von $NaNO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ an. Diese sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

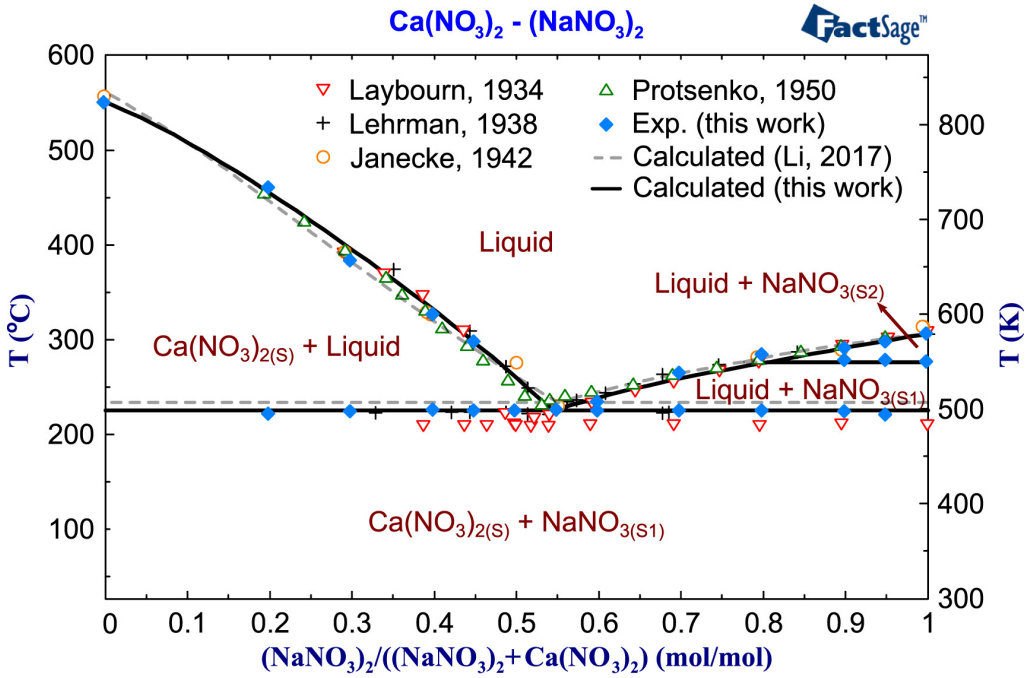


Abbildung 4.3.: Simuliertes Phasendiagramm des binären $Ca(NO_3)_2$–$NaNO_3$-Systems nach Sergeev et al. [150] (für 1 bar, ohne Gasphase)

Eigenschaft	Gültigkeitsbereich	Wert
T_m [K]	–	498
ΔH_{fus} [kJ mol^{-1}]	–	24,7 ± 0,5
$c_{p,s}$ [J mol^{-1} K^{-1}]	$298 - 498K$	$57{,}609 + 3{,}315 \cdot 10^{-1}T$
$c_{p,l}$ [J mol^{-1} K^{-1}]	$498 - 750K$	260

Tabelle 4.1.: Thermophysikalische Eigenschaften des Eutektikums von $Ca(NO_3)_2$ und $NaNO_3$

4.2. Versuchsaufbau und Methodik der Dampfdruckmessungen

Im Folgenden werden der Versuchsaufbau der Dampfdruckmessungen sowie die eingesetzten Bauteile und Messgeräte beschrieben. Anschließend werden die zugrunde gelegte Messmethodik und die mit reinem Wasser durchgeführte Referenzmessung dargestellt.

4.2.1. Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur Messung von Dampfdrücken ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Die Salz-Wasser-Proben werden in einem Probenentnahmezylinder des Herstellers Swagelok aus 304L-Edelstahl mit einem Volumen von 300 cm^3 erhitzt. Zur Erwärmung wird ein Hochtemperatur-Umluftofen der Firma Nabertherm (N 60/85HA) mit der Steuerung B400/B410 verwendet. Während der Versuche wird der Zylinder wie in der schematischen Darstellung aufrecht fixiert. Der untere 1/4"-NPT-Anschluss des Zylinders wird mit einem Blindstopfen und PTFE-Band abgedichtet. Über den oberen Anschluss wird die Befüllung, Entleerung und Reinigung des Zylinders vorgenommen. Während der Versuchsdurchführung ist der obere 1/4"-NPT-Anschluss über einen Adapter mit 1/8"-Kapillaren verbunden. Diese führt senkrecht aus dem Ofen. Die Abdichtung des Gewindes erfolgt auch mit PTFE-Band, das nach jeder Messung wegen des Probentausches erneuert wird. Abbildung 4.6 zeigt den Teil des Versuchsaufbaus, der sich im Ofeninneren befindet.
Eine senkrechte Kapillare führt aus dem Probenentnahmezylinder aus dem Ofen heraus in ein Kreuzstück des Herstellers FITOK. Über eine der beiden waagrechten Kapillaren ist der Drucksensor, über die andere waagerechte Kapillare ist die Vakuumpumpe an das System angeschlossen. Beide Verbindungen verfügen über ein Absperrventil mit Regulierspindel von Swagelok (SS-ORS2). Ein internes Thermoelement wird durch die senkrechte Kapillare oberhalb des Kreuzstücks in den Zylinder geführt. Für die Erstellung der Dampfdruckkurven wird die Temperatur dieses Thermoelements verwendet. Drei weitere Thermoelemente werden extern mit Rohrschellen an der Zylinderaußenwand angebracht, um die Homogenität der Temperatur über die Zylinderhöhe zu prüfen. Ein Thermoelement befindet sich im unteren Bereich des Zylinders. Dort ist die feste bzw. flüssige Phase zu erwarten. Ein weiteres Thermoelement ist etwas oberhalb der halben Zylinderhöhe positioniert. Das dritte externe Thermoelement wird am Port, also in der Nähe des oberen NPT-Gewindes, fixiert. Hier liegt die Verbindung zum Kapillarsystem und eine potentielle kritische Stelle in Hinblick auf die Sammlung von Kondensat.
Die verwendeten Thermoelemente des Typs N haben einen Durchmesser von 1,5 mm für die externen sowie 1,0 mm für das interne Thermoelement. Zur Datenerfassung der Sensorsignale kommt ein 8-kanaliges Analog-Eingangsmodul von National Instruments (NI-TB-9212) zum Einsatz. Vor Beginn der Messungen werden die Thermoelemente kalibriert und mittels linearer Regression entsprechende Kalibrierfunktionen

bestimmt (vgl. Anhang A). Der Absolutdrucksensor des Herstellers KELLER (PAA-35XHTT/80774) ist für einen Messbereich von 0 bar bis 50 bar bei einer maximalen Betriebstemperatur von 120 °C ausgelegt.

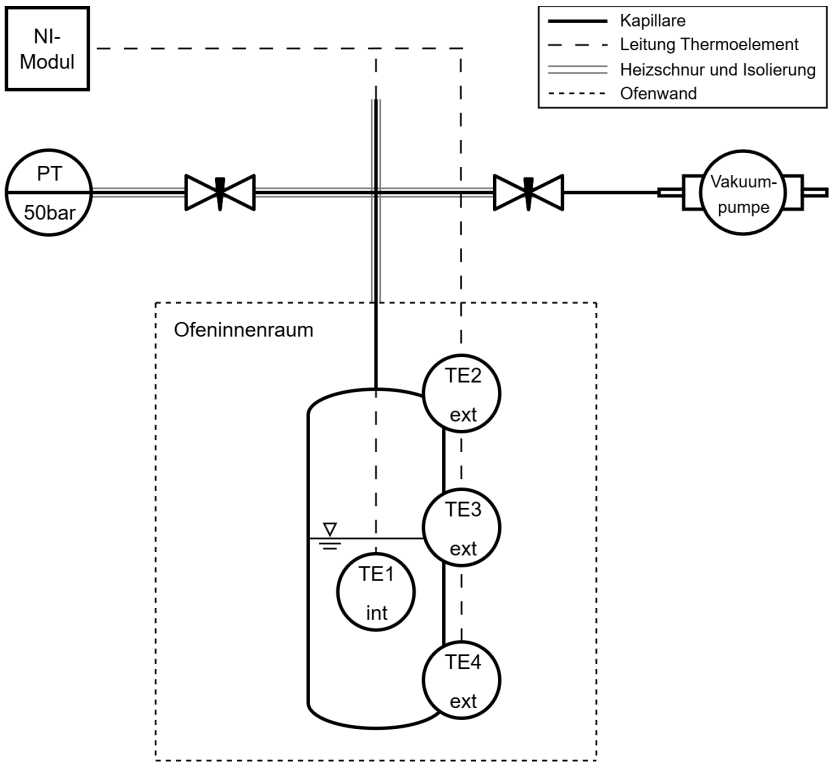


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Dampfdruckmessungen; PT: Drucksensor, TE: Thermoelement, ext: extern, int: intern

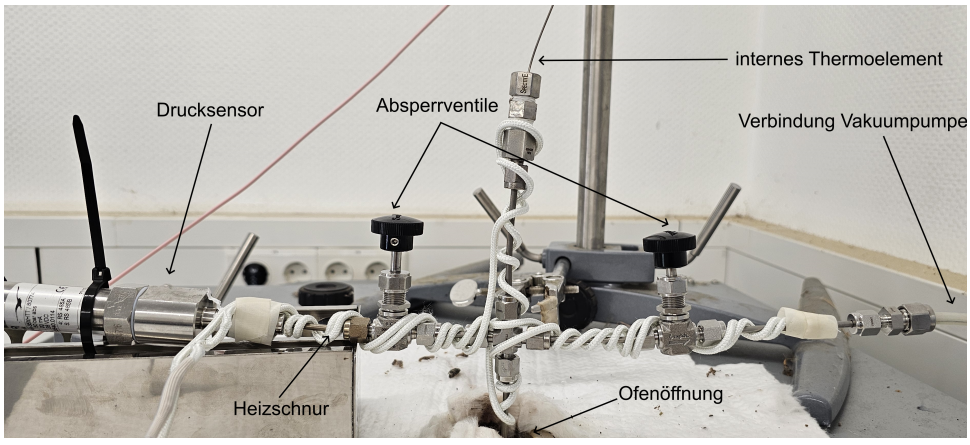


Abbildung 4.5.: Versuchsaufbau zur Dampfdruckmessung außerhalb des Ofens

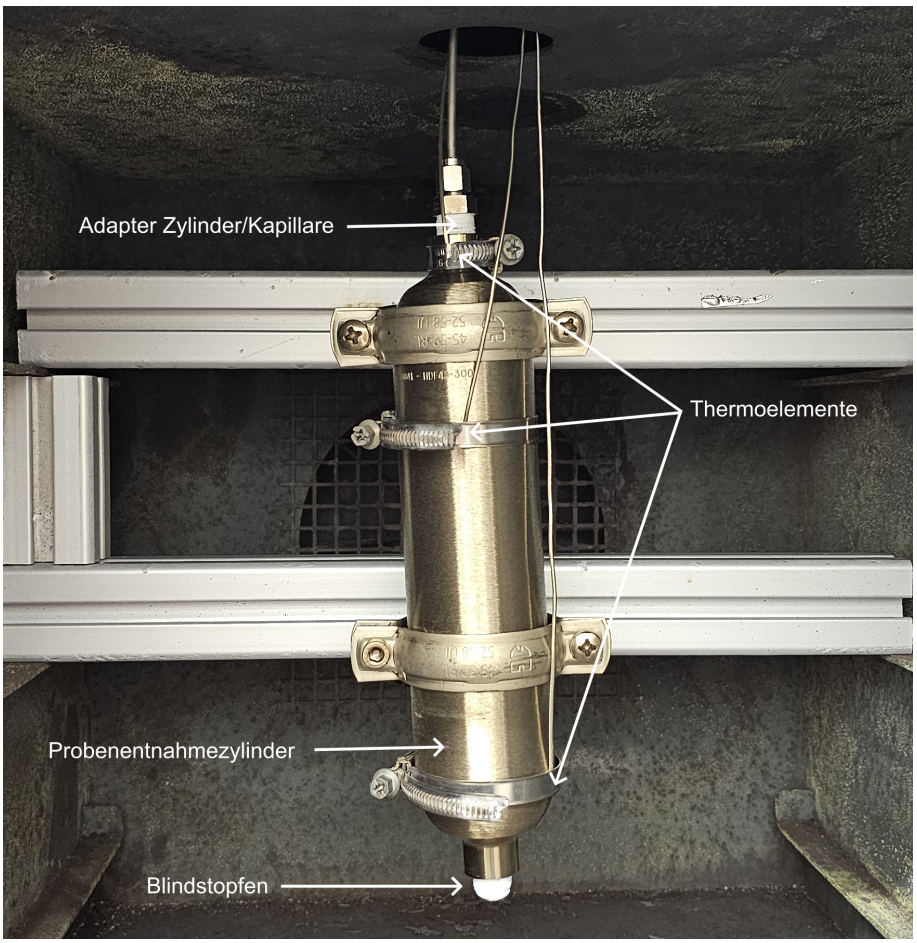


Abbildung 4.6.: Versuchsaufbau zur Dampfdruckmessung innerhalb des Ofens

Die verwendeten Edelstahl-Kapillaren haben einen Innendurchmesser von 2,0 mm. Die Länge der Kapillarstrecke beträgt ca. 50,4 cm. Das entspricht einem Volumen von 1,59 cm^3, in dem sich während der Messungen Wasser sammeln könnte. Um mögliche Messfehler aufgrund von Restfeuchtigkeit zu minimieren, wurde die Kapillarstrecke außerhalb des Ofens möglichst klein gestaltet. Sie wurde darüber hinaus mit einer Heizschnur und Isolierband umwickelt. Die Heizschnur (Länge 2 m) wurde mit einer Heizpatrone (Hersteller: Horst, HT MC1) und einem Thermoelement (Typ K) gesteuert. Mithilfe der Heizschnur wurden die Kapillaren zwischen zwei Messungen auf 110 °C aufgeheizt, um Restfeuchte bzw. kondensiertes Wasser mit der Vakuumpumpe zuverlässiger aus dem System entfernen zu können. Die Strecke zwischen Ventil und Vakuumpumpe wurde nicht beheizt, da das Ventil diesen Bereich während der Versuche vom System trennte und dort kein Wasser kondensieren konnte. Der Versuchsaufbau außerhalb des Ofens ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

4.2.2. Referenzmessung mit H_2O

Der Versuchsaufbau wurde vor den Messungen auf Dichtigkeit geprüft. Hierfür wurde zunächst Stickstoff bei Umgebungstemperatur in das System gegeben und unter einem Systemdruck von 50 bar für 24 h gehalten. Nach dem erfolgreichen Test bei Umgebungstemperatur wurde ein weiterer Dichtigkeitstest bei einer Temperatur von 250 °C durchgeführt. Dies ist die obere Temperaturgrenze für das PTFE-Band und damit gleichzeitig für diesen Versuchsaufbau. Der Test bei 250 °C wurde ebenfalls über einen Zeitraum von 24 h und bei einem Druck von 50 bar durchgeführt.
Vor den Dampfdruckmessungen der Salz-Wasser-Systeme wurde eine Referenzmessung mit demineralisiertem Wasser (VE-Wasser) durchgeführt. Durch die Referenzmessung wurde der Versuchsaufbau validiert und eine geeignete Messmethodik entwickelt. Da der Sättigungsdampfdruck von Wasser im betrachteten Temperaturbereich gut dokumentiert ist, konnten Abweichungen zwischen Mess- und Literaturwerten zur Abschätzung systematischer Fehler herangezogen werden.
Abbildung 4.7 stellt die experimentell bestimmten Dampfdruckwerte im Vergleich zur Literaturkorrelation nach Antoine dar. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung für den höheren Temperatur- und Druckbereich über 110 °C und 1,2 bar. Der relative Messfehler, dargestellt in Abbildung 4.8, liegt in diesem Bereich stets bei maximal 3,1 %. Dieses Ergebnis zeigt, dass der geplante Versuchsaufbau zur Messung von Dampfdrücken geeignet ist. Zu beachten sind jedoch die hohen relativen Abweichungen im niedrigen Druckbereich, die auf einen Offset-Fehler des Drucksensors zurückzuführen sein könnten. Nach dem Evakuieren der Luft aus dem Zylinder wurden negative Absolutdrücke angezeigt, die ein weiterer Hinweis auf diese Fehlerquelle darstellen.

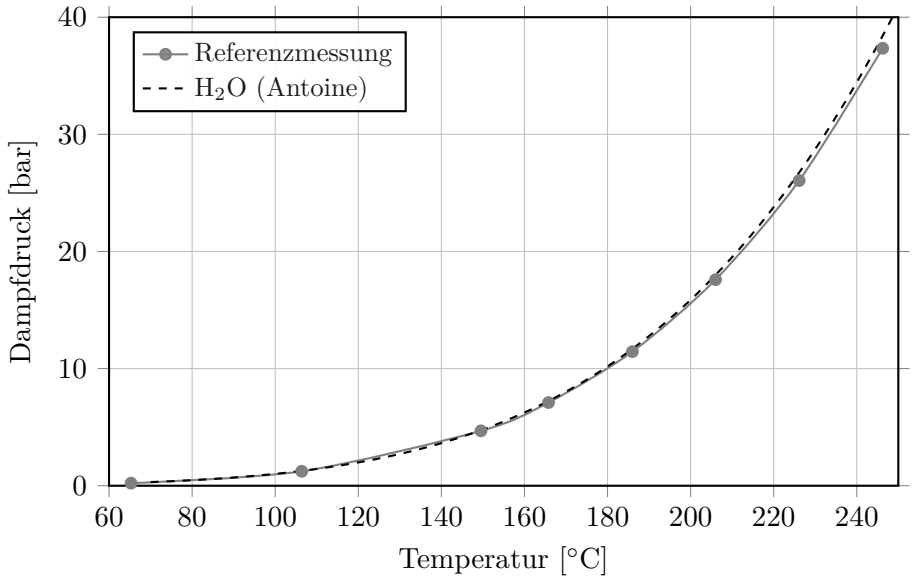


Abbildung 4.7.: Referenzmessung des Dampfdrucks von H_2O

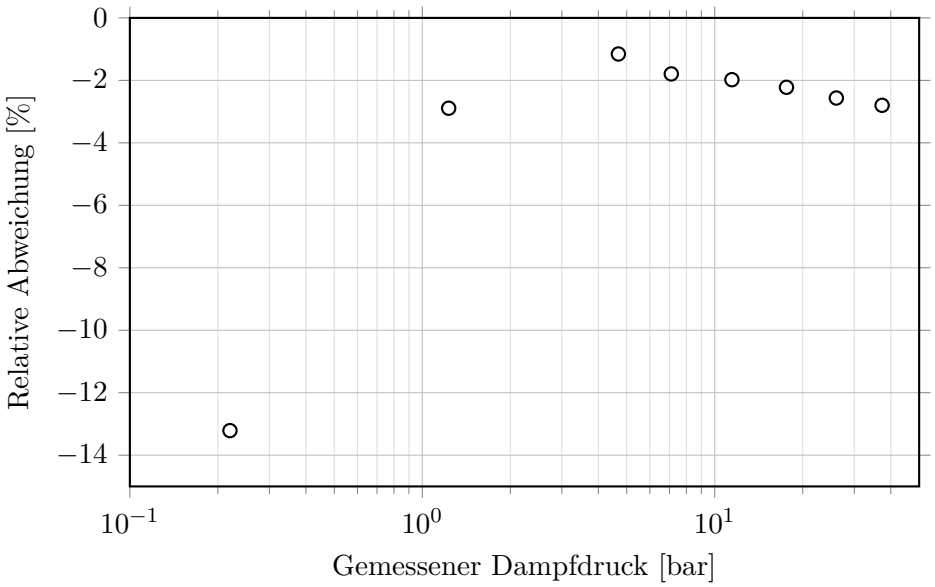


Abbildung 4.8.: Relative Abweichung des gemessenen Wasserdampfdrucks von der Literaturkorrelation nach Antoine in Abhängigkeit vom gemessenen Dampfdruck

4.2.3. Messmethodik

Aufgrund eines Software-Fehlers konnte der Umluftofen nicht planmäßig über LabView gesteuert und programmiert werden. So konnten außerhalb der Arbeitszeiten stets maximal zwei Messpunkte über die am Ofen installierte Software programmiert und angefahren werden. Um die zuvor im Messplan definierte Messdauer pro Probe von 2,5 Arbeitstagen nicht zu überschreiten, wurde die Anzahl der Messpunkte auf sechs Temperaturen begrenzt. Für die Messungen der Salz-Wasser-Systeme wurde ein Temperaturmessbereich von 80 °C bis 250 °C gewählt. Aufgrund der festgestellten Messfehler in niedrigen Druckbereichen wurde auf niedrigere Temperaturen verzichtet. Die obere Temperaturgrenze wurde durch die maximale Betriebstemperatur der Gewindedichtungen bestimmt. Die weiteren Messpunkte liegen bei 120 °C, 160 °C, 190 °C und 220 °C.
Während der Messungen wurden die vier Temperaturen sowie der Druck aufgezeichnet. Die Messpunkte wurden ausgelesen, sobald alle Temperaturen und der Systemdruck ein Plateau erreicht haben, d.h. die zeitliche Änderung vernachlässigbar klein war. Ein Plateau wird in dieser Arbeit durch die folgenden Kriterien definiert:

(i) **Temperaturänderung:** eine maximale Änderung von 0,2 K der internen Messtemperatur

(ii) **Druckänderung:** eine maximale Änderung von 3 % des gemessenen Absolutdrucks im System

(iii) **Zeitraum:** die oben genannten Kriterien gelten jeweils über einen Zeitraum von mindestens 25 Datenpunkten (250 s).

Für jedes der drei Salz-Wasser-Systeme wurden jeweils drei verschiedene Wassermassenanteile w_w untersucht. Der maximale Wassermassenanteil wurde auf 30,5 % festgelegt. Dies entspricht dem Wassermassenanteil von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$. Die weiteren beiden Wassermassenanteile wurden auf ca. 20,0 % und 10,0 % festgelegt. Die genauen Wassermassenanteile ergaben sich aus der Probenpräparation der Calciumnitrat-Proben, bei der das Tetrahydrat gezielt getrocknet wurde. Die Mischung der Lösungen von Natriumnitrat und des Eutektikums ist durch die Zugabe von VE-Wasser besser kontrollierbar.
Das Volumen der Proben wurde zunächst so gewählt, dass es ca. 50 % des Probenentnahmezylinders, also 150 cm^3, entspricht. Die erforderlichen Massen wurden aus diesem Volumen und den Literaturwerten für die Dichte berechnet. Zwischen den Messungen verschiedener Proben wurde der Zylinder gründlich mit VE-Wasser ausgespült und anschließend getrocknet. Zur Überprüfung auf Salzrückstände im Zylinder wurden Gewichts- sowie Leitfähigkeitsmessungen mithilfe eines Konduktometers durchgeführt.

4.2.4. Herstellung der Proben

Die Proben werden im Folgenden entsprechend des verwendeten Salzes (Calciumnitrat = "CN", Natriumnitrat = "NN", eutektische Mischung = "E") bezeichnet. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der Probeneigenschaften. Für die Proben wurde Calciumnitrat-Tetrahydrat (reinst) des Herstellers Honeywell Speciality Chemicals sowie Natriumnitrat (99,5 % Reinheit) des Herstellers chemPUR verwendet.
Die Herstellung der Calciumnitratproben orientierte sich an den von Zhao et al. [68] und Xiong et al. [152] beschriebenen Dekompositionspfaden (siehe Abbildung 4.9). Die erste annähernd konstante Dehydratationsstufe mit einem Massenverlust von 7,6 ± 1,5 % wird bei ca. 150 °C abgeschlossen. Daher wurde eine Probe von Calciumnitrat-Tetrahydrat in einem Trockenofen mehrfach bei 150 °C getrocknet bis kein Massenverlust mehr messbar war. Der Massenverlust kann auf verdampftes Kristallwasser zurückgeführt werden. Der gemessene Massenverlust der Probe betrug 13,5 %. Daraus resultiert ein Wassermassenanteil der CN2-Probe von 19,6 %. Bei Raumtemperatur lag die Probe in einem inhomogenen Zustand aus einer viskosen Phase und festen Kristallen vor. Während des Befüllens des Zylinders kristallisierte ein Teil der flüssigen Phase aus, wodurch der Trichter verstopfte und das Befüllen erschwert wurde. Aus diesem Grund wurde die Probe auf 150 °C erhitzt und der Zylinder im heißen Zustand befüllt. Dennoch kam es während des Befüllens zur Kristallisation von Teilen der Probe im ebenfalls erhitzten Trichter und Vorratsbehälter. Es konnten daher nicht die gesamten 273,0 g eingefüllt werden, um ein Füllvolumen von ca. 150 cm^3 zu erreichen. Für die Dampfdruckmessungen sind die absoluten Probenmassen jedoch von untergeordneter Bedeutung. Wasseraktivitäten und Dampfdrücke werden durch die jeweiligen Stoffmengenverhältnisse bestimmt.

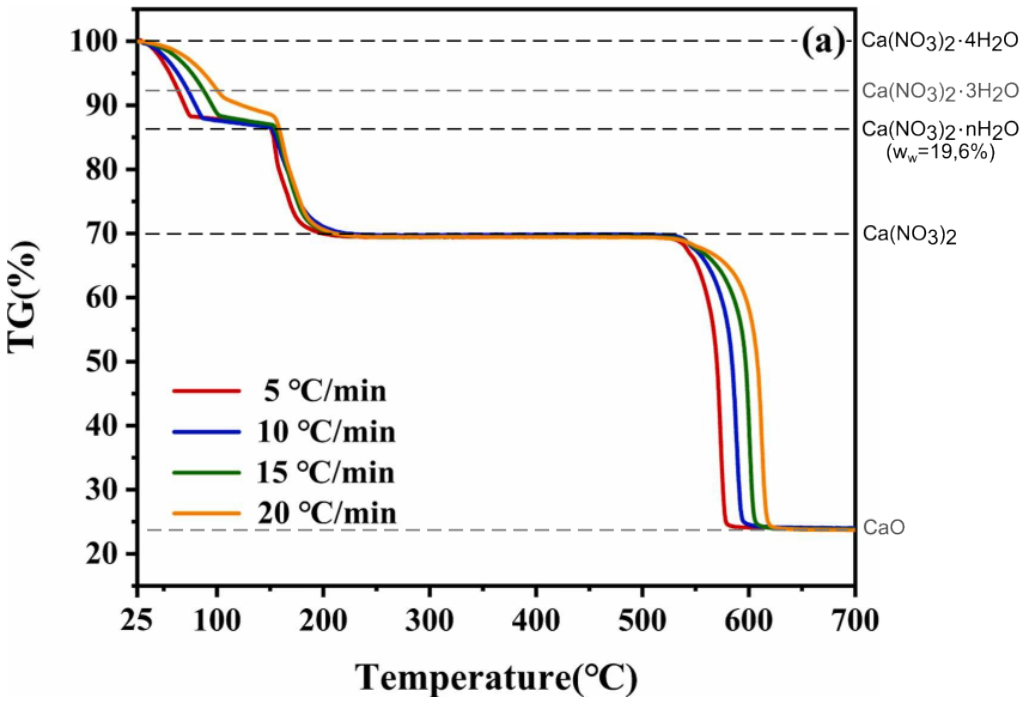


Abbildung 4.9.: Dekompositionspfade von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ nach Xiong et al. [152]

Die zweite Dehydratationsstufe ist bei ca. 230 °C abgeschlossen. Bis zu einer Temperatur von über 500 °C findet kein weiterer relevanter Massenverlust statt. In dieser Temperaturspanne liegt nach dem Trocknen wasserfreies Calciumnitrat vor. Das Calciumnitrat-Tetrahydrat wurde für 90 h in einem Ofen bei 250 °C getrocknet. Der gemessene Massenverlust betrug 31,1 %. Dieser liegt nahe an dem theoretisch erwarteten Wert von 30,5 %, der dem Wassermassenanteil des Tetrahydrats entspricht. Die unterschiedlichen Zustände während der Trocknung von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ sind in den Abbildungen 4.10 (a)-(c) dargestellt.
Zur Einstellung eines Wassermassenanteils von 10 % wurde das wasserfreie Calciumnitrat mit Calciumnitrat-Tetrahydrat gemischt. Das hierfür erforderliche Massenverhältnis von wasserfreiem Calciumnitrat zum Tetrahydrat beträgt 67,2:32,8. Zunächst wurde der Zylinder mit 206,2 g wasserfreiem Calciumnitrat befüllt. Das Salz wurde mit einem Mörser zerkleinert und aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften umgehend in den Zylinder eingebracht. Die erforderliche Masse des Tetrahydrats beträgt 100,6 g. Aufgrund der hohen Schüttvolumen des zerkleinerten Calciumnitrats und des Tetrahydrats war der Zylinder jedoch bereits nach Zugabe von 75,7 g des Tetrahydrat vollständig gefüllt. Daraus resultiert ein tatsächlich eingestellter Wassermassenanteil von 8,2 %.

Probe	m_{Probe} [g]	w_w [%]	**Anmerkungen**
CN1	281,9	8,2	• Trocknen von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ bei 250 °C • Mischung von 206,2 g $Ca(NO_3)_2$ mit 75,7 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ • Angestrebte Befüllung von ca. 300,0 g mit $w_w = 10\%$ wegen hoher Schüttvolumina nicht erreicht
CN2	228,5	19,6	• Trocknen von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ bei 150 °C • Befüllen im heißen Zustand; teilweise Kristallisation während des Befüllens
CN3	273,0	30,5	• Abwiegen und Befüllen von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$
NN1	294,7	8,2	• Mischung von $NaNO_3$ mit VE-Wasser entsprechend der Massenverhältnisse aus den CN-Proben • Füllmengen: 270,4 g $NaNO_3$ und 24,3 g H_2O
NN1'	176,0	8,2	• Mischung von $NaNO_3$ mit VE-Wasser entsprechend der Massenverhältnisse aus den CN-Proben • Wiederholung der NN1-Messung aufgrund des kriechenden Salzes sowie auffälliger Messergebnisse • Füllmengen: 161,48 g $NaNO_3$ und 14,50 g H_2O
NN2	292,6	19,6	• Mischung von $NaNO_3$ mit VE-Wasser entsprechend der Massenverhältnisse aus den CN-Proben • Füllmengen: 235,1 g $NaNO_3$ und 57,5 g H_2O
NN3	292,3	30,5	• Mischung von $NaNO_3$ mit VE-Wasser entsprechend der Massenverhältnisse aus den CN-Proben • Füllmengen: 203,0 g $NaNO_3$ und 89,3 g H_2O
E1	129,0	8,2	• Mischung von $NaNO_3$ mit VE-Wasser entsprechend der Massenverhältnisse aus den CN-Proben • Füllmengen: 118,37 g der eutektischen Salzmischung und 10,61 g VE-Wasser
E2	111,2	19,6	• Mischung von $NaNO_3$ mit VE-Wasser entsprechend der Massenverhältnisse aus den CN-Proben • Füllmengen: 89,37 g der eutektischen Salzmischung und 21,81 g VE-Wasser
E3	112,7	30,5	• Mischung von $NaNO_3$ mit VE-Wasser entsprechend der Massenverhältnisse aus den CN-Proben • Füllmengen: 78,35 g der eutektischen Salzmischung und 34,38 g VE-Wasser
E3'	112,7	30,5	• E3-Probe nach erster Dampfdruckmessung • Füllmengen: 78,35 g der eutektischen Salzmischung und 34,38 g VE-Wasser

Tabelle 4.2.: Übersicht der untersuchten Proben (Probenmasse m_{Probe}, Wassermassenbruch w_w sowie Anmerkung zur Herstellung



(a) **(b)** **(c)**

Abbildung 4.10.: Übersicht der drei verwendeten Stadien des Trocknungsprozesses von Calciumnitrat-Tetrahydrat; (a) Calciumnitrat-Tetrahydrat, (b) Zwischenstufe (w_w = 19,6 %), (c) wasserfreies Calciumnitrat

Die Natriumnitratlösungen wurden durch Mischung von kristallinem Natriumnitrat mit VE-Wasser hergestellt. Um ein Füllvolumen von ca. 150 cm^3 zu erreichen, wurde die erforderliche Gesamtmasse anhand der in Kapitel 3.4.2 recherchierten Dichten von kristallinem Natriumnitrat sowie gesättigten Natriumnitratlösungen abgeschätzt. Der Massenanteil von $NaNO_3$ in gesättigten Lösungen beträgt bei der ersten Messtemperatur von 80 °C ca. 60 %. Daraus ergibt sich für die untersuchte Mischung mit einem Wassermassenanteil von 8,2 % eine berechnete Dichte von 2,01 g cm^{-3}. Dies stellt die höchste Dichte der betrachteten Proben dar. Entsprechend wurde eine Gesamtmasse von ca. 300 g angestrebt. Weiterhin sind die Gesamtmassen und Volumina von untergeordneter Rolle für die Messergebnisse.
Zunächst wurde der leere Zylinder mit kristallinem Natriumnitrat befüllt und die eingefüllte Masse exakt bestimmt. Dabei wurden die erhöhten Schüttvolumen der Salzkristalle berücksichtigt. Die benötigte Wassermenge wurde anschließend anhand der definierten Wassermassenanteile der CN-Proben berechnet und zugegeben. Die exakten Probenmassen sowie resultierenden Wassermassenanteile sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Zur Herstellung der E-Proben wurde zunächst die eutektische Salzmischung erzeugt. Hierzu wurden 320,20 g Calciumnitrat-Tetrahydrat bei 250 °C für 26 h getrocknet, wobei ein Massenverlust von 30,92 % festgestellt wurde. Anschließend wurde dem getrockneten Calciumnitrat die für die eutektische Mischung erforderliche Menge Natriumnitrat hinzugefügt. Diese ergibt sich aus dem Phasendiagramm (Abbildung 4.3). Der angegebene molare Anteil wurde in ein Massenverhältnis umgerechnet. Der Massenanteil von $NaNO_3$ beträgt 54,7 %. Da das getrocknete Calciumnitrat als fester Block vorlag, wurden die 127,20 g Natriumnitrat zunächst im Metallbehälter aufgeschüttet. Zur vollständigen Aufschmelzung der Mischung wurde diese bei einer Temperatur von 280 °C für 68 h im Ofen geschmolzen. Es lagen keine festen Phasen oder sichtbare Kristalle vor. Zur verbesserten Homogenisierung wurde die Schmelze anschließend gerührt und für weitere 2 h bei derselben Temperatur im Ofen temperiert.



(a) **(b)**

Abbildung 4.11.: Hergestelltes Eutektikum von $Ca(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ im Massenverhältnis von $45,3 : 54,7$ im flüssigen (a) und festen Zustand (b)

Analog zur CN2-Probe wurden alle Befüllungen des Zylinders im heißen, flüssigen Zustand der Salzmischung durchgeführt. Die gemessenen Dampfdrücke und Wasseraktivitäten der E3-Probe lagen bei den ersten beiden Messpunkten oberhalb der Werte der NN3-Probe. Da der Zusatz von Calciumnitrat zu einer Absenkung der Wasseraktivität gegenüber reinem Natriumnitrat führen sollte, erscheinen diese Ergebnisse physikalisch nicht plausibel. Als mögliche Ursachen kommen erhöhte Messungenauigkeiten bei niedrigen Drücken sowie eine unvollständige Lösung der eingefüllten Salzprobe in Betracht, sodass zu Beginn der Messung keine gesättigte Lösung vorlag. Hierfür spricht die kompakte Struktur der erstarrten Salzschmelze, die aufgrund ihrer geringeren Oberfläche die Durchmischung verlangsamt (siehe Abbildung 4.11b). Zudem war bei der Reinigung der zum Schmelzen verwendeten Utensilien und des Probenentnahmezylinders mit Wasser ein erhöhter mechanischer Aufwand erforderlich. Dies weist ebenfalls auf eine langsame Auflösung hin. Durch das Erhitzen der Probe über den Schmelzpunkt des Eutektikums hinaus, wird eine verbesserte Homogenisierung des Salz-Wasser-Systems erwartet. Aus diesem Grund wurde nach der ersten Messreihe und dem anschließenden Abkühlen der Probe eine weitere Messreihe ohne Probenwechsel durchgeführt. Diese wird in den Tabellen und Diagrammen als "E3'" bezeichnet. Die dabei gemessenen Dampfdrücke und Wasseraktivitäten liegen über den gesamten Messbereich zwischen den Werten der CN3- und NN3-Proben und erscheinen damit physikalisch konsistent. Auf Grundlage dieser Beobachtungen wurden alle nachfolgenden E-Proben vor der Messung im Zylinder auf 250 °C erhitzt und für 2 h zur Homogenisierung temperiert.

4.3. Ergebnisse der Dampfdruckmessungen

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen von den untersuchten Salz-Wasser-Systemen sind in den Abbildungen 4.13 bis 4.15 als p-T-Diagramme dargestellt. Abbildung 4.16 zeigt den Verlauf der Wasseraktivitäten aller untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur, um einen übersichtlichen Vergleich der verschiedenen Salz-Wasser-Systeme zu ermöglichen.
Es zeigen sich für alle Salz-Wasser-Systeme exponentiell ansteigende Verläufe der Dampfdrücke mit zunehmender Temperatur. Gleichzeitig sind die gemessenen Dampfdrücke mit abnehmenden Wassermassenanteilen stets geringer. Die Dampfdrücke des $Ca(NO_3)_2$–H_2O-Systems mit einem Wassermassenanteil von 30,5 % liegen im betrachteten Temperaturbereich sehr nahe an den mit dem BET-Modell sowie durch Datenfit simulierten Verläufe.
Das $NaNO_3$–H_2O-System hat hingegen erhöhte Dampfdrücke im Vergleich zu den durch die Simulationsmodelle vorhergesagten Werte. Bei 246,27 °C liegt der gemessenen Dampfdruck bei 26,20 bar. Die simulierten Dampfdrücke durch das BET-Modell (ca. 19,5 bar) und den Datenfit (ca. 17 bar) liegen 35 % bzw. 55 % darunter. Die Dampfdruckkurve der NN3-Probe weicht signifikant von den anderen Proben ab. Die Wasseraktivität nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab. Dieser Trend ist physikalisch unplausibel. Ebenfalls auf ein messtechnisches Problem deutet die erhöhte Temperaturspreizung zwischen Porttemperatur und der Innentemperatur. Diese betrug bei 120 °C eingestellter Ofentemperatur bereits 3,76 K, bei 250 °C sogar 6,88 K. Da die verwendeten Thermoelemente vor den Messungen kalibriert wurden, sind systematische Offset-Fehler der Temperaturmessung als Ursache unwahrscheinlich. Beim planmäßigen Ausbau des Zylinders nach der Messreihe wurde auch festgestellt, dass Salz aus dem Zylinderinneren in den Port und die Kapillare gekrochen ist (s. Abbildung 4.12). Dieses Verhalten könnte zu einer Verschiebung der Salz-Wasser-Zusammensetzung innerhalb des Zylinders und durch Verstopfen der Leitungen zu einer Verfälschung der Ergebnisse geführt haben. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse dieser Probe in Abbildung 4.14 gepunktet dargestellt. Für die nachfolgenden Messungen wurden die eingefüllten Salzmengen entsprechend verringert. Außerdem wurde die Messung von Natriumnitrat mit einem Wassermassenanteil von 8,2 % wiederholt. Die Probe wird als NN1' bezeichnet. Wie in Abbildung 4.14 zu erkennen ist, sind die Verläufe der NN1- und NN1'-Probe im Wesentlichen identisch. Erst am letzten Messpunkt (250 °C) liegen die gemessenen Druckwerte 0,6 bar auseinander. Dieser Unterschied könnte auf das kriechende Salz bzw. die größere Temperaturdifferenz am Port zurückzuführen sein.
Die ersten Messungen des ternären $Ca(NO_3)_2$–$NaNO_3$–H_2O-Systems waren die E3- bzw. E3'-Proben mit einem Wassermassenanteil von 30,5 %. Die gemessenen Dampfdrücke und Wasseraktivitäten liegen zwischen denen der beiden Reinsalze für denselben Wassermassenanteil. Dies gilt auch für die E1-Probe. Bei der E2-Probe liegt der Dampfdruck bei 80 °C über denen von $Ca(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ sowie der E3'-Probe. Auch hier könnten unzureichende Mischung sowie erhöhte Messfehler in die-

sem Druckbereich ursächlich sein.

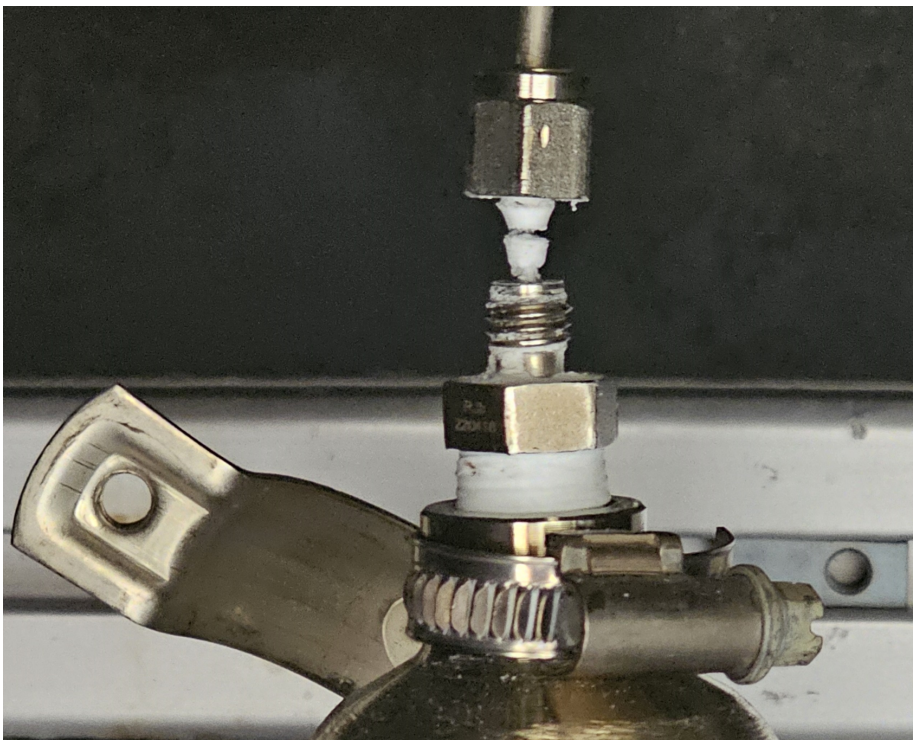


Abbildung 4.12.: Beim Ausbau festgestelltes Kriechen von Natriumnitrat nach Messung der NN3-Probe

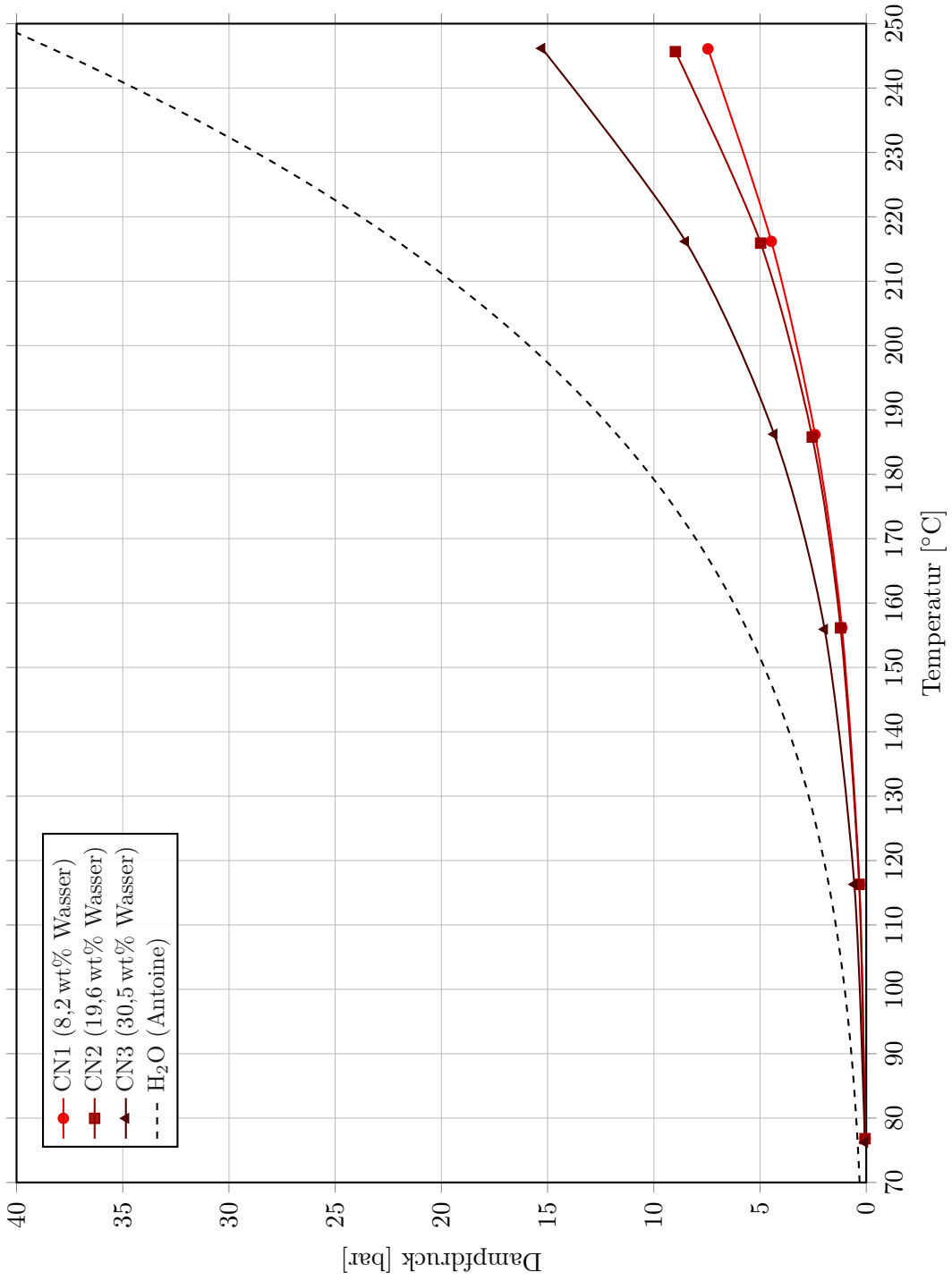


Abbildung 4.13.: Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für das System $Ca(NO_3)_2$–H_2O

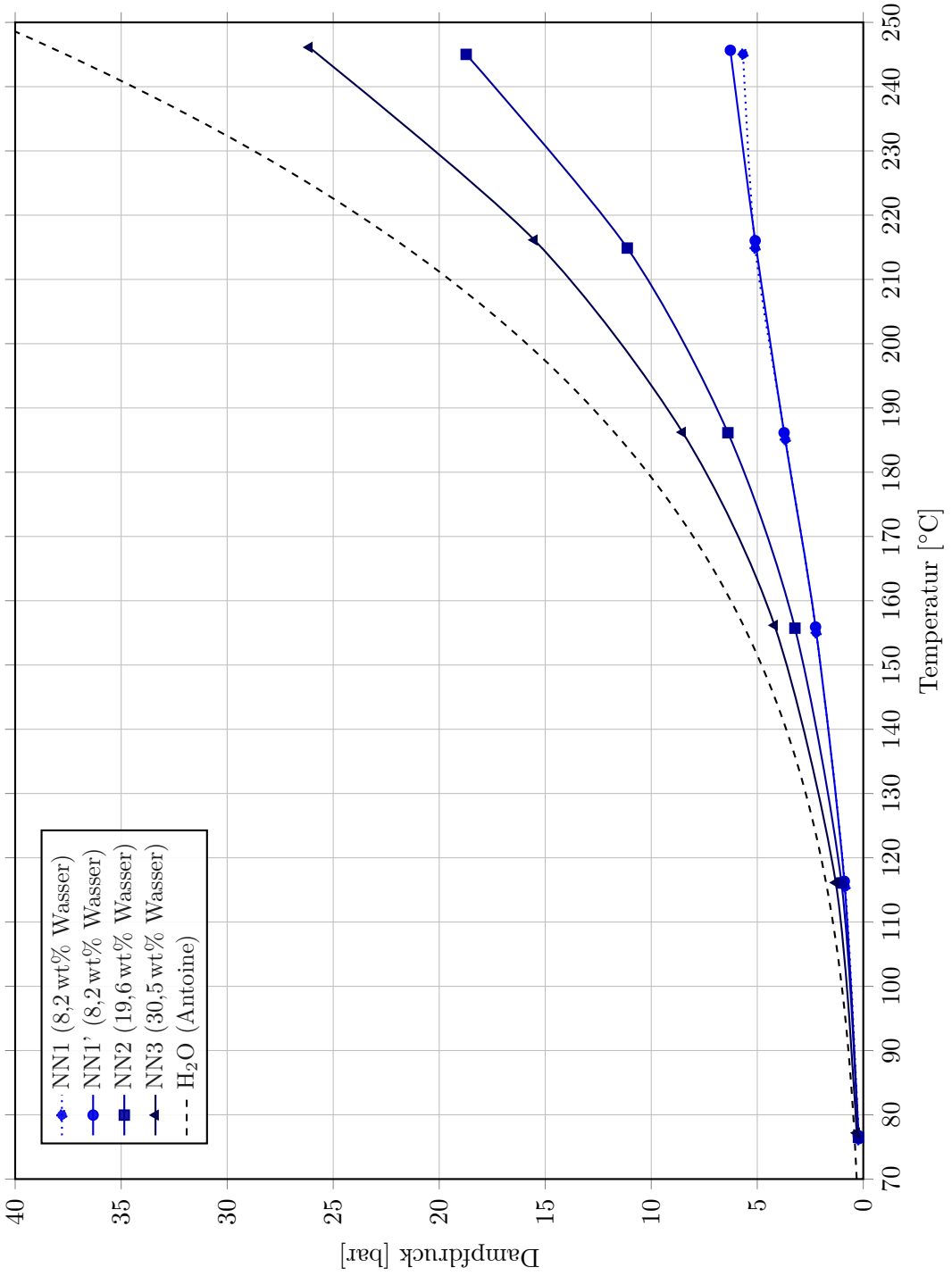


Abbildung 4.14.: Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für das $NaNO_3$–H_2O-System

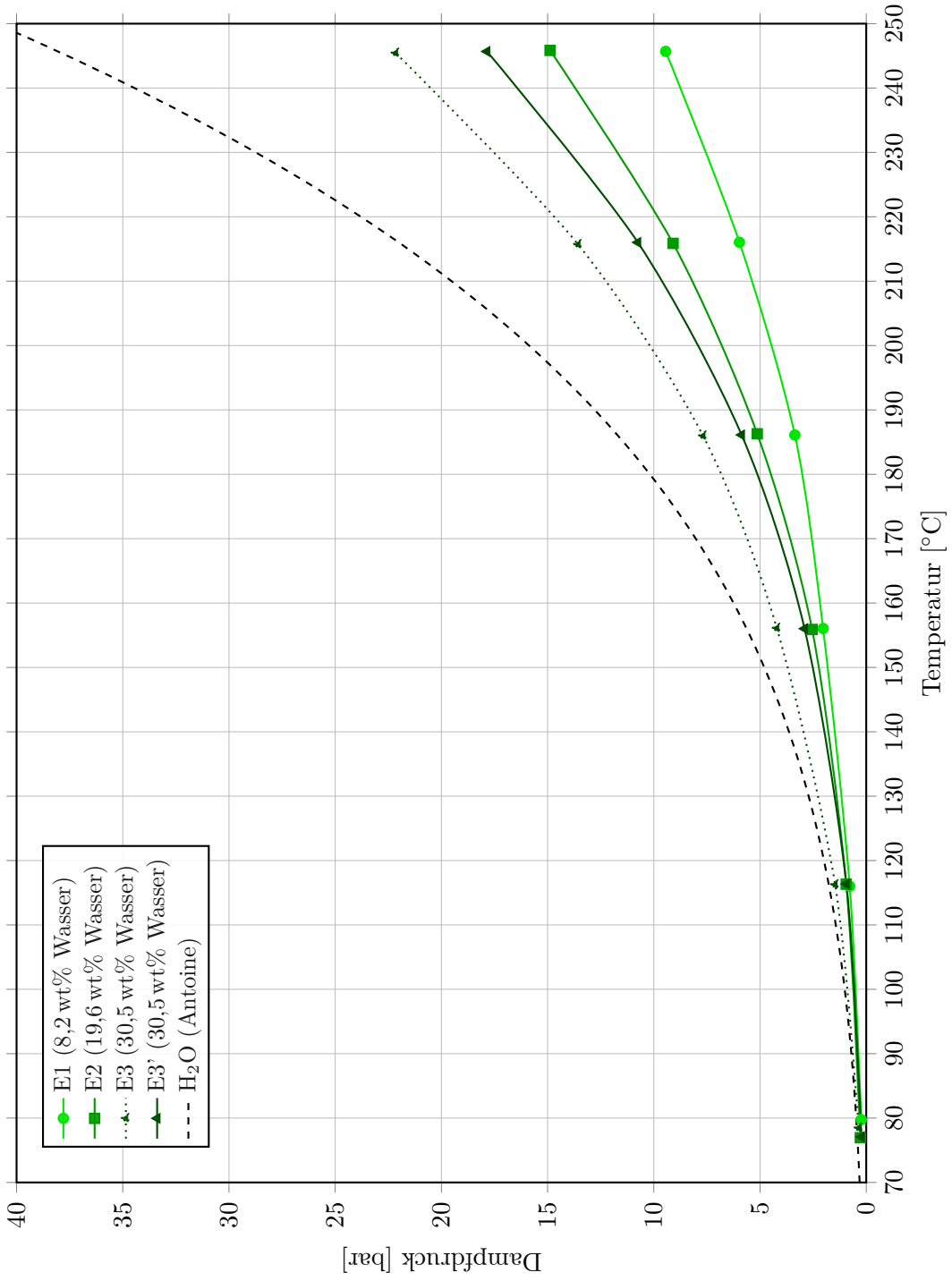


Abbildung 4.15.: Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für das $Ca(NO_3)_2$–$NaNO_3$–H_2O-System

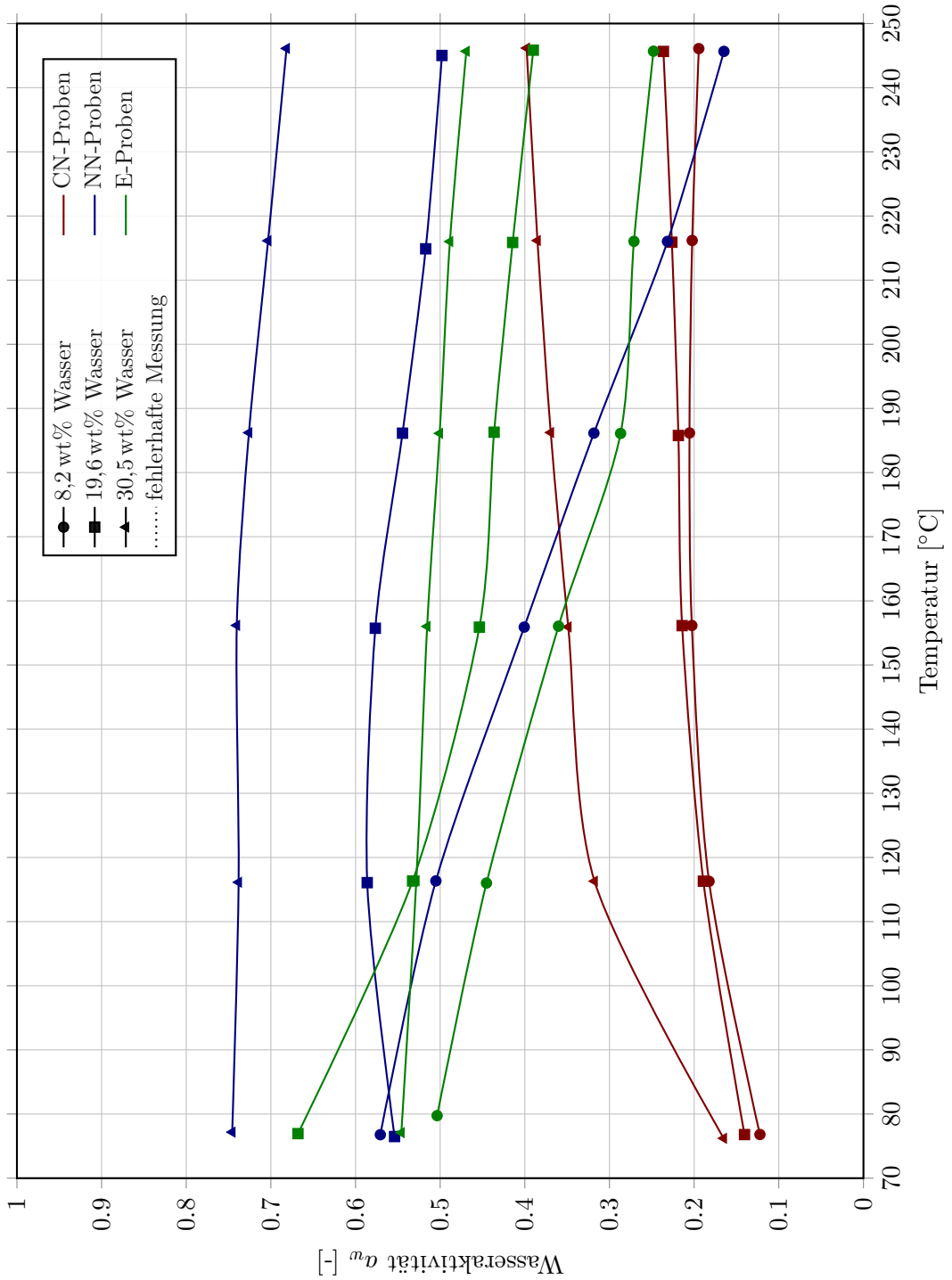


Abbildung 4.16.: Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Temperatur für alle untersuchten Proben. Farben kennzeichnen das Salzsystem, Markersymbole den Wassermassenanteil

Erweiterte Messung der NN1'-Probe

Die letzte durchgeführte Messung war die der NN1'-Probe. Da der Versuchsaufbau und die Dichtung des Blindstopfens im Anschluss nicht mehr benötigt wurden, konnte die Messung über die obere Temperaturgrenze des PTFE-Bandes hinaus durchgeführt werden. Es wurden weitere Messtemperaturen bei 280 °C, 300 °C, 320 °C, 340 °C und 360 °C untersucht, die teilweise über dem Schmelzpunkt von Natriumnitrat (306,8 °C) liegen. Im Anschluss an die Messung wurde der Massenverlust des gefüllten Zylinders zu 0,74 g bestimmt. Dieser Wert liegt im unteren Bereich der anderen gemessenen Massenverluste, die auf Kondensation in den Kapillaren zurückgeführt werden kann. Dementsprechend kann das System während der gesamten Messung als dicht angesehen werden. Abbildung 4.17 zeigt das zur Dichtung der NPT-Gewindes verwendete PTFE-Band. Es sind deutliche thermische Degradationserscheinungen sichtbar. Dies gilt insbesondere für das am Adapter angebrachte PTFE-Band (siehe Abbildung 4.17a-b).



(a) **(b)** **(c)**

Abbildung 4.17.: Thermische Degradationserscheinungen des zur Dichtung verwendeten PTFE-Bands nach der erweiterten Messung der NN1'-Probe; (a) obere Gewindedichtung vor Ausbau des Adapters, (b) Gewindedichtung am ausgebauten Adapter, (c) Gewindedichtung am Blindstopfen

Die gemessenen Dampfdrücke und entsprechenden Wasseraktivitäten sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Auf ein starkes Absinken der Wasseraktivität zwischen 80 °C und 250 °C folgt ein langsameres Abfallen der Wasseraktivität für den restlichen Messbereich. Sowohl in der Wasseraktivitäts- als auch in der Dampfdruckkurve ist ein Knick zu erkennen. Dieser Verlauf unterscheidet sich von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Dampfdruckkurven. Die Wasseraktivitäten der anderen Proben nahmen in niedrigen Temperaturbereichen mit steigender Temperatur weniger stark ab. Dieses Verhalten könnte auf den relativ zur Gesamtwassermasse erhöhten Wasserverlust durch Kondensation außerhalb des Ofens zurückzuführen sein. Die Verläufe des Dampfdrucks und der Wasseraktivität würden dann bei höheren Temperaturen nicht mehr denen von 8,2 %, sondern im Extremfall denen von ca. 6,5 % Wassermassenanteil entsprechen.

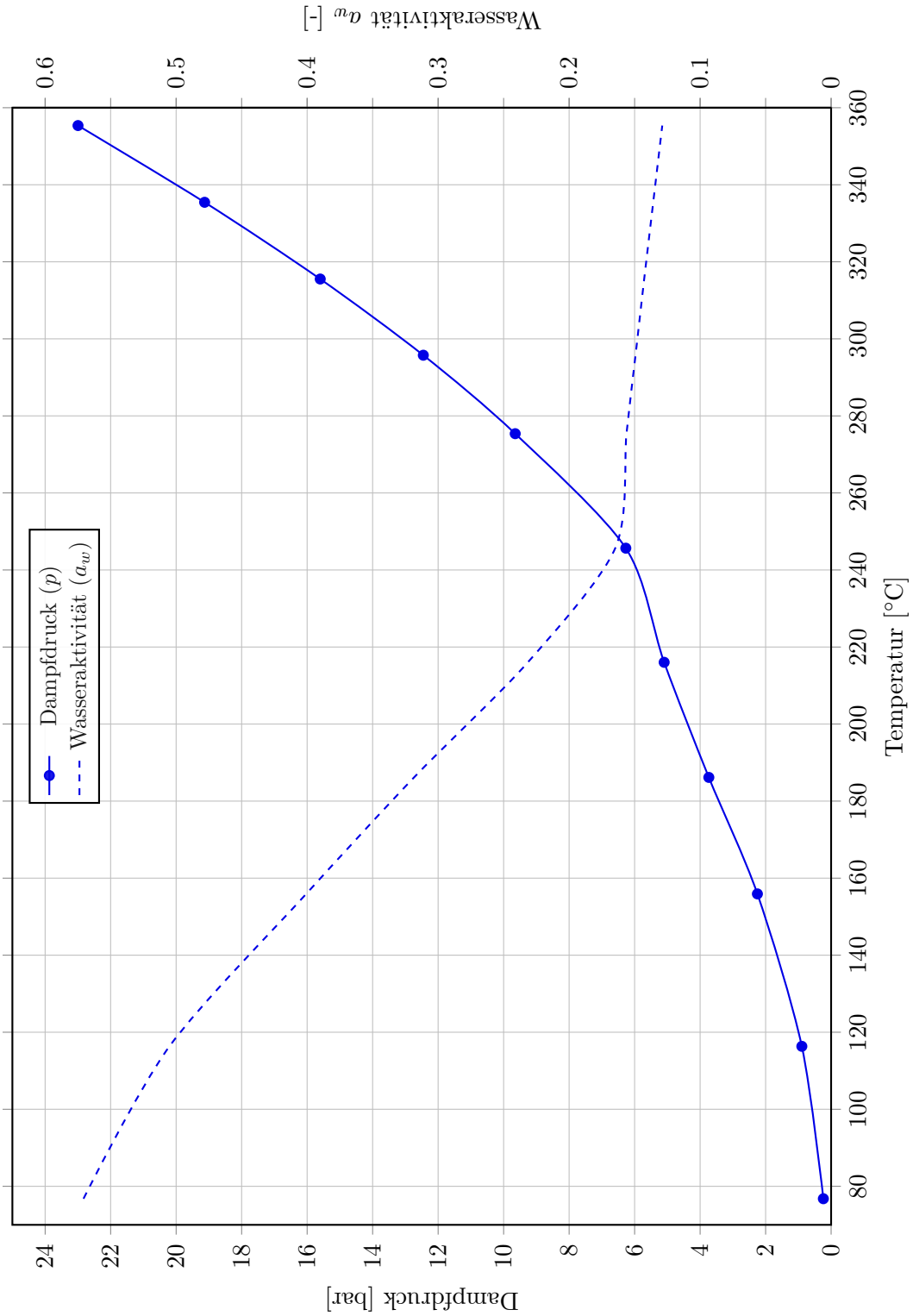


Abbildung 4.18.: Dampfdruck und Wasseraktivität der NN1-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.4. Fehlerabschätzung der Dampfdruckmessungen

Drucksensor

Der genutzte Absolutdrucksensor (Herstellers KELLER) ist für einen Druckbereich von 0 bar bis 50 bar ausgelegt. In niedrigen Druckbereichen zeigten sich bei den Referenzmessungen mit reinem Wasser die größten Abweichungen zu den Literaturdaten der Sättigungsdampfdrücke. Für einige der Salz-Wasser-Proben zeigten sich bei der niedrigsten untersuchten Temperaturstufe auch auffällig hohe Druckwerte. Außerdem wurden nach dem Evakuieren negative Absolutdrücke übermittelt, was auf einen bestehenden Offset-Fehler unbekannter Größenordnung hindeutet. Für den unteren Temperaturbereich von 80 °C sollte in Anlehnung an die Referenzmessung ein Messfehler des Drucksensors von 10 % bis 14 %, für alle anderen Temperaturen von ca. 3 % berücksichtigt werden.

Kondensation von Wasser im System

Die Temperaturspreizung könnte auf kondensierendes Wasser innerhalb des Systems zurückzuführen sein. Bei Erhöhung der Temperatur bildet sich Wasserdampf, der in die evakuierten Kapillaren strömt. Da sich diese teilweise außerhalb des Ofens befinden, ist Kondensation in diesen Bereichen möglich. Die geringeren Temperaturen am Port und innerhalb der Probe sind dann durch zurückfließendes oder sich sammelndes Kondensat erklärbar. Neben dem Einfluss auf die Systemtemperatur verändert das kondensierende Wasser auch die Zusammensetzung der Proben. Das Volumen außerhalb des Zylinders wurde mit 1,59 cm^3 minimal dimensioniert. Die Totvolumina der anderen verwendeten Bauteile, d. h. Absperrventile, Adapter und Ventile, sind nicht explizit angegeben, liegen aber in der Größenordnung der Kapillaren [153]. Sie werden daher im Folgenden konservativ mit dem doppelten Kapillarvolumen abgeschätzt. Das gesamte Totvolumen beträgt demnach ca. 3,2 cm^3. Die Dichte für flüssiges Wasser liegt bei Umgebungstemperatur und dem maximal erreichten Systemdruck von 26 bar bei 0,999 g cm^{-3}. Wenn der gesamte Kapillarbereich sowie die verwendeten Adapter und Ventile mit flüssigem Wasser gefüllt sind, befinden sich knapp 3,2 g außerhalb des Zylinders.
Die durch den maximal möglichen Wasserverlust resultierenden Wassermassenanteile aller Proben sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Die Abschätzung zeigt, dass das Totvolumen zu einer signifikanten Verschiebung der Wassermassenanteile führen kann. Insbesondere für die Proben mit geringen Wassermassenanteil kann dies eine Verschiebung von bis zu 2,3 Prozentpunkten bedeuten. Damit stellt das Totvolumen eine relevante systematische Unsicherheit bei der Bestimmung der Stoffzusammensetzung dar und sollte bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden. Für die drei Messungen des Eutektikums wurden die Wasserverluste der Proben durch Wiegen des befüllten Zylinders vor und nach der Messung bestimmt. Die gemessenen Massenverluste betrugen zwischen 0,89 g und 1,58 g, wobei nach der Messung auch Wasser über die senkrechte Kapillare zurückfließen konnte.

Probe	m_s [g]	$m_{w,\max}$ [g]	$m_{w,\min}$ [g]	$w_{w,\max}$ [%]	$w_{w,\min}$ [%]
CN1	258,8	23,1	19,9	8,2	7,2
CN2	183,7	44,8	41,6	19,6	18,5
CN3	189,7	83,3	80,1	30,5	29,7
NN1	270,5	24,2	21,0	8,2	7,2
NN1'	161,6	14,4	11,2	8,2	6,5
NN2	235,3	57,3	54,1	19,6	18,7
NN3	203,1	89,2	86,0	30,5	29,7
E1	118,4	10,6	7,4	8,2	5,9
E2	89,4	21,8	18,6	19,6	17,2
E3	78,3	34,4	31,2	30,5	28,5
E3'	78,3	34,4	31,2	30,5	28,5

Tabelle 4.3.: Abschätzung der minimalen und maximalen Wassergehalte unter Berücksichtigung eines Totvolumens von 3,2 cm^3

Temperaturspreizung innerhalb des Zylinders

Die gemessenen Temperaturen an den vier ausgewählten Positionen in und außerhalb des Zylinders hatten während der Messungen unterschiedlich große Spreizungen. Im Allgemeinen waren die Temperaturen an der Außenwand des Zylinders (TE3 und TE4) am höchsten. Die Temperaturen im Inneren (bis zu 1,75 K) sowie am Port (bis zu 12,99 K) lagen teils signifikant niedriger. Die durchschnittlichen Abweichungen lagen für die Innentemperatur bei 0,44 K sowie für die Porttemperatur 1,99 K unter den gemessenen Temperaturen von TE3 und TE4. Die detaillierten Verläufe der Abweichungen sind in Anhang B für alle Messungen dargestellt. Dies könnte auf die Kondensation und anschließendes Zurückfließen oder Sammeln von Wasser hindeuten. Diese Inhomogenitäten der Temperatur und eventuell auch der Mischungsverhältnisse der Proben sollten bei Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Stabilität und Reversibilität der Systeme

Da die Dampfdruckmessungen für jede Probe nur einmal durchgeführt wurden, erlaubt das Versuchskonzept keine Aussagen über die Reversibilität oder Langzeitstabilität der Salz-Wasser-Systeme. Irreversible physikalische oder chemische Veränderungen (z. B. Zersetzung oder Entmischung) könnten sich im Verlauf der Dampfdruckkurven bemerkbar machen. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des Ofens sowie der programmtechnischen Einschränkungen konnte keine Hysteresemessung durchgeführt werden. Dieses Vorgehen hätte es erlaubt, die Stabilität des Systems über mehrere Zyklen hinweg zu validieren.

Zusammenfassende Bewertung der Unsicherheiten

Die Referenzmessung sowie einige der Messergebnisse zeigen, dass insbesondere im niedrigen Druckbereich die Unsicherheit des Drucksensors den dominierenden Beitrag liefert. Mit steigender Temperatur gewinnen zusätzlich die Temperaturinhomogenitäten innerhalb des Systems an Bedeutung.
Die größte systematische Unsicherheit ergibt sich jedoch aus möglichen Wasserverlusten durch Kondensation im Totvolumen, da diese direkt die Zusammensetzung der Proben beeinflussen. Eine eindeutige Quantifizierung dieser Effekte ist nur eingeschränkt möglich, sodass die angegebenen Dampfdrücke insbesondere hinsichtlich der zugehörigen Wassermassenanteile mit entsprechender Vorsicht zu interpretieren sind.

5. Korrosionsuntersuchung von Salz-Wasser-Systemen

Das Korrosionsverhalten von Salz-Wasser-Systemen ist für die Langzeitauslegung eines entsprechenden thermischen Energiespeichers von entscheidender Bedeutung. Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, ist die Datenlage zum korrosiven Verhalten von Nitratsalzen mit erhöhten Wassergehalten lückenhaft. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ergebnisse einer Korrosionsuntersuchung einer *Solar Salt*-Wasser-Mischung mit zwei austenitischen Stählen analysiert. Da für aussagekräftige Ergebnisse zur Langzeiteignung einer Werkstoffkombination lange Auslagerungszeiträume notwendig sind, wurden bereits vor dem Beginn dieser Arbeit ausgelagerte Proben untersucht.

5.1. Versuchsbeschreibung und -methodik

Im Salztank einer Parabolrinnenanlage in Évora wurden Proben verschiedener Werkstoffe ausgelagert. Zunächst befanden sich die Proben für einen Zeitraum von 6480 h in der flüssigen *Solar Salt*-Mischung. Die Temperatur im Tank lag in diesem Zeitraum stets zwischen 225 °C und 550 °C. Das zugehörige Temperaturprofil ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

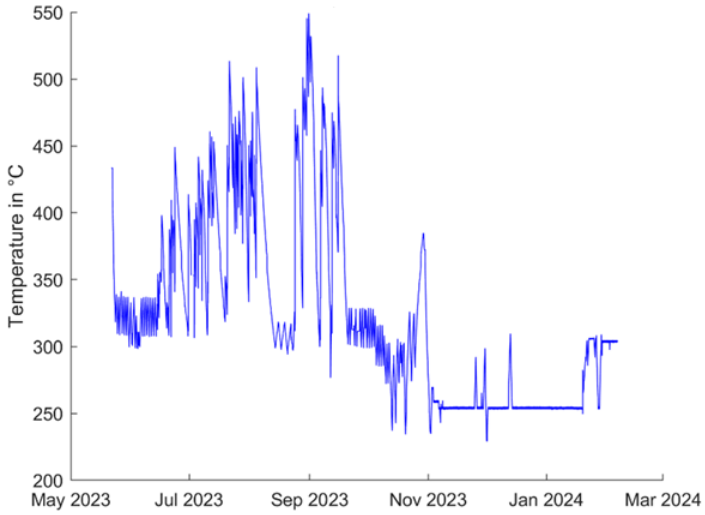


Abbildung 5.1.: Temperaturprofil der Auslagerung in flüssigem *Solar Salt*. Gemessen wurde die Bodentemperatur des Tanks

Von jedem Werkstoff befanden sich zu Beginn mehrere Probestücke im Tank, sodass nach der oben beschriebenen ersten Auslagerungsphase Referenzwerte für die jeweiligen Korrosionsraten gemessen werden konnten.
Im Anschluss an die Auslagerung in der Salzmischung wurde dem Tank Wasser hinzugefügt. Der eingestellte Wassermassenanteil betrug 30 %. Nach weiteren 14 040 h in der Salz-Wasser-Mischung in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 80 °C wurden erneut Proben zur Korrosionsanalyse entnommen. Aufgrund begrenzter Kapazitäten konnten im Rahmen dieser Arbeit nur zwei Werkstoffe untersucht werden. Ausgewählt wurden zwei austenitische Stähle, da diese Werkstoffgruppe nach der Bewertung in Kapitel 3.4.2 als besonders geeignet für Salz-Wasser-Systeme erscheint. Die Kategorisierung und Zusammensetzung der beiden Werkstoffe (304L und 316L) sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Werkstoff	**Kategorie**	**Zusammensetzung**
304L / 1.4307	Cr–Ni	Fe-Basislegierung mit 17,5 % bis 19,5 % Cr, 8,0 % bis 10,5 % Ni, max. 0,030 % C, max. 2,00 % Mn, max. 1,00 % Si, max. 0,045 % P und max. 0,015 % S
316L / 1.4404	Cr–Ni–Mo	Fe-Basislegierung mit 16,5 % bis 18,5 % Cr, 10,0 % bis 13,0 % Ni, 2,00 % bis 3,00 % Mo, max. 0,030 % C, max. 2,00 % Mn, max. 1,00 % Si, max. 0,045 % P und max. 0,015 % S

Tabelle 5.1.: Kategorisierung und typische chemische Zusammensetzung der untersuchten austenitischen Stähle nach BS EN 10088-2 [154]

Zur Bestimmung der Korrosionsraten wurde die sogenannte Descaling-Methode nach ISO 8407:2025-08 angewandt. Das Vorgehen zur Entfernung der Korrosionsprodukte von den Proben ist in der Norm beschrieben [155]. Im ersten Schritt wird die Probe für 30 bis 40 Minuten in eine siedende Lösung aus 180 g NaOH und 30 g $KMnO_4$ je 1000 mL destilliertem Wasser eingetaucht. Anschließend wird die Probe für weitere 30 bis 40 Minuten in eine zweite siedende Lösung aus 100 g $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ je 1000 mL destilliertem Wasser überführt. In dieser Korrosionsuntersuchung wurden jeweils 400 mL Lösung angesetzt. Die resultierenden Zusammensetzungen sowie die verwendeten Temperaturen sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Schritt	V [mL]	T [°C]	**Chemikalie 1**	**Menge 1** [g]	**Chemikalie 2**	**Menge 2** [g]
1	400	95–100	NaOH	72	$KMnO_4$	12
2	400	95–100	$(NH_4)_2C_6H_6O_7$	40	–	–

Tabelle 5.2.: Zusammensetzung und Temperatur der verwendeten Descaling-Lösungen nach ISO 8407:2025-08

5.2. Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen

Um die Eignung der beiden ausgewählten Werkstoffe sowie den Einfluss von Wasser auf das Korrosionsverhalten der Proben zu beurteilen, werden primär die Korrosionsraten als Kennzahl betrachtet. Die Korrosionsrate CR berechnet sich über Gleichung 5.1 [156]:

$$CR = \frac{87600\,\Delta m_A}{\rho\, t}\ [\mu\mathrm{m/year}] \tag{5.1}$$

$$\Delta m_A = \frac{\Delta m_0}{A_0} \tag{5.2}$$

Hierbei bezeichnen Δm_A den nach dem Descaling bestimmten Massenverlust der Probe (Δm_0) bezogen auf die Probenoberfläche A_0, ρ die Dichte des Probenwerkstoffs sowie t den gesamten Auslagerungszeitraum in Stunden. Durch die Korrosionsrate lässt sich die jährlich zu erwartende korrodierte Schichtdicke der exponierten Werkstoffoberflächen abschätzen.
Tabelle 5.3 fasst die relevanten Probenparameter sowie die berechneten Korrosionsraten für beide Werkstoffe zusammen.

Probe	**Werkstoff**	ρ [g cm^{-3}]	A_0 [cm^2]	δ_0 [mm]	m_0 [g]	Δm [mg]	$t_\mathbf{S}$ [h]	$t_\mathbf{L}$ [h]	CR [µm/year]
1	304L	7,90	29,66	3,827	35,6769	6,533	6480	0	0,3769
2	304L	7,90	29,77	3,860	35,8901	4,367	6480	14040	0,0793
3	316L	7,98	30,29	3,987	37,3956	4,800	6480	0	0,2685
4	316L	7,98	30,06	3,987	37,0502	5,067	6480	14040	0,0902

Tabelle 5.3.: Probeneigenschaften sowie Massenverluste und berechnete Korrosionsraten der untersuchten Werkstoffe. ρ bezeichnet die Werkstoffdichte, A_0 die anfängliche Probenoberfläche, δ_0 die anfängliche Probenstärke, m_0 die Anfangsmasse vor der Auslagerung und Δm den Massenverlust nach dem Descaling. t_S beschreibt die Auslagerungszeit in der reinen Salzschmelze, t_L die zusätzliche Auslagerungszeit in der Salz-Wasser-Mischung. CR ist die aus dem oberflächenbezogenen Massenverlust berechnete mittlere Korrosionsrate.

Die berechneten Korrosionsraten (siehe Abbildung 5.2) zeigen, dass die zusätzliche Auslagerung in der Salz-Wasser-Mischung bei beiden Werkstoffen keine signifikanten zusätzlichen Massenverluste verursachte. Die gemessenen Massenverluste der 304L-Proben erscheinen jedoch nicht physikalisch plausibel. Der auf die Anfangsmasse m_0 bezogene relative Massenverlust der zusätzlich in der Salz-Wasser-Lösung ausgelagerten Probe liegt unter dem Wert der Probe, die ausschließlich in der Salzschmelze ausgelagert wurde. Durch die zusätzliche Auslagerung wäre ein mindestens gleichbleibender Massenverlust zu erwarten. Dieses Ergebnis könnte auf Messunsicherheiten oder Unterschiede in der Durchführung des Descaling-Verfahrens zurückzuführen sein. Die Ergebnisse deuten dennoch darauf hin, dass der zusätzliche Einfluss des Wassers auf das Korrosionsverhalten bei der moderaten Temperatur von 50 °C bis

80 °C für beide Werkstoffe gering war. Eine mögliche Erklärung ist die Ausbildung einer Oxid- bzw. Passivschicht während der Auslagerung in der Salzschmelze. Diese kann den Stofftransport zwischen Medium und Grundwerkstoff verringern und so das Material vor weiterer Korrosion durch das zugegebene Wasser schützen [157].
Sandvik Steel [78] beschreibt Werkstoffkombinationen mit Korrosionsraten von weniger als 0,1 mm/yr als korrosionssicher. Dieser Definition folgend sind 304L und 316L für den Langzeiteinsatz unter den gegebenen Versuchsbedingungen geeignet. Dieses Ergebnis ist aufgrund der moderaten Temperaturen nicht auf den gesamten angestrebten Anwendungsbereich anwendbar und mit entsprechender Vorsicht zu betrachten. Trotzdem geben die Korrosionsraten einen ersten Hinweis auf die Korrosionsbeständigkeit von austenitischen Stählen in Salz-Wasser-Systemen.

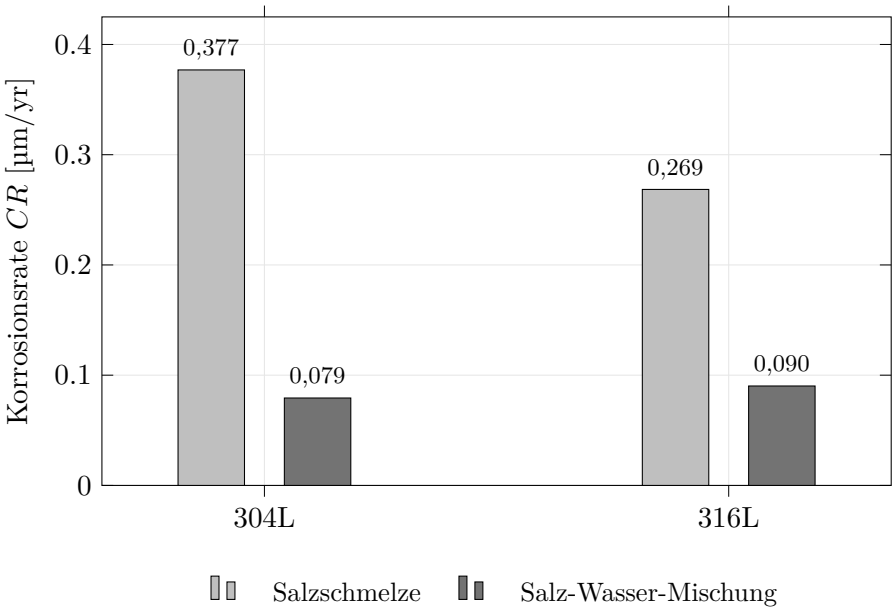


Abbildung 5.2.: Vergleich der berechneten Korrosionsraten der austenitischen Stähle 304L und 316L nach Auslagerung in reiner *Solar Salt*-Schmelze sowie nach zusätzlicher Auslagerung in einer *Solar Salt*-Wasser-Mischung

6. Fazit

In dieser Arbeit wurden ausgewählte Salz-Wasser-Systeme hinsichtlich ihrer Eignung als thermische Speichermedien untersucht. Der Fokus lag auf der Bewertung thermophysikalischer und betriebstechnischer Eigenschaften im Rahmen einer Nutzwertanalyse. Anschließend wurden experimentelle Untersuchungen zu den Dampfdrücken und dem Korrosionsverhalten von Salz-Wasser-Systemen durchgeführt.
Zu Beginn der Arbeit wurden die Potenziale von Salz-Wasser-Systemen für den Einsatz als thermische Energiespeicher herausgestellt. Gegenüber reinen Salzschmelzen besitzen Salz-Wasser-Systeme den Vorteil eines zu niedrigeren Temperaturen erweiterten flüssigen Betriebsbereichs. Zusätzlich ergeben sich thermochemische Energiespeicherpotenziale. Diese wurden für ausgewählte Nitratsalze anhand reversibler Dehydratationsprozesse bei Salzhydraten sowie anhand von Lösung und Kristallisation bei Salzlösungen quantifiziert. Die Berechnungen zeigten, dass Salzhydrate im betrachteten Temperaturbereich in der Regel höhere Speichermengen erreichen können als Salzlösungen.
Insgesamt zeigte Calciumnitrat in der Nutzwertanalyse die beste Kombination der betrachteten Eigenschaften. Unter den Salzlösungen erhielt Natriumnitrat die höchste Bewertung. Diese beiden Salze wurden anschließend hinsichtlich der entstehenden Dampfdrücke bei Zugabe unterschiedlicher Wassermassenanteile untersucht. Die verfügbaren Literaturdaten für hochkonzentrierte Salz-Wasser-Systeme bei hohen Temperaturen sind begrenzt. Es konnten Abweichungen zwischen den Messdaten und Modellwerten bei Verwendung der verfügbaren Parameter festgestellt werden. Daher leisten die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen einen Beitrag zur Erweiterung des Kenntnisstands zum Verhalten von Salz-Wasser-Systemen in einem erhöhten Temperaturbereich. Die gemessenen Dampfdrücke der Calciumnitratproben lagen für alle betrachteten Wassermassenverhältnisse unter denen der Natriumnitratproben. Allerdings sanken die Wasseraktivitäten der Natriumnitratproben mit steigender Temperatur, während die der Calciumnitratproben tendenziell zunahmen. Inwiefern sich dieser Trend für höhere Temperaturen fortsetzt, ist auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht sicher vorhersehbar. Dies liegt insbesondere am Verhalten der erweiterten Messung der Natriumnitratprobe. Hier folgte auf ein starkes Absinken der Wasseraktivität bis ca. 250 °C ein schwächeres Absinken bis 355 °C.
Die durchgeführte Korrosionsuntersuchung liefert außerdem weitere Erkenntnisse zur Eignung von austenitischen Stählen und Nitratsalz-Wasser-Mischungen bei moderaten Temperaturen. Die berechneten Korrosionsraten deuten darauf hin, dass die Zugabe von bis zu 30 % Wasser unter den gegebenen Versuchsbedingungen nur geringen Einfluss auf das Korrosionsverhalten der untersuchten Stahlproben hatte.

6.1. Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass Salz-Wasser-Systeme ein interessantes Potenzial für thermische Speicheranwendungen besitzen. Besonders Calciumnitrat-basierte Systeme erscheinen vielversprechend, da sie vergleichsweise gute thermophysikalische Eigenschaften mit moderaten Kosten und geeigneten Korrosionseigenschaften verbinden. Dennoch bestehen weiterhin Unsicherheiten hinsichtlich der Anwendung von Salz-Wasser-Systemen als thermische Energiespeicher, die durch ergänzende Untersuchungen reduziert werden können. Mögliche Ansatzpunkte werden im Folgenden benannt.

Wärmekapazitätsmessungen

Daten zu den Wärmekapazitäten von Salz-Wasser-Systemen unterschiedlicher Wassermassenanteile sind in der Literatur nur lückenhaft vorhanden. Diese Daten sind für eine verbesserte Abschätzung des Wärmespeicherpotenzials eines Mediums jedoch maßgeblich. Im Rahmen dieser Arbeit waren Wärmekapazitätsmessungen der bei den Dampfdruckmessungen untersuchten Proben vorgesehen. Da das entsprechende Messgerät in dem Zeitraum nicht zur Verfügung stand, konnten diese nicht wie geplant stattfinden.

Erweiterter Temperaturbereich der Dampfdruckmessungen

Der Temperaturbereich der Dampfdruckmessungen wurde durch PTFE-Dichtungen an den Innengewinden des Zylinders auf 250 °C begrenzt. Die theoretische Obergrenze stellen die Zersetzungstemperaturen der reinen Salze dar, die häufig im Bereich von 330 °C bis 550 °C liegen. Durch höhere maximale Prozesstemperaturen kann das Speicherpotenzial von Salz-Wasser-Mischungen besser ausgenutzt werden. Daher sollte im Rahmen einer erweiterten Dampfdruckmessung der Versuchsaufbau angepasst werden, um höhere Temperaturen erreichen zu können. In dieser Arbeit wurden wiederholt erfolglos Versuche unternommen, die Gewinde mit Graphitband abzudichten. Diese Maßnahme hätte die Versuchstemperaturen auf bis zu 550 °C erweitern können. Ein Nachziehen des Adapters und der Dichtung nach einer ersten thermischen Belastung war während der Messungen nicht möglich. Das Nachziehen hätte die Dichtigkeit der Verbindung erhöhen können. In einem nachfolgenden Versuchsaufbau könnte diese Option eingeplant werden.
Alternativ ist eine Befüllung des Zylinders über einen angeschweißten Adapter möglich. Dafür könnte eine entsprechend größere Zylinderöffnung gewählt werden, um größere Adapterdurchmesser zu ermöglichen. Auch der Blindstopfen könnte angeschweißt werden, sodass die Gewinde als Undichtigkeitsquellen entfallen.

Angepasste Korrosionsuntersuchungen

Die durchgeführten Korrosionsuntersuchungen können einen Hinweis auf die allgemeine Eignung der untersuchten Werkstoffe für Anwendungen mit wässrigen Nitratsalz-

lösungen geben. Um belastbare Aussagen für Wärmespeicheranwendungen treffen zu können, sollten die Korrosionsuntersuchungen bei verschiedenen Wassermassenanteilen und in einem höheren Temperaturbereich durchgeführt werden. Außerdem sollten zusätzlich zu *Solar Salt* die potenziellen Salze bzw. Salzmischungen untersucht werden. Darüber hinaus sollten lokale Korrosionsmechanismen wie Lochfraß analysiert werden, da diese durch die Korrosionsrate als globale Kennzahl nicht bewertet werden können.

Wassermanagement in Salz-Wasser-Systemen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das in den Systemen enthaltene Wasser fast ausschließlich als Arbeits- und nicht als Speichermedium betrachtet. Abgesehen von seinem Beitrag zur Wärmekapazität der betrachteten Salzhydratsysteme und Salzlösungen wurden keine weiteren Beiträge in das Wärmespeicherpotenzial einbezogen. Um wirtschaftlich wichtige Kennzahlen wie die gravimetrische und volumetrische Energiedichte oder die auf die Wärmespeichermenge bezogenen Kosten abzuschätzen, muss das Wassermanagement konzipiert werden. Die Verdampfungsenthalpie des Wassers kann einen zusätzlichen Beitrag zur Gesamtspeichermenge liefern. Ebenso ist eine variable Einstellung des Wassermassenanteils vorstellbar, um beispielsweise höhere Temperaturen ermöglichen zu können. Um den Wirkungsgrad zu optimieren und die spezifischen Energiespeicherkosten zu minimieren, sind Simulationen verschiedener Prozessführungen notwendig.

Solubilitätskurven

Um das thermochemische Speicherpotenzial von Salzmischungen, wie dem in dieser Arbeit untersuchten Eutektikum aus $Ca(NO_3)_2$ und $NaNO_3$, zu bewerten, ist das Solubilitätsverhalten maßgeblich. Es charakterisiert die thermochemisch gespeicherte Wärmemenge in Abhängigkeit von der Temperatur. Solubilitätskurven von Salzmischungen sind in der Literatur nur lückenhaft vorhanden.

Untersuchung von Magnesiumnitrat

Magnesiumnitrat erhielt in der Nutzwertanalyse eine nur geringfügig niedrigere Gesamtbewertung als Calciumnitrat. Ausschlaggebend waren insbesondere die Unsicherheiten bezüglich der Stabilität und weiterer betriebstechnischer Eigenschaften. Bei den Dampfdrücken bestehen ebenfalls größere Unsicherheiten, die mit entsprechenden Dampfdruckmessungen untersucht werden könnten. Hinsichtlich des Wärmespeicherpotenzials erhielt Magnesiumnitrat die beste Bewertung, sodass Untersuchungen der thermophysikalischen Eigenschaften lohnenswert erscheinen.

Konzeption von Anwendungen

Als weiterführender Schritt sollten konkrete Anwendungskonzepte von Salz-Wasser-Speichern ausgearbeitet werden. Hierbei können Konzepte zur Integration in beste-

hende Photovoltaik-Anlagen eine wirtschaftlich rentable Option darstellen. Überschüssiger Strom könnte in diesem Anwendungsfall über Heizstäbe kostengünstig zur Beladung des Speichers genutzt werden. Salz-Wasser-Speicher könnten in diesem Fall neben Wärmepumpen und anderen emissionsmindernden Technologien zur Dekarbonisierung der Energiesysteme beitragen.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass Salz-Wasser-Systeme eine vielversprechende Erweiterung konventioneller Salzspeicher darstellen können. Für eine technische Umsetzung müssen jedoch insbesondere Dampfdruckverhalten, Korrosionsbeständigkeit, zyklische Stabilität und Wassermanagement weiter untersucht und in ein konkretes Anlagenkonzept überführt werden.

Literaturverzeichnis

[1] M. Sterner und I. Stadler. *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

[2] International Renewable Energy Agency. *Renewable Energy Statistics 2025*. 2025.

[3] M. Pavlík, F. Kurimský und K. Ševc. "Renewable Energy and Price Stability: An Analysis of Volatility and Market Shifts in the European Electricity Sector (2015–2025)". In: *Applied Sciences* 15.12 (2025).

[4] Umweltbundesamt. *Energieverbrauch für fossile und erneuerbare Wärme*. 2025. URL: `https://www.umweltbundesamt.de/daten/umweltzustand-trends/energie/energieverbrauch-fuer-fossile-erneuerbare-waerme` (besucht am 29. 04. 2026).

[5] S. J. Malode und N. P. Shetti. "Thermal energy storage systems using bio-based phase change materials: A comprehensive review for building energy efficiency". In: *Journal of Energy Storage* 105 (2025).

[6] H. J. Xu, X. C. Han, W. S. Hua, D. Friedrich, G. Santori, E. Bevan, K. Vafai, F. Q. Wang, X. L. Zhang, G. J. Yu und H. F. Xu. "Progress on thermal storage technologies with high heat density in renewables and low carbon applications: Latent and thermochemical energy storage". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 215 (2025).

[7] A. Caraballo, S. Galán-Casado, Á. Caballero und S. Serena. "Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis". In: *Energies* 14.4 (2021).

[8] J. Da Pereira Cunha und P. Eames. "Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review". In: *Applied Energy* 177 (2016), S. 227–238.

[9] W. Gaggioli, F. Fabrizi, L. Rinaldi und P. Di Ascenzi. "Experimental tests about the cooling/freezing of the molten salts in the receiver tubes of a solar power plant with parabolic trough". In: AIP Conference Proceedings. Author(s), 2017.

[10] H. U. Rammelberg, T. Osterland, B. Priehs, O. Opel und W. K. Ruck. "Thermochemical heat storage materials – Performance of mixed salt hydrates". In: *Solar Energy* 136 (2016), S. 571–589.

[11] I. Sarbu und C. Sebarchievici. "A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage". In: *Sustainability* 10.1 (2018).

[12] T. Bauer, D. Laing und R. Tamme. “Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material”. In: *International Journal of Thermophysics* 33.1 (2012), S. 91–104.

[13] N. P. Siegel. “Thermal energy storage for solar power production”. In: *WIREs Energy and Environment* 1.2 (2012), S. 119–131.

[14] H. Jouhara, A. Żabnieńska-Góra, N. Khordehgah, D. Ahmad und T. Lipinski. “Latent thermal energy storage technologies and applications: A review”. In: *International Journal of Thermofluids* 5-6 (2020).

[15] T. Hirsch und A. Khenissi. “A Systematic Comparison on Power Block Efficiencies for CSP Plants with Direct Steam Generation”. In: *Energy Procedia* 49 (2014), S. 1165–1176.

[16] P. Atkins und J. de Paula. *Physical Chemistry*. 8th Edition. W. H. Freeman and Company, 2006.

[17] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Third edition. Amsterdam u. a.: Academic Press an imprint of Elsevier, 2011.

[18] S. Black und F. Muller. “On the Effect of Temperature on Aqueous Solubility of Organic Solids”. In: *Organic Process Research & Development* 14.3 (2010), S. 661–665.

[19] R. W. Potter, R. S. Babcock und D. L. Brown. “A new method for determining the solubility of salts in aqueous solutions at elevated temperatures”. In: *Journal of Research of the US Geological Survey* 5.3 (1977), S. 389–395.

[20] W. A. Tilden und W. A. Shenstone. “II. On the solubility of salts in water at high temperatures”. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 175 (1884), S. 23–36.

[21] L.-C. Sögütoglu, M. Steiger, J. Houben, D. Biemans, H. R. Fischer, P. Donkers, H. Huinink und O. C. G. Adan. “Understanding the Hydration Process of Salts: The Impact of a Nucleation Barrier”. In: *Crystal Growth & Design* 19.4 (2019), S. 2279–2288.

[22] T. Yan und H. Zhang. “A critical review of salt hydrates as thermochemical sorption heat storage materials: Thermophysical properties and reaction kinetics”. In: *Solar Energy* 242 (2022), S. 157–183.

[23] M. Abdelkareem, W. Wu und L. C. Chow. “High salinity seawater boiling point elevation: Experimental verification”. In: *Desalination* 504 (2021).

[24] C. L. Yaws. *The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine coefficients*. 2nd ed. Burlington: Elsevier Science, 2015.

[25] L. Chen, P. Xu und H. Wang. “Interplay of the Factors Affecting Water Flux and Salt Rejection in Membrane Distillation: A State-of-the-Art Critical Review”. In: *Water* 12.10 (2020).

[26] A. Safari, R. Saidur, F. A. Sulaiman, Y. Xu und J. Dong. “A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70 (2017), S. 905–919.

[27] W. Bogacz und J. Wójcik. “The Metastable Zone of aqueous solutions”. In: *Chemik* 68 (2014), S. 198–201.

[28] K. Sangwal. “Effect of impurities on the metastable zone width of solute–solvent systems”. In: *Journal of Crystal Growth* 311.16 (2009), S. 4050–4061.

[29] A. Palacios, Y. Krabben, E. Linder, A.-K. Thamm, C. Arpagaus, S. Paranjape, F. Bless, D. Carbonell, P. Schuetz, J. Worlitschek und A. Stamatiou. “Thermal Energy Storage Technology Roadmap for Decarbonising Medium-Temperature Heat Processes—A Review”. In: *Sustainability* 17.21 (2025).

[30] I. Dincer und M. Rosen. *Thermal energy storage: Systems and applications*. 2. ed. Chichester: Wiley, 2011.

[31] A. Al-Ahmed, A. Sarı, M. A. J. Mazumder, G. Hekimoğlu, F. A. Al-Sulaiman und Inamuddin. “Thermal energy storage and thermal conductivity properties of Octadecanol-MWCNT composite PCMs as promising organic heat storage materials”. In: *Scientific reports* 10.1 (2020).

[32] H. Mehling und L. F. Cabeza. *Heat and cold storage with PCM*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

[33] E. A. M. Gómez, S. I. Osorio, L. A. Soriano, G. J. G. Paredes und J. d. J. Rubio. “Exploring a Material-Focused Design Methodology: An Innovative Approach to Pressure Vessel Design”. In: *Machines* 12.1 (2024).

[34] Outokumpu Oyj. *Handbook of Stainless Steel*. Outokumpu Oyj, 2013.

[35] T. Yang, W. Liu, G. J. Kramer und Q. Sun. “Seasonal thermal energy storage: A techno-economic literature review”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 139 (2021).

[36] C. Prieto, A. Blindu, L. F. Cabeza, J. Valverde und G. García. “Molten Salts Tanks Thermal Energy Storage: Aspects to Consider during Design”. In: *Energies* 17.1 (2024).

[37] F. B. Dovichi Filho, Y. Castillo Santiago, E. E. Silva Lora, J. C. Escobar Palacio und O. A. Del Almazan Olmo. “Evaluation of the maturity level of biomass electricity generation technologies using the technology readiness level criteria”. In: *Journal of Cleaner Production* 295 (2021).

[38] N. Konz, D. Krüger, S. Mehnert, J. Leicht und M. Scheuerer. *MODULUS – Modulare Leistungsübergabestation: Schlussbericht: Abschlussbericht*. Deutschland, 2026.

[39] *Flansche und ihre Verbindungen – Runde Flansche für Rohre, Armaturen, Formstücke und Zubehörteile – Teil 1: Stahlflansche, nach PN bezeichnet*. Berlin, 2002.

[40] National Institute of Standards and Technology. *Thermodynamic Properties of Water and Steam: Saturation Properties*. Gaithersburg, MD, 2004.

[41] H. Mehling und L. F. Cabeza. "Phase change materials and their basic properties". In: *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*. Hrsg. von H. Ö. Paksoy. Bd. 234. NATO Science Series. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, S. 257–277.

[42] L. Vallese, H. Javadi, B. Badenes, J. F. Urchueguia, G. Lombardo, D. Menegazzo, Z. Ure, S. Cesari, M. Bottarelli, E. Baccega, M. de Carli, A. Lopez, B. Sánchez, L. Mabe, A. A. Aydın, S. Bobbo und L. Fedele. "A comprehensive review of thermal energy storage technologies and their applications: Creation of a database". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 225 (2026).

[43] R. Serrano-López, J. Fradera und S. Cuesta-López. "Molten salts database for energy applications". In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 73 (2013), S. 87–102.

[44] W. Ding, H. Shi, A. Jianu, Y. Xiu, A. Bonk, A. Weisenburger und T. Bauer. "Molten chloride salts for next generation concentrated solar power plants: Mitigation strategies against corrosion of structural materials". In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 193 (2019), S. 298–313.

[45] H. Gamsjäger, E. Königsberger und W. Preis. "Solubilities of metal carbonates". In: *Pure and Applied Chemistry* 70.10 (1998), S. 1913–1920.

[46] A. K. Misra und J. D. Whittenberger. "Fluoride Salts and Container Materials for Thermal Energy Storage Applications in the Temperature Range 973 – 1400 K". In: *22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1987.

[47] E. A. Higgins, V. Fiorca, A. A. Thomas und H. V. Davis. "Acute toxicity of brief exposures to HF, HCl, NO2 and HCN with and without CO". In: *Fire Technology* 8.2 (1972), S. 120–130.

[48] J. M. Smith, H. C. van Ness, M. M. Abbott und M. T. Swihart. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. Eighth edition. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2018.

[49] P. Chartrand und A. D. Pelton. "A thermodynamic model for molten salt-water solutions – Application to a thermodynamic optimization of the Ca(NO3)2-KNO3-H2O system". In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 128 (2019), S. 225–243.

[50] M. R. Ally. "Liquidus curves of NaNO3(aq) calculated from the modified adsorption isotherm model for Aqueous electrolytes". In: *Monatshefte fur Chemie* 131 (2000), S. 341–344.

[51] "Solubility of Sodium Nitrite in Nonaqueous Solvents". In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley, 1980, S. 198.

[52] W. Laue, M. Thiemann, E. Scheibler und K. W. Wiegand. “Nitrates and Nitrites”. In: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2003.

[53] C. A. Angell und J. C. Tucker. “Heat capacities and fusion entropies of the tetrahydrates of calcium nitrate, cadmium nitrate, and magnesium acetate. Concordance of calorimetric and relaxational ideal glass transition temperatures”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 78.3 (1974), S. 278–281.

[54] G. Sádovská, P. Honcová, R. Pilař, L. Oravová und D. Honc. “Calorimetric study of calcium nitrate tetrahydrate and magnesium nitrate hexahydrate”. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124.1 (2016), S. 539–546.

[55] I. Barin. *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim und Basel: VCH, 1993.

[56] D. Sergeev, B. H. Reis, M. Ziegner, I. Roslyakova, M. to Baben, K. Hack und M. Müller. “Comprehensive analysis of thermodynamic properties of calcium nitrate”. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 134 (2019), S. 187–194.

[57] J. G. Cordaro, A. M. Kruizenga, R. Altmaier, M. Sampson und A. Nissen. *Thermodynamic Properties of Molten Nitrate Salts*. 2011.

[58] P. J. Shamberger und T. Reid. “Thermophysical Properties of Lithium Nitrate Trihydrate from (253 to 353) K”. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 57.5 (2012), S. 1404–1411.

[59] L. J. Nedeljković. “Die Schmelz– und Bildungsenthalpie der Verbindung LiNO3 · 3H2O”. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 357.1-2 (1968), S. 103–106.

[60] W. M. Haynes, Hrsg. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 97th edition. Boca Raton, London und New York: CRC Press, 2017. URL: `http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=4711508`.

[61] K. H. Stern. “High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites”. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1.3 (1972), S. 747–772.

[62] H. Monia, Z. Hmida und K. Ismail. “Heat capacities and enthalpies of fusion of lithium and rubidium nitrates: Heat capacities, enthalpies of fusion and enthalpies of formation of the intermediate compounds Ag0.5Rb0.5NO3 and Li0.5Rb0.5NO3”. In: *Thermochimica Acta* 568 (2013), S. 204–208.

[63] W. W. Ewing, E. Klinger und J. D. Brandner. “Studies on the Vapor Pressure—Temperature Relations and on the Heats of Hydration, Solution and Dilution of the Binary System Magnesium Nitrate—Water”. In: *Journal of the American Chemical Society* 56.5 (1934), S. 1053–1057.

[64] R. Hamze, M. Dohrmann, T. Simon, N. Spiel, M. Steiger und M. Fröba. *Schlussbericht zum Teilvorhaben des Verbundprojektes ALGITHERM: Weiterentwicklung, Optimierung und Skalierung Alginat-basierter Kompositmaterialien zur thermochemischen Speicherung*. 2022.

[65] M.-H. Zhang, L. Zhao, H.-L. Xu, W.-C. Wu und H. Dong. "Study on the thermal decomposition mechanism of Mg(NO3)2 · 6H2O from the perspective of resource utilization of magnesium slag". In: *Environmental technology* 45.4 (2024), S. 751–761.

[66] J. Boerio und P. O'Hare. "Standard enthalpies of solution and formation at 298.15 K of anhydrous magnesium and calcium nitrates". In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 8.8 (1976), S. 725–729.

[67] V. Pekárek, V. Vacek und S. Kolařík. "The enthalpies of solution and crystallization of sodium nitrate in water at 25°C". In: *Journal of Solution Chemistry* 19.6 (1990), S. 555–568.

[68] A. Zhao, B. Xiong, Y. Han und H. Tong. "Thermal decomposition paths of calcium nitrate tetrahydrate and calcium nitrite". In: *Thermochimica Acta* 714 (2022).

[69] J. C. Cases, V. B. Parker und M. V. Kilday. "Enthalpy of Solution of Sodium Nitrite". In: *Journal of research of the National Bureau of Standards (1977)* 82.1 (1977), S. 19–28.

[70] A. G. Fernández, S. Ushak, H. Galleguillos und F. J. Pérez. "Development of new molten salts with LiNO3 and Ca(NO3)2 for energy storage in CSP plants". In: *Applied Energy* 119 (2014), S. 131–140.

[71] J. A. Rard, K. J. Staggs, S. D. Day und S. A. Carroll. "Boiling Temperature and Reversed Deliquescence Relative Humidity Measurements for Mineral Assemblages in the NaCl + NaNO3 + KNO3 + Ca(NO3)2 + H2O System". In: *Journal of Solution Chemistry* 35.8 (2006), S. 1187–1215.

[72] M. Kenisarin und K. Mahkamov. "Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs". In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 145 (2016), S. 255–286.

[73] N. Nandal, S. Periasamy, J. Tardio, M. Pownceby, N. Webster, L. Jones, M. Nilsson, S. Grocott und S. Bhargava. "Understanding the Thermal Decomposition of Mg(NO3)2 · 6H2O and Its Role in Sustainable MgO and NOx Recovery". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 64.43 (2025), S. 20450–20457.

[74] *Eintrag zu Magnesiumnitrat in der GESTIS-Stoffdatenbank*. URL: `https://gestis.dguv.de/data?name=570176` (besucht am 04. 02. 2026).

[75] F. Paulik, J. Paulik, M. Arnold und R. Naumann. "Investigation on the thermal behaviour of Mg(NO3)2 · 6H2O I. The decomposition behaviour". In: *Journal of Thermal Analysis* 34.3 (1988), S. 627–635.

[76] *DIN 1988-200: Technische Regeln für Trinkwasser-Installationen*. 2012.

[77] *DVGW-Arbeitsblatt W 551: Trinkwassererwärmungs- und Trinkwasserleitungsanlagen*. 2004.

[78] *Sandvik Steel corrosion handbook: Stainless steel*. rev. and extended ed. Sandviken: AB Sandvik Steel, 1999.

[79] V. Danielik, P. Šoška, K. Felgerová und M. Zemanová. "The corrosion of carbon steel in nitrate hydrates used as phase change materials". In: *Materials and Corrosion* 68.4 (2017), S. 416–422.

[80] A. Abhat. "Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials". In: *Solar Energy* 30.4 (1983), S. 313–332.

[81] K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, K. Hayashi und H. Ogoshi. "Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat". In: *Applied Thermal Engineering* 24.2-3 (2004), S. 221–232.

[82] E. Emmons und P. J. Shamberger. "Corrosive effect of lithium nitrate trihydrate on common heat exchanger materials". In: *Materials and Corrosion* 70.5 (2019), S. 877–887.

[83] M. F. Ashby. *Materials selection in mechanical design*. 4th ed (Online-Ausg.) Amsterdam und Boston: Butterworth-Heinemann, 2010.

[84] *ASM handbook*. 1. print. Materials Park, Ohio: ASM International, 2006.

[85] A. Červenková, R. Košťúr und V. Danielik. "Corrosion of metals in calcium nitrate based phase change material". In: *Chemical Papers* 79.2 (2025), S. 1077–1085.

[86] E. Oró, L. Miró, C. Barreneche, I. Martorell, M. M. Farid und L. F. Cabeza. "Corrosion of metal and polymer containers for use in PCM cold storage". In: *Applied Energy* 109 (2013), S. 449–453.

[87] A. G. Fernández und F. J. Pérez. "Improvement of the corrosion properties in ternary molten nitrate salts for direct energy storage in CSP plants". In: *Solar Energy* 134 (2016), S. 468–478.

[88] R. Bradshaw und S. Goods. *Corrosion of Alloys and Metals by Molten Nitrates*. 2001.

[89] C. M. Kramer, W. H. Smyrl und W. B. Estill. "Corrosion of Fe alloys in NaNO3-KNO3-NaNO2 at 823 K". In: *Journal of Materials for Energy Systems* 1.4 (1980), S. 59–65.

[90] M. Groll, O. Brost und D. Heine. "Corrosion of steels in contact with salt eutectics as latent heat storage materials: Influence of water and other impurities". In: *Heat Recovery Systems and CHP* 10.5-6 (1990), S. 567–572.

[91] K. O'Neill, Z. Karmiol, J. Groth, H. Alves und D. Chidambaram. "Corrosion Behavior of High Nickel Alloys in Molten Nitrate Solar Salt". In: *Journal of The Electrochemical Society* 168.2 (2021).

[92] R. H. Stokes und R. A. Robinson. "Ionic hydration and activity in electrolyte solutions". In: *Journal of the American Chemical Society* 70.5 (1948), S. 1870–1878.

[93] M. R. Ally und J. Braunstein. "Statistical mechanics of multilayer adsorption: electrolyte and water activities in concentrated solutions". In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 30.1 (1998), S. 49–58.

[94] D. Zeng und W. Voigt. "Phase diagram calculation of molten salt hydrates using the modified BET equation". In: *Calphad* 27.3 (2003), S. 243–251.

[95] A. Apelblat und E. Korin. "The molar enthalpies of solution and vapour pressures of saturated aqueous solutions of some ammonium salts". In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 35.5 (2003), S. 699–709.

[96] H. Galleguillos, D. Salavera, P. Vargas und A. Coronas. "Experimental determination and prediction of the vapor pressure of some binary and quaternary aqueous solutions of alkaline nitrites and nitrates". In: *Fluid Phase Equilibria* 291.2 (2010), S. 208–211.

[97] C. Luo, Q. Su und W. Mi. "Solubilities, Vapor Pressures, Densities, Viscosities, and Specific Heat Capacities of the LiNO 3 /H 2 O Binary System". In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 58.3 (2013), S. 625–633.

[98] V. P. Mashovets, N. M. Baron und G. E. Zavodnaya. "Vapor pressure over conguently melting crystal hydrates and their solutions". In: *Journal of Structural Chemistry* 7.6 (1967), S. 770–773.

[99] D. G. Archer. "Thermodynamic Properties of the NaNO3+H2O System". In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29.5 (2000), S. 1141–1156.

[100] legacy.materialsproject.org. *Materials Data on Mg(NO3)2 by Materials Project*. 2020.

[101] legacy.materialsproject.org. *Materials Data on LiNO3 by Materials Project*. 2020.

[102] R. Bradshaw. *Effect of composition on the density of multi-component molten nitrate salts*. 2009.

[103] A. K. Adya, R. Takagi, K. Kawamura und M. Mikami. "Structural determination of molten NaNO 3 , NaNO 2 and their eutectic mixture by molecular dynamics simulation and X-ray diffraction". In: *Molecular Physics* 62.1 (1987), S. 227–238.

[104] B. D. Iverson, S. T. Broome, A. M. Kruizenga und J. G. Cordaro. "Thermal and mechanical properties of nitrate thermal storage salts in the solid-phase". In: *Solar Energy* 86.10 (2012), S. 2897–2911.

[105] C. Jung und C. Spenke. “Volumetric Determination of Densities of Molten Salts for CSP Applications”. In: *SolarPACES Conference Proceedings* 2 (2024).

[106] C. S. Turchi, M. Boyd, D. Kesseli, P. Kurup, M. S. Mehos, T. W. Neises, P. Sharan, M. J. Wagner und T. Wendelin. *CSP Systems Analysis - Final Project Report*. 2019.

[107] C. Grosjean, P. H. Miranda, M. Perrin und P. Poggi. “Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.3 (2012), S. 1735–1744.

[108] M. Montané, G. Cáceres, M. Villena und R. O’Ryan. “Techno-Economic Forecasts of Lithium Nitrates for Thermal Storage Systems”. In: *Sustainability* 9.5 (2017).

[109] Y. Y. Chen und C. Y. Zhao. “Thermophysical properties of Ca(NO3)2-NaNO3-KNO3 mixtures for heat transfer and thermal storage”. In: *Solar Energy* 146 (2017), S. 172–179.

[110] N. Li, Y. Wang, Q. Liu und H. Peng. “Evaluation of Thermal-Physical Properties of Novel Multicomponent Molten Nitrate Salts for Heat Transfer and Storage”. In: *Energies* 15.18 (2022).

[111] Made-in-China.com. *Preisangebote für chemische Rohstoffe / Salze*. 2025. URL: `https://www.made-in-china.com/` (besucht am 20. 02. 2026).

[112] World Bank. *Official exchange rate (LCU per US, period average) – Japan (PA.NUS.FCRF)*. 2022. URL: `https://data.worldbank.org/indicator/PA.NUS.FCRF?locations=JP` (besucht am 19. 02. 2026).

[113] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia und A. I. Fernández. “Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.3 (2011), S. 1675–1695.

[114] J. Nývlt, R. Rychlý, J. Gottfried und J. Wurzelová. “Metastable zone-width of some aqueous solutions”. In: *Journal of Crystal Growth* 6.2 (1970), S. 151–162.

[115] R. A. Putri, A. Yusuf, A. Rahman, Y. Anggraini, D. Kurnia, S. Wonorahardjo, S. Wonorahardjo und I. M. Sutjahja. “Reduction of the supercooling of Ca(NO3)2 • 4H2O using electric field and nucleating agent effects”. In: *Journal of Energy Storage* 42 (2021).

[116] G. Mallela, M. I. Shajahan, A. C. Benim, M. Sharaf und E. Lopez. “Performance evaluation of heat sinks with calcium nitrate tetrahydrate phase change material for electronic cooling”. In: *Scientific reports* 15.1 (2025).

[117] S. Kannan, N. Kumar, M. A. Jog und R. M. Manglik. “Phase-Transition Efficacy and Material Compatibility with Thermal Cycling of Lithium Nitrate Trihydrate as a Phase-Change Material”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2022).

[118] G. A. Lane. “Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27.2 (1992), S. 135–160.

[119] H. Wang, L. Guo, K. Liu, Z. Song, L. Wu, M. Fang und J. Li. “Investigation of magnesium nitrate hexahydrate based phase change materials containing nanoparticles for thermal energy storage”. In: *Materials Research Express* 6.10 (2019).

[120] A. B. Umar, M. K. Gupta und D. Buddhi. “Thermal Cycle Testing of a few Selected Inorganic Salts as Latent Heat Storage Materials for High- Temperature Thermal Storage”. In: *International Journal of Engineering Trends and Technology* 69.8 (2021), S. 17–25.

[121] T. Bauer, D. Laing, U. Kröner und R. Tamme. “Sodium nitrate for high temperature latent heat storage”. In: 2009.

[122] R. Schnepp. *Hazardous materials: Awareness and operations*. Third edition. Burlington, MA: Jones & Bartlett Learning, 2019.

[123] ChemSafetyPro.com. *US NFPA Ratings (NFPA 704 Label / NFPA Rating)*. 2015. URL: https://www.chemsafetypro.com/Topics/USA/NFPA_704_Label_NFPA_Rating.html (besucht am 12. 02. 2026).

[124] Sigma-Aldrich. *Sicherheitsdatenblatt: Calciumnitrat Tetrahydrat*. URL: https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sial/c4955 (besucht am 13. 02. 2026).

[125] Sigma-Aldrich. *Sicherheitsdatenblatt: Lithiumnitrat*. URL: https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/229741 (besucht am 13. 02. 2026).

[126] Sigma-Aldrich. *Sicherheitsdatenblatt: Magnesiumnitrat-Hexahydrat*. URL: https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/mm/1.05855 (besucht am 13. 02. 2026).

[127] Sigma-Aldrich. *Sicherheitsdatenblatt: Kaliumnitrat*. URL: https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sial/p6083 (besucht am 13. 02. 2026).

[128] Sigma-Aldrich. *Sicherheitsdatenblatt: Natriumnitrat*. URL: https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sial/s8170 (besucht am 13. 02. 2026).

[129] Sigma-Aldrich. *Sicherheitsdatenblatt: Natriumnitrit*. URL: https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/sigald/237213 (besucht am 13. 02. 2026).

[130] ChemicalBook.com. *Calcium Nitrate Tetrahydrate Safety Data Sheet*. n.d. URL: https://www.chemicalbook.com/msds/calcium-nitrate-tetrahydrate.htm (besucht am 13. 02. 2026).

[131] ChemicalBook.com. *Lithium Nitrate Safety Data Sheet*. n.d. URL: https://www.chemicalbook.com/msds/lithium-nitrate.pdf (besucht am 13. 02. 2026).

[132] K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, K. Hayashi und H. Ogoshi. “Performance of heat charge/discharge of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture to a single vertical tube for a latent heat storage system”. In: *Applied Thermal Engineering* 24.2-3 (2004), S. 209–220.

[133] Fisher Scientific. *Potassium Nitrate Safety Data Sheet (S25494)*. n.d. URL: https://www.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-p/S25494.pdf (besucht am 13. 02. 2026).

[134] ChemicalBook.com. *Sodium Nitrate Safety Data Sheet*. n.d. URL: https://www.chemicalbook.com/msds/sodium-nitrate.htm (besucht am 13. 02. 2026).

[135] ChemicalBook.com. *Sodium Nitrite Safety Data Sheet*. n.d. URL: https://www.chemicalbook.com/msds/sodium-nitrite.htm (besucht am 13. 02. 2026).

[136] F. Erdoğdu, R. Uyar und T. K. Palazoğlu. "Experimental comparison of natural convection and conduction heat transfer". In: *Journal of Food Process Engineering* 33.s1 (2010), S. 85–100.

[137] Y. A. Çengel. *Heat and mass transfer: A practical approach*. 3rd ed. McGraw-Hill series in mechanical engineering. Boston: McGraw-Hill, 2007.

[138] F. Incropera, D. DeWitt, T. Bergman und A. Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 2007.

[139] L. A. Akhmedova-Azizova. "Thermal Conductivity and Viscosity of Aqueous of Mg(NO 3) 2 , Sr(NO 3) 2 , Ca(NO 3) 2 , and Ba(NO 3) 2 Solutions". In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 51.6 (2006), S. 2088–2090.

[140] I. Yoshida und S. Sawada. "Thermal Conductivity of Sodium Nitrite". In: *Journal of the Physical Society of Japan* 16.12 (1961), S. 2467–2474.

[141] X. Ding, J. Huang, F. Zhu, Y. Wang, Y. Shao, X. Li, Y. Zhou und L. Song. "Study on energy storage performance of thermally enhanced composite phase change material of calcium nitrate tetrahydrate". In: *Journal of Energy Storage* 52 (2022).

[142] N. Gupta, A. Kumar, H. Dhasmana, A. Kumar, A. Verma, P. Shukla und V. K. Jain. "Effect of shape and size of carbon materials on the thermophysical properties of magnesium nitrate hexahydrate for solar thermal energy storage applications". In: *Journal of Energy Storage* 41 (2021).

[143] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy und R. P. T. Tomkins. *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage: Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems*. 1979.

[144] T. Bauer, W.-D. Steinmann, D. Laing und R. Tamme. "Thermal energy storage materials and systems". In: *Annual Review of Heat Transfer* 15.15 (2012), S. 131–177.

[145] G. J. Janz und R. P. T. Tomkins. *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage: Molten Salts: Data on Additional Single and Multi-Component Salt Systems*. 1981.

[146] L. Kourkova, R. Svoboda, G. Sadovska, V. Podzemna und A. Kohutova. "Heat capacity of NaNO2". In: *Thermochimica Acta* 491.1-2 (2009), S. 80–83.

[147] B. C. Zhao, T. X. Li, F. He, J. C. Gao und R. Z. Wang. “Demonstration of Mg(NO3)2 · 6H2O-based composite phase change material for practical-scale medium-low temperature thermal energy storage”. In: *Energy* 201 (2020).

[148] P. J. Shamberger und M. J. O’Malley. “Heterogeneous nucleation of thermal storage material LiNO3 · 3H2O from stable lattice-matched nucleation catalysts”. In: *Acta Materialia* 84 (2015), S. 265–274.

[149] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer und M.-A. van Ende. “Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016”. In: *Calphad* 55 (2016), S. 1–19.

[150] D. Sergeev, B. H. Reis, I. Dreger, M. t. Baben, K. Hack und M. Müller. “Thermodynamics of the Ca(NO3)2 – NaNO3 system”. In: *Calphad* 67 (2019).

[151] C. Y. Zhao, Y. Ji und Z. Xu. “Investigation of the Ca(NO3)2–NaNO3 mixture for latent heat storage”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 140 (2015), S. 281–288.

[152] X. Xiong, B. Ma, D. Zhao, K. Xia, S. Shi, C. Wang und Y. Chen. “Investigation of the thermal behavior of Ca(NO3)2 · 4H2O and its application for the regeneration of HNO3 and CaO”. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 173 (2023).

[153] L. Brown, M. J. Earle, M. A. Gîlea, N. V. Plechkova und K. R. Seddon. “Ionic Liquid-Liquid Chromatography: A New General Purpose Separation Methodology”. In: *Topics in current chemistry (Cham)* 375.5 (2017).

[154] British Stainless Steel Association. *Chemical composition of stainless steel flat products for general purposes to BS EN 10088-2*. 2024. URL: `https://bssa.org.uk/bssa_articles/chemical-composition-of-stainless-steel-flat-products-for-general-purposes-to-bs-en-10088-2/` (besucht am 27. 04. 2026).

[155] *DIN EN ISO 8407:2025-08, Korrosion von Metallen und Legierungen_- Entfernen von Korrosionsprodukten von Korrosionsprüfkörpern (ISO_8407:2021_+ Amd_1:2025); Deutsche Fassung EN_ISO_8407:2021_+ A1:2025*. Berlin.

[156] F. Malaret. “Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method”. In: *Experimental Results* 3 (2022).

[157] C.-O. Olsson und D. Landolt. “Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth”. In: *Electrochimica Acta* 48.9 (2003), S. 1093–1104.

[158] S. Ebel, M. Lorz und M. Weyandt-Spangenberg. “Optimierte Kalibrierung”. In: *Fresenius’ Zeitschrift für analytische Chemie* 335.8 (1989), S. 960–965.

A. Kalibrierung der Thermoelemente

Zur Kalibrierung wurde ein Referenz-Temperaturkalibrator des Herstellers AMETEK (ATC-650 B) verwendet. Der kalibrierte Temperaturbereich wurde von 30 °C bis 300 °C gewählt, also für den gesamten potentiellen Messbereich. Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

T_{soll} [°C]	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]
30,00	30,06	30,11	30,04	30,09
49,99	49,98	50,10	50,02	50,13
99,97	99,81	99,86	100,35	100,45
199,99	199,87	199,42	201,34	201,36
299,99	299,63	298,78	302,03	301,95

Tabelle A.1.: Kalibrierung der Thermoelemente. Die Bezeichnungen T_1–T_4 entsprechen den Temperaturen der Thermoelemente TE1–TE4 aus der Abbildung des Versuchsaufbaus.

Aus den Daten der Kalibrierung wurden mittels linearer Regression entsprechende Ausgleichsgleichungen für jedes Thermoelement erstellt. Diese werden bei den Messungen auf die gemessenen Rohtemperaturdaten angewandt. Die allgemeine Form der linearen Regressionsgleichung lautet [158]:

$$T_{i,\text{kal}} = a_i T_{i,\text{mess}} + b_i \tag{A.1}$$

$T_{i,\text{kal}}$ beschreibt die kalibrierte Temperatur, $T_{i,\text{mess}}$ die gemessene Temperatur des Thermoelements i. Die Regressionsparameter a_i und b_i sind für die vier eingesetzten Thermoelemente der Tabelle A.2 zu entnehmen. Ebenfalls für jede der Gleichungen angegeben ist das Bestimmtheitsmaß R^2.

Thermoelement i	a_i	b_i	R^2
1	1,001 483 62	−0,076 754 75	0,999 999 817
2	1,004 728 35	−0,316 875 44	0,999 999 766
3	0,992 662 15	0,253 628 23	0,999 999 514
4	0,993 333 42	0,125 462 93	0,999 999 548

Tabelle A.2.: Parameter der linearen Kalibrierung $T_{i,\text{kal}} = a_i T_{i,\text{mess}} + b_i$ der Thermoelemente sowie zugehöriges Bestimmtheitsmaß

B. Ergänzende Auswertungsdiagramme der Dampfdruckmessungen

Probe CN1

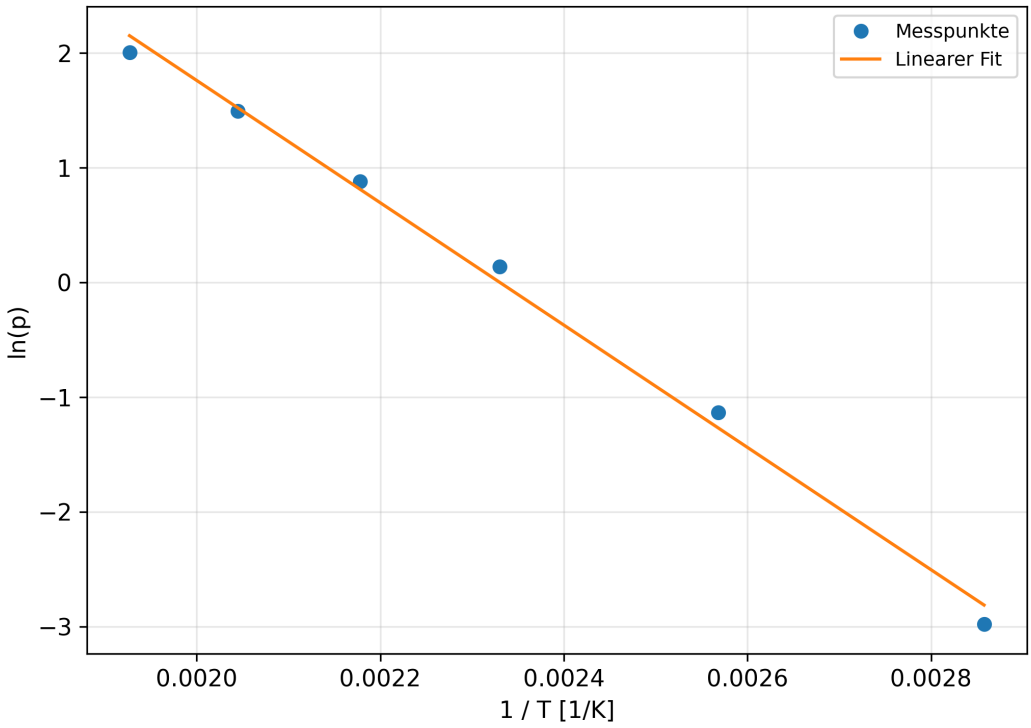


Abbildung B.1.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe CN1. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

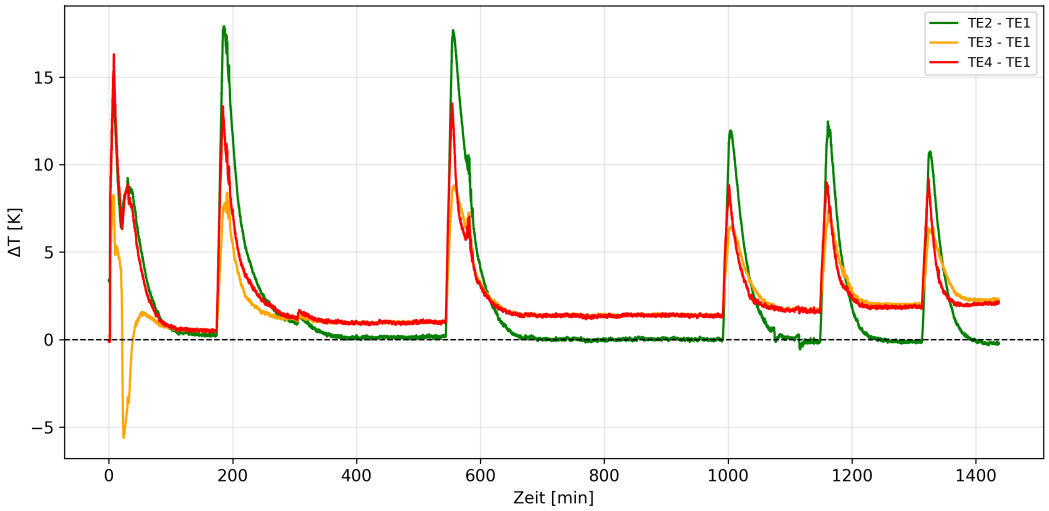


Abbildung B.2.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe CN1. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

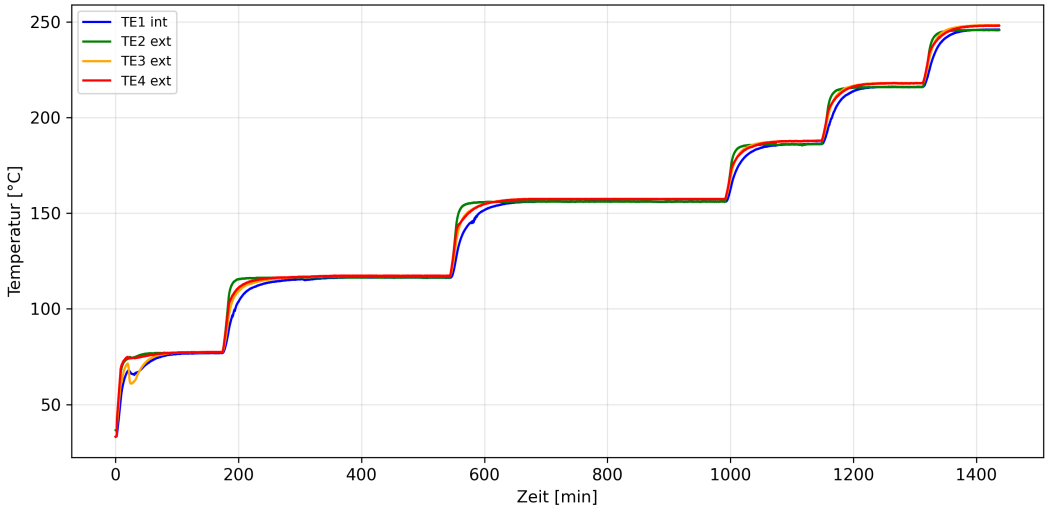


Abbildung B.3.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe CN1

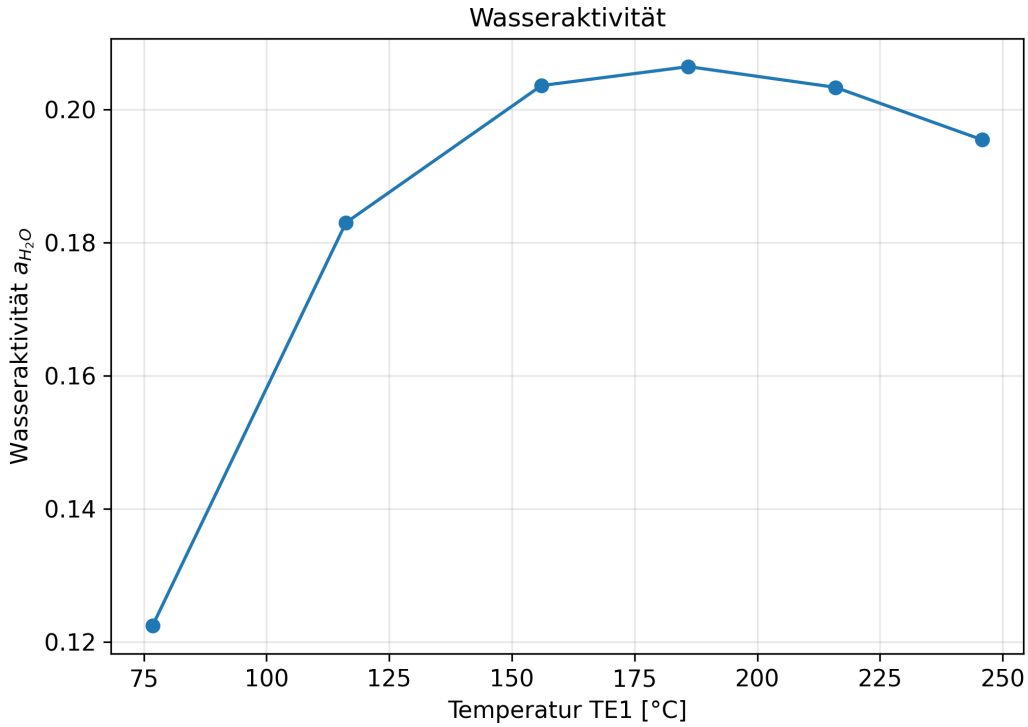


Abbildung B.4.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe CN1 in Abhängigkeit von der Temperatur

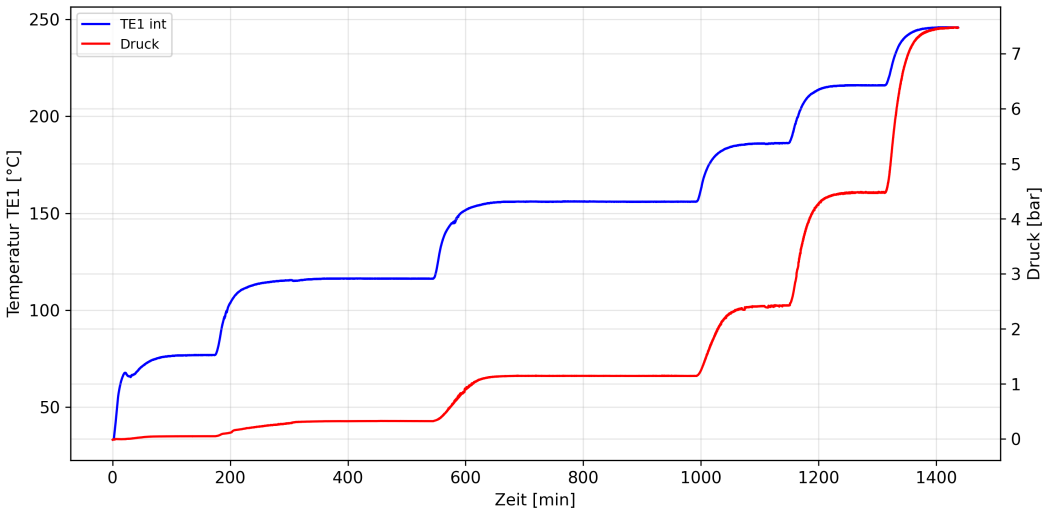


Abbildung B.5.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe CN1

Probe CN2

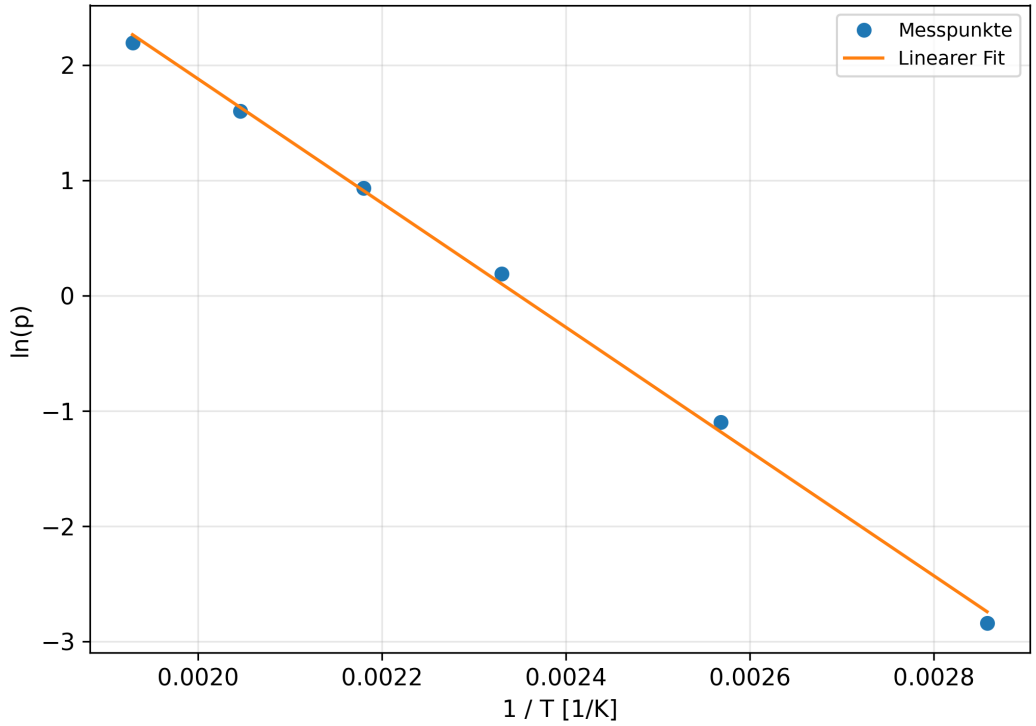


Abbildung B.6.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe CN2. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

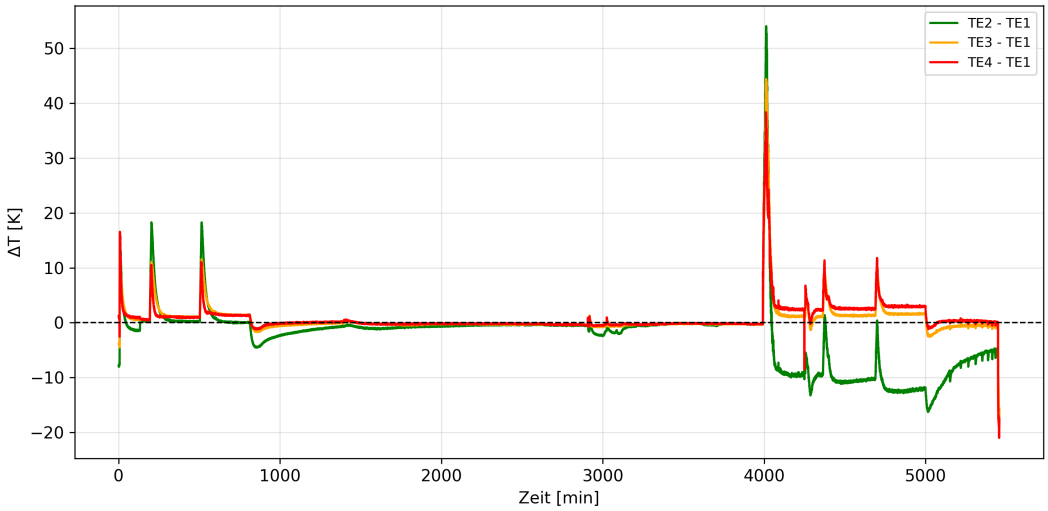


Abbildung B.7.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe CN2. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

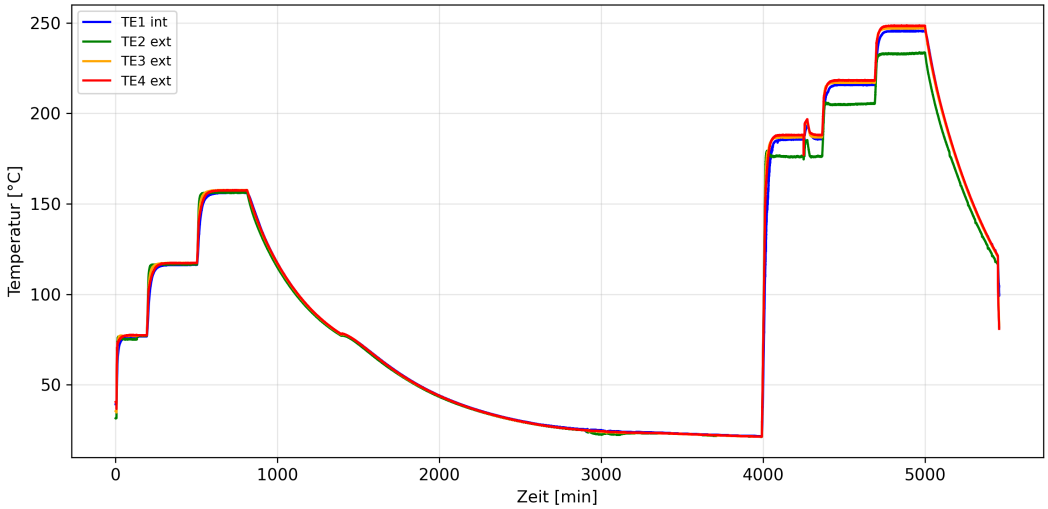


Abbildung B.8.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe CN2

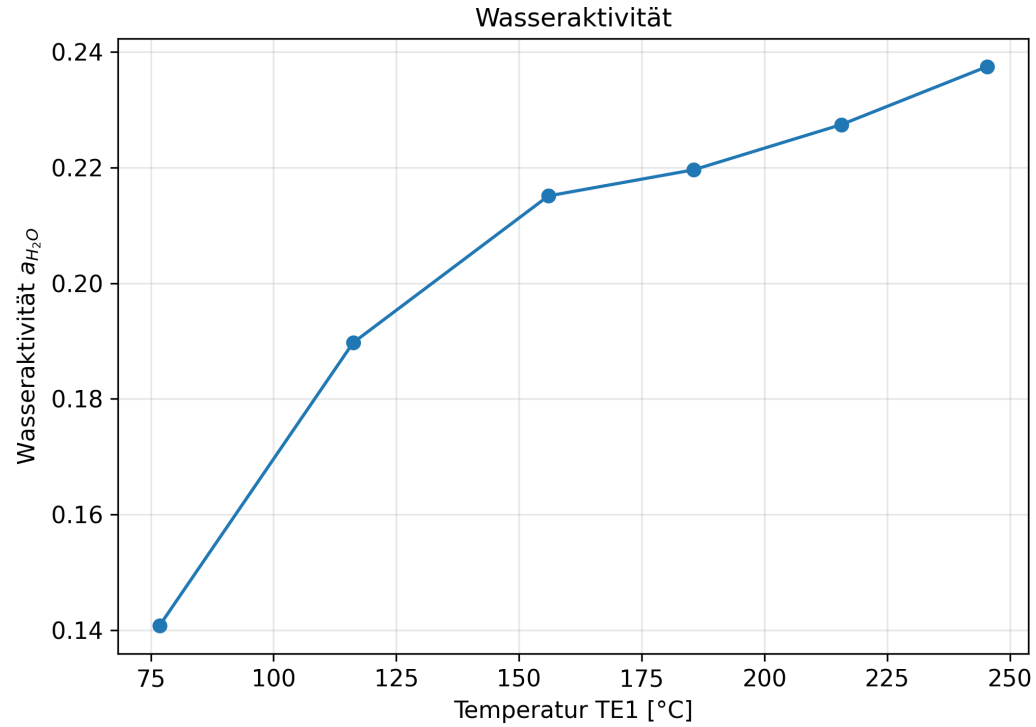


Abbildung B.9.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe CN2 in Abhängigkeit von der Temperatur

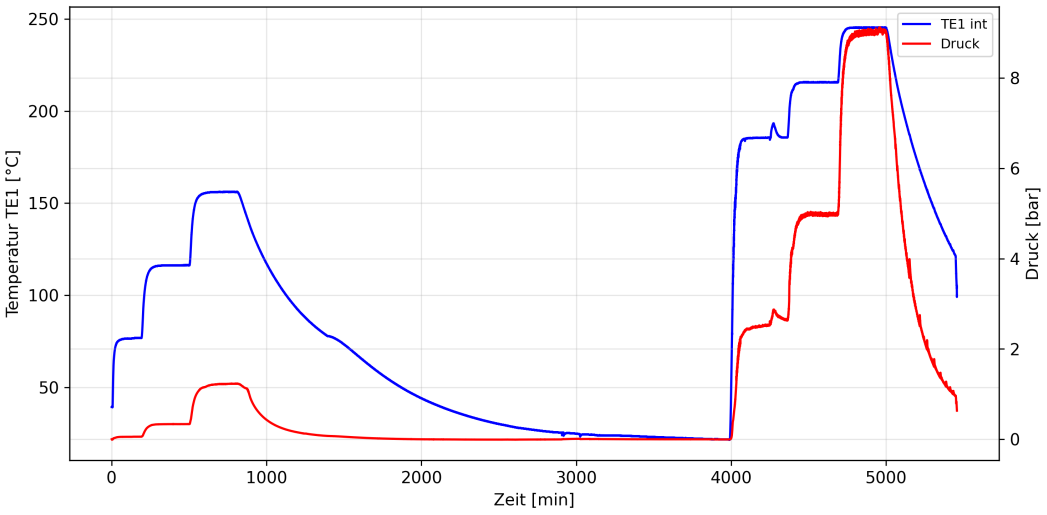


Abbildung B.10.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe CN2

Probe CN3

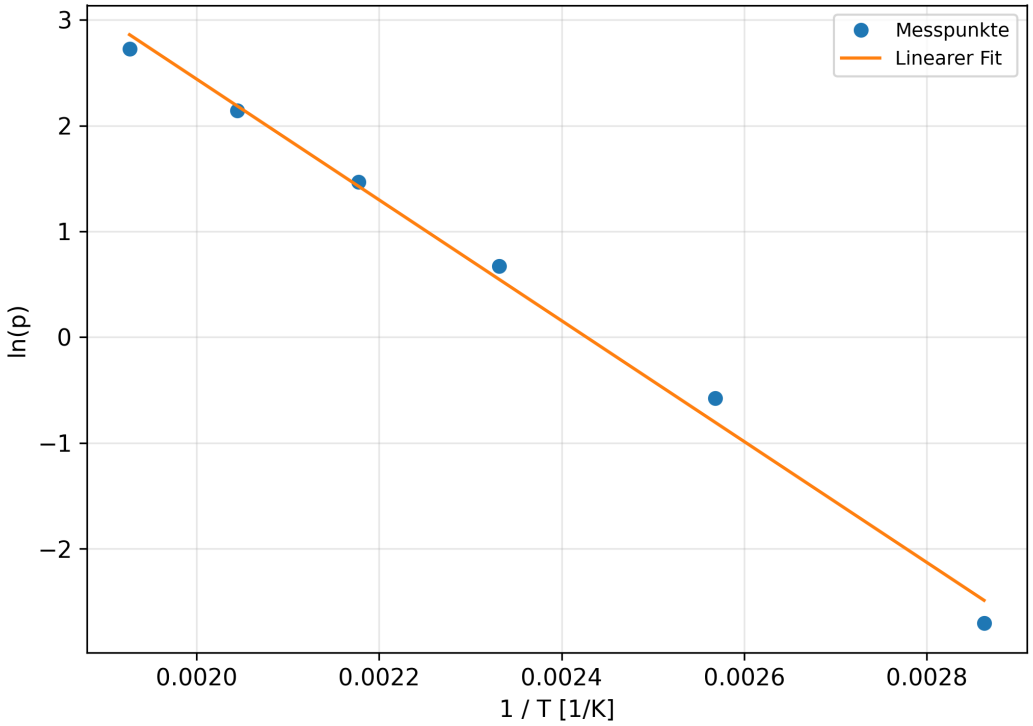


Abbildung B.11.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe CN3. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

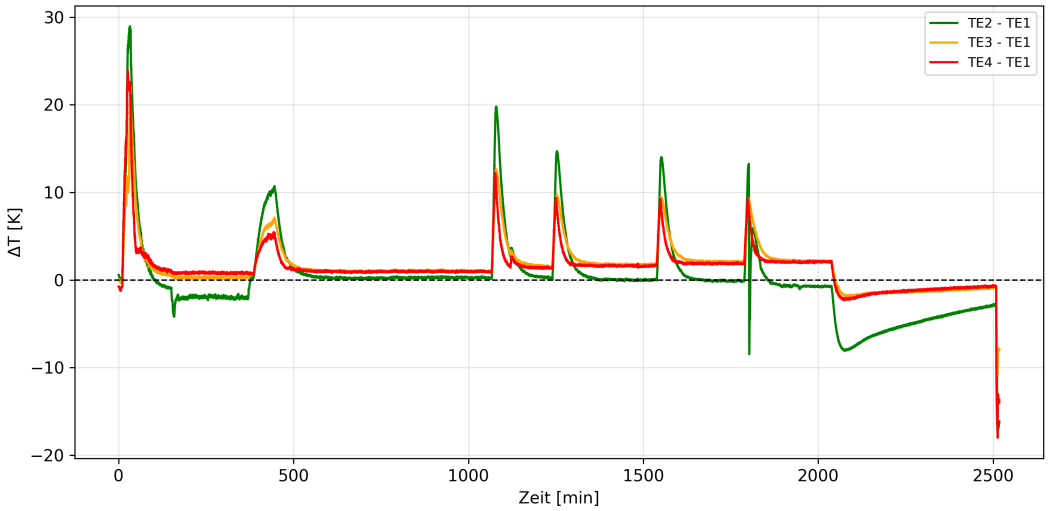


Abbildung B.12.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe CN3. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

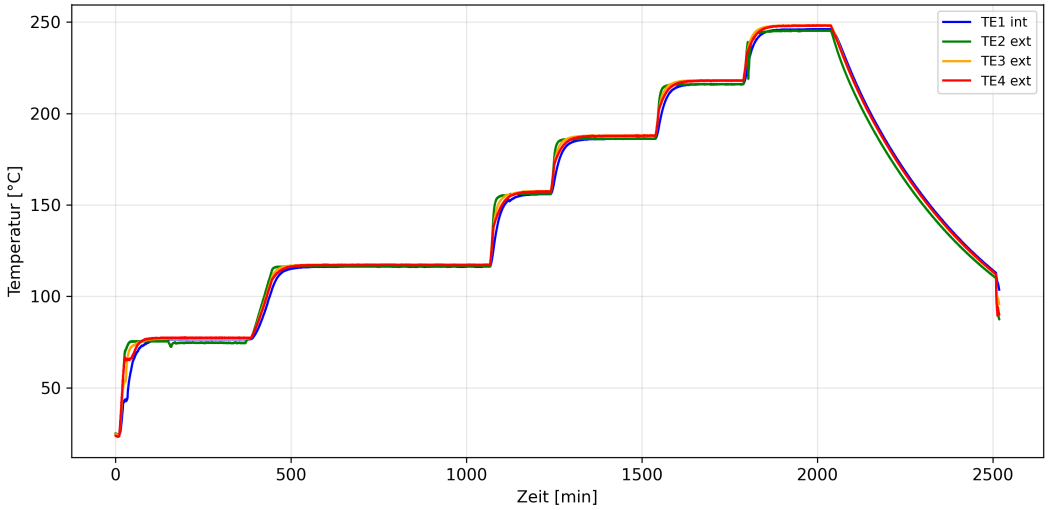


Abbildung B.13.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe CN3

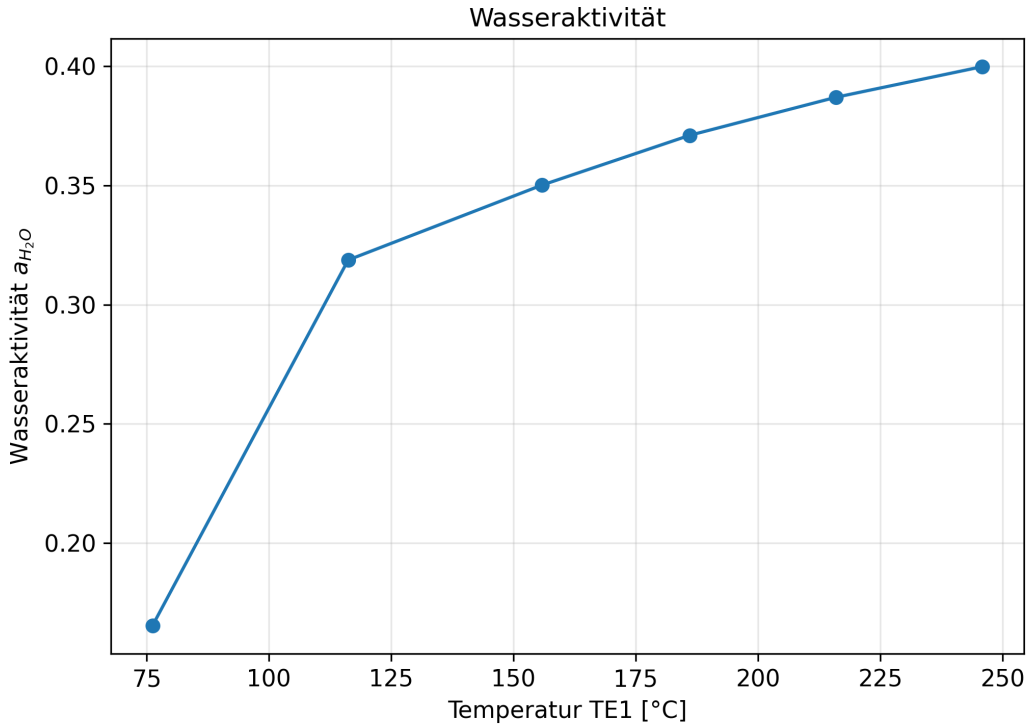


Abbildung B.14.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe CN3 in Abhängigkeit von der Temperatur

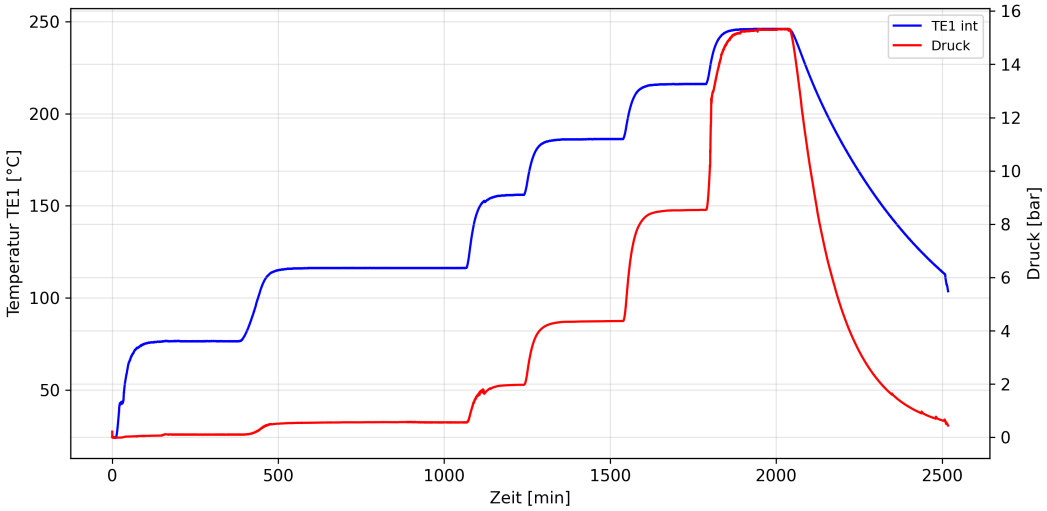


Abbildung B.15.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe CN3

Probe NN1

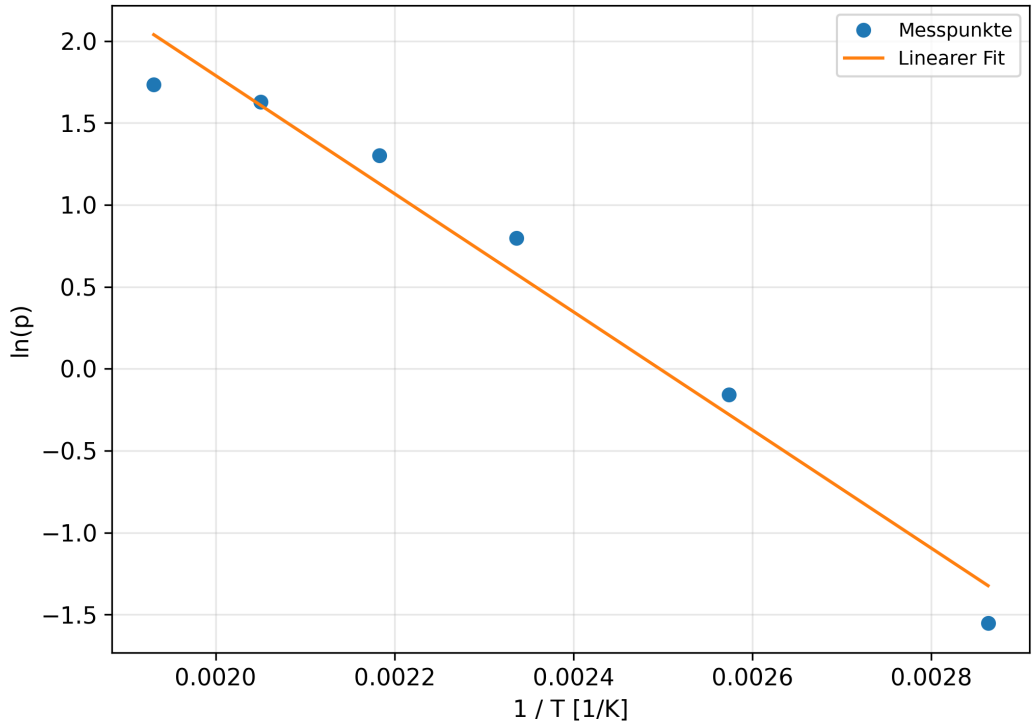


Abbildung B.16.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe NN1. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

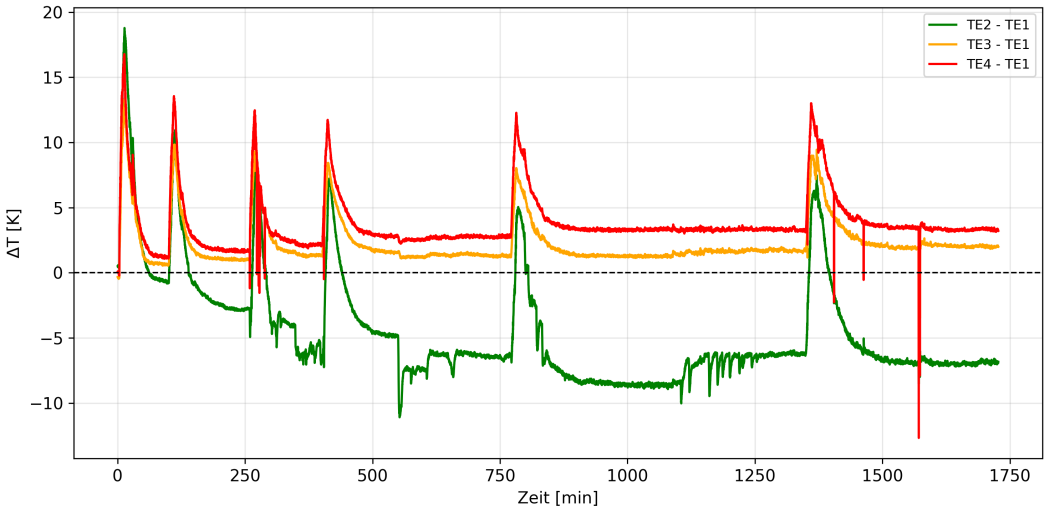


Abbildung B.17.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe NN1. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

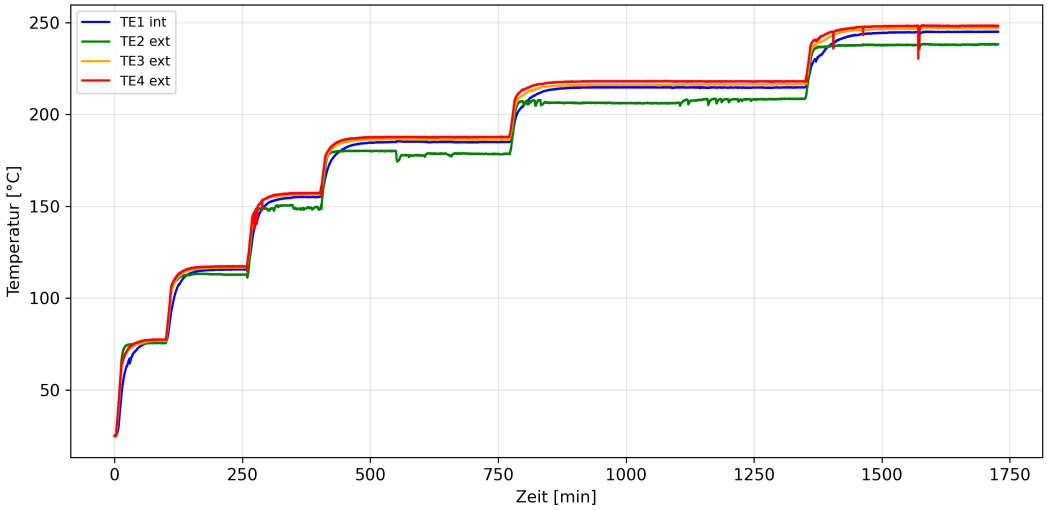


Abbildung B.18.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe NN1

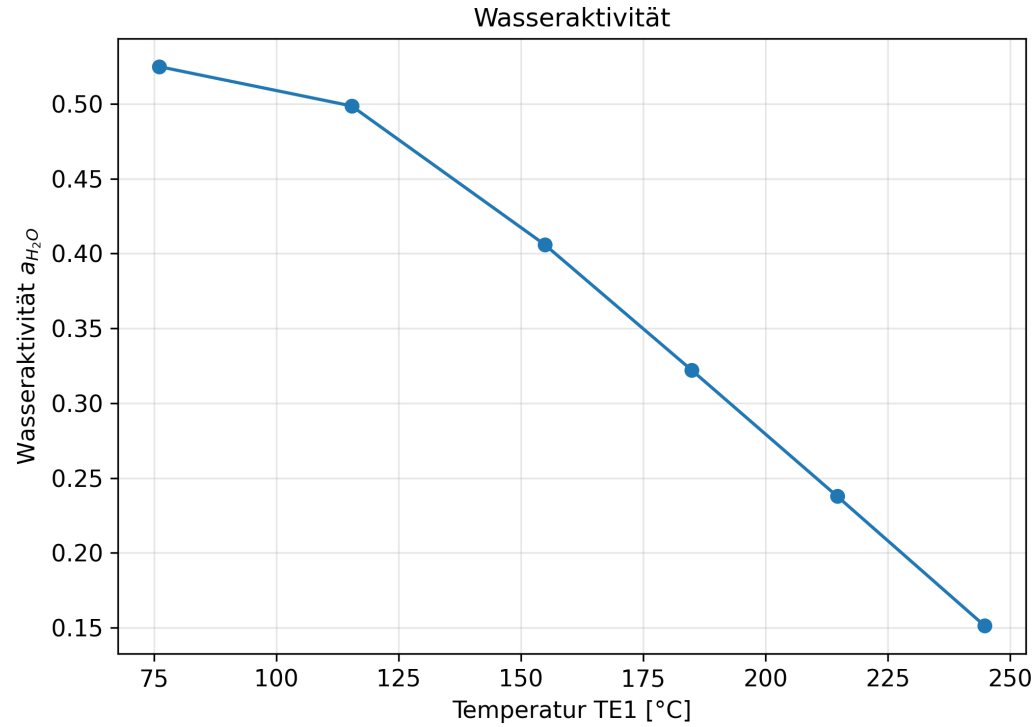


Abbildung B.19.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe NN1 in Abhängigkeit von der Temperatur

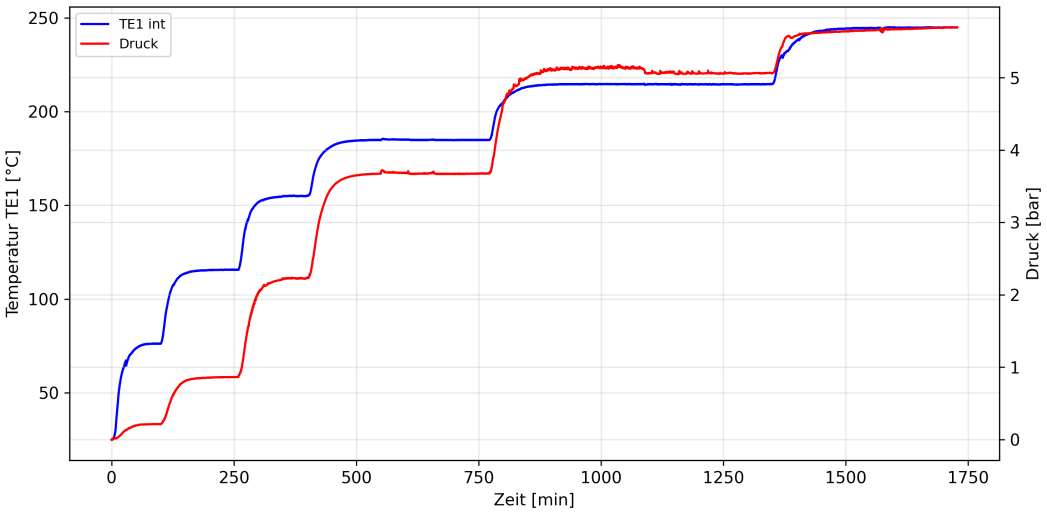


Abbildung B.20.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe NN1

Probe NN1'

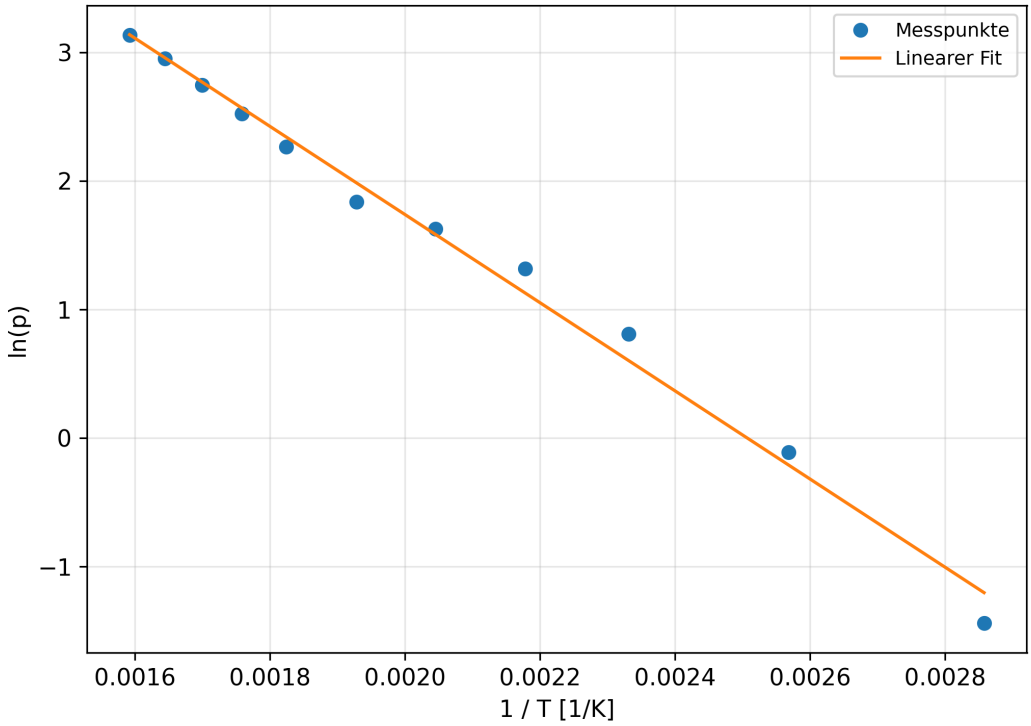


Abbildung B.21.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe NN1'. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

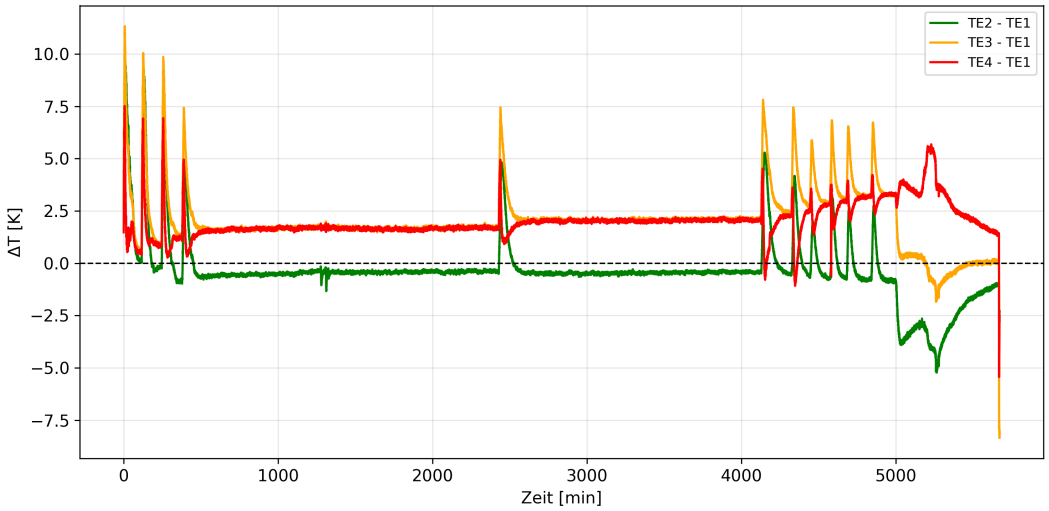


Abbildung B.22.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe NN1'. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

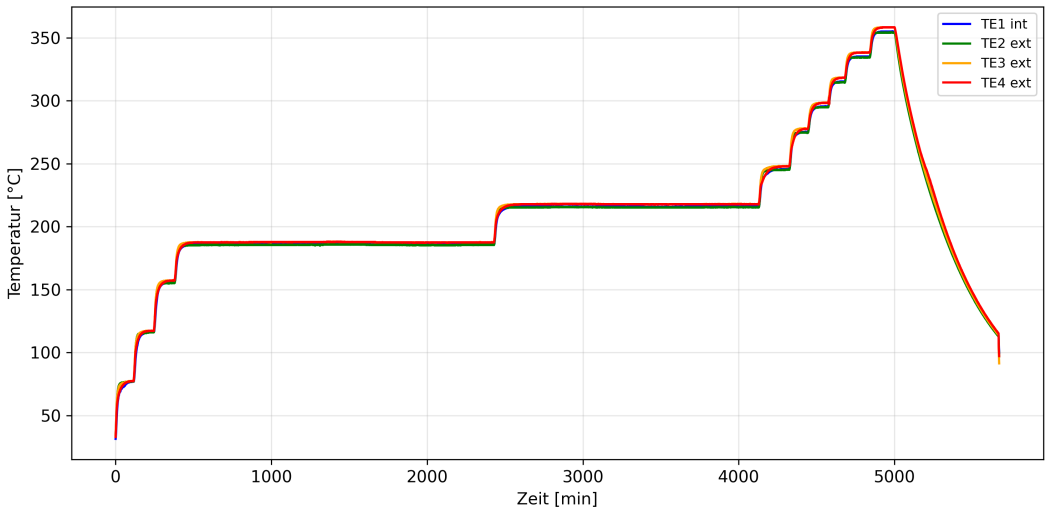


Abbildung B.23.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe NN1'

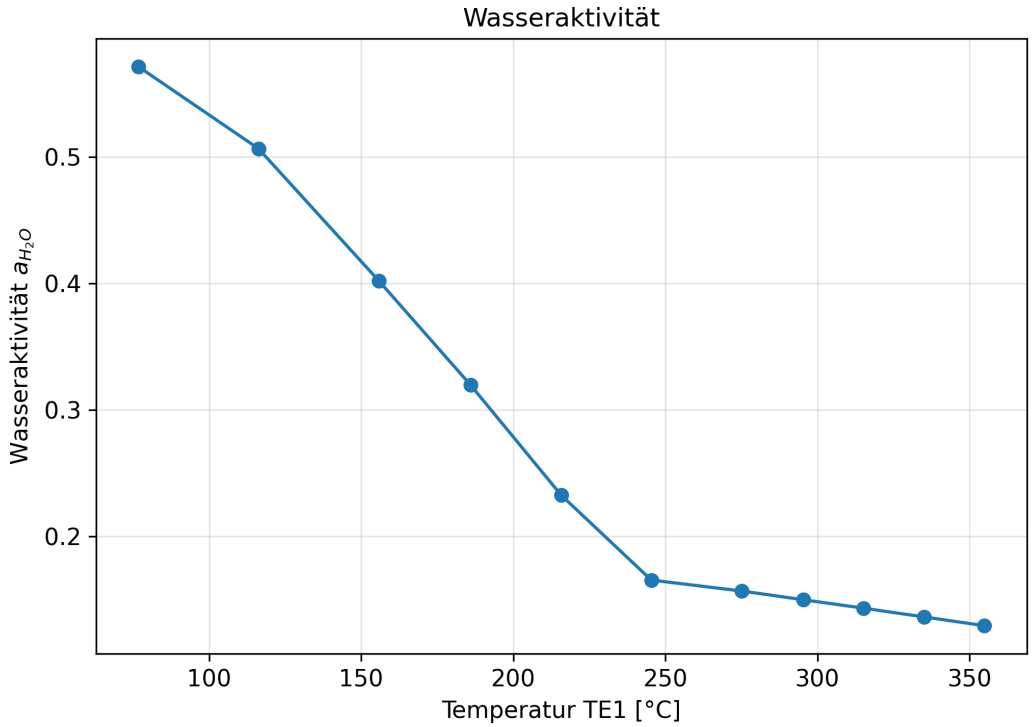


Abbildung B.24.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe NN1' in Abhängigkeit von der Temperatur

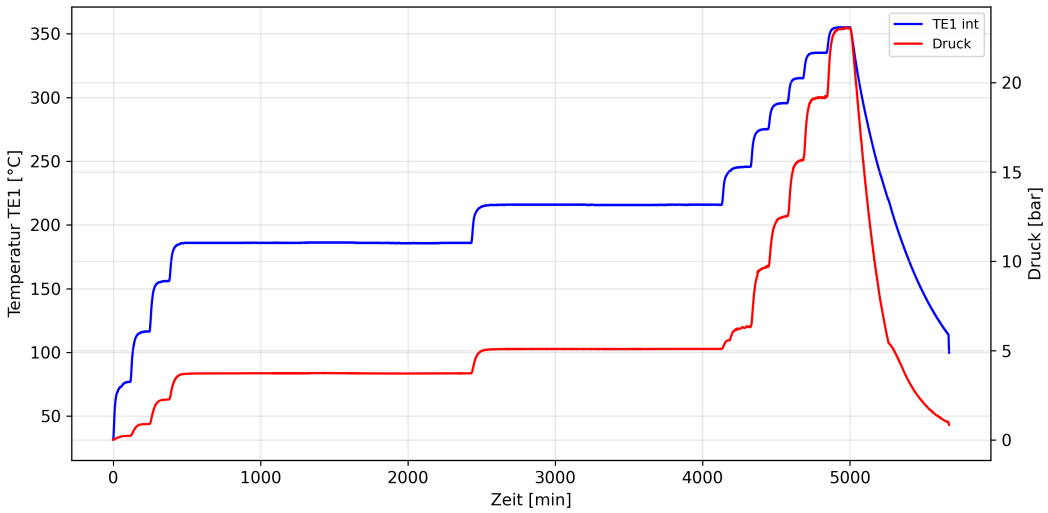


Abbildung B.25.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe NN1'

Probe NN2

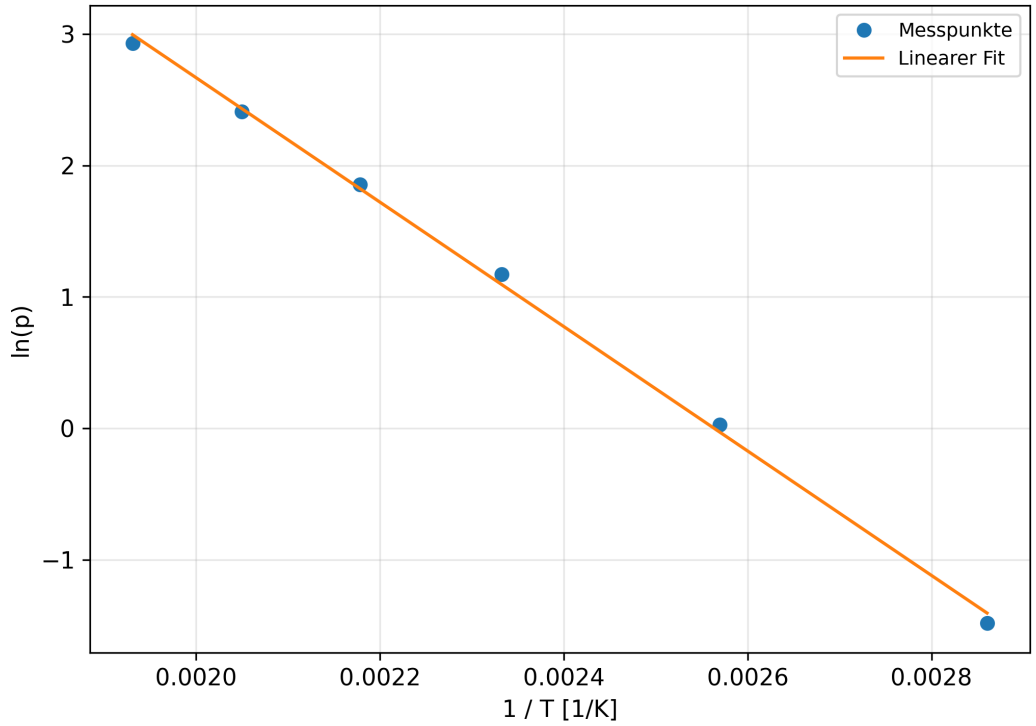


Abbildung B.26.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe NN2. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

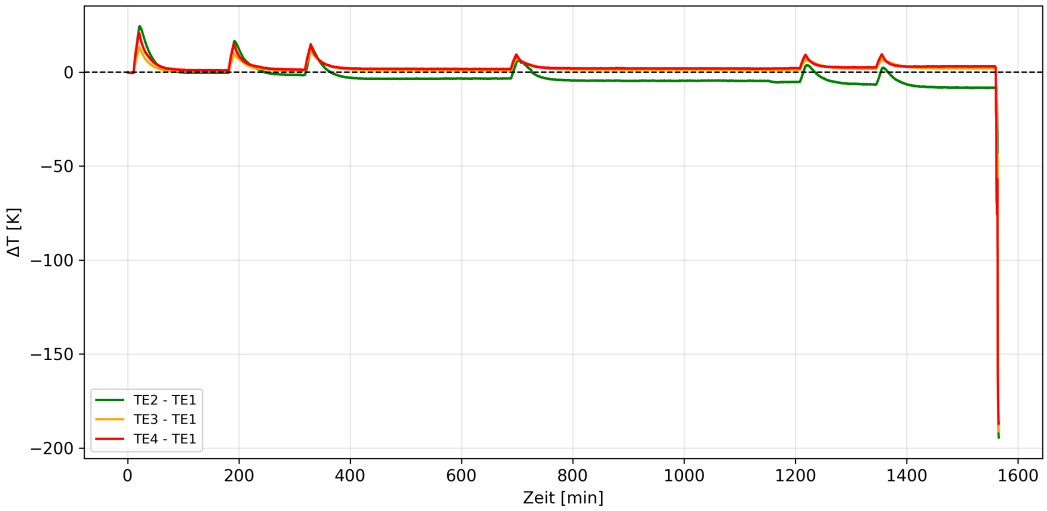


Abbildung B.27.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe NN2. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

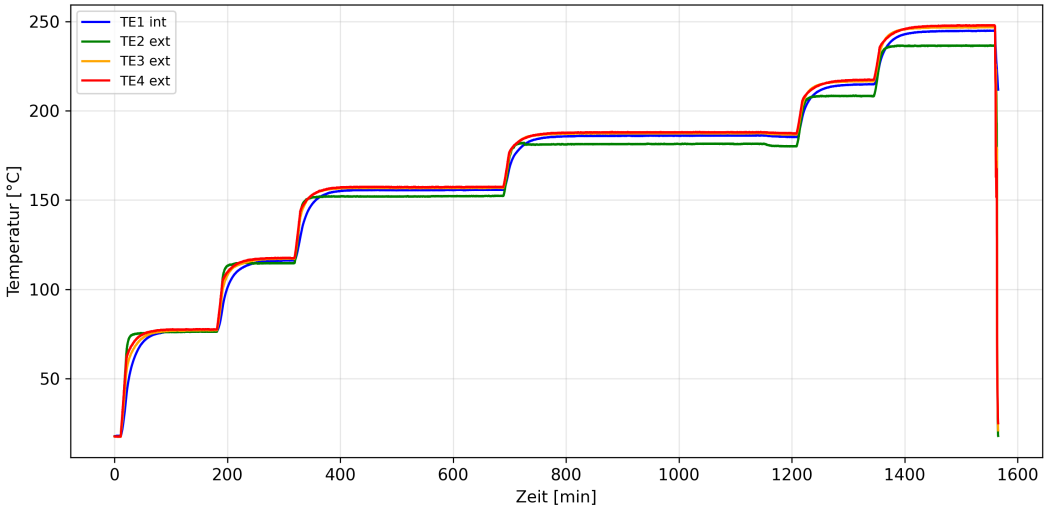


Abbildung B.28.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe NN2

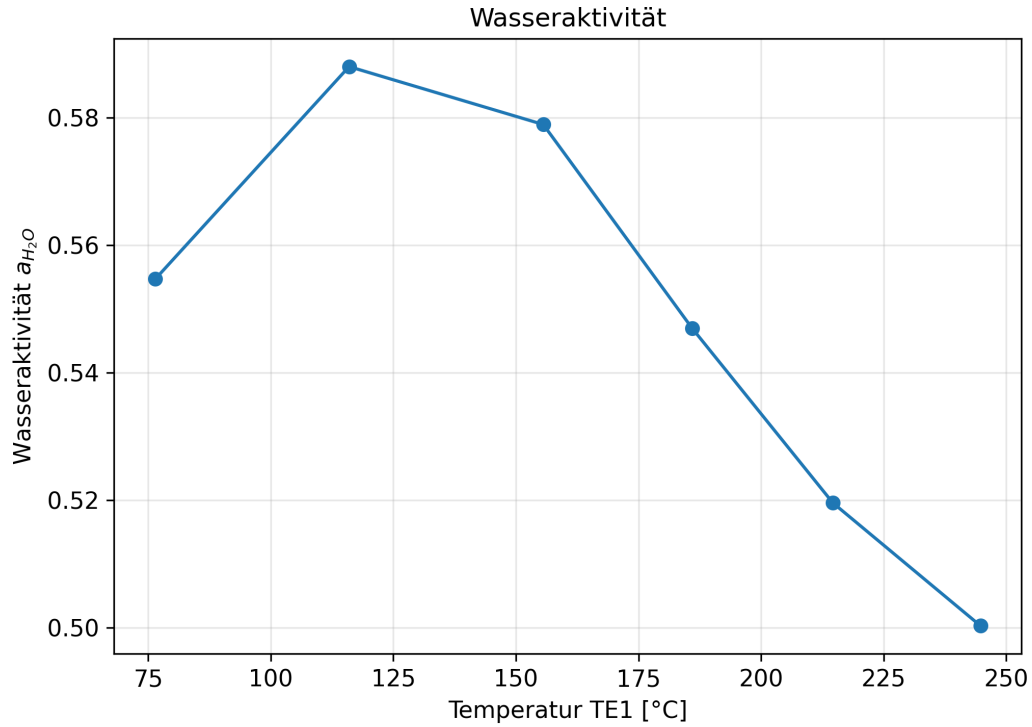


Abbildung B.29.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe NN2 in Abhängigkeit von der Temperatur

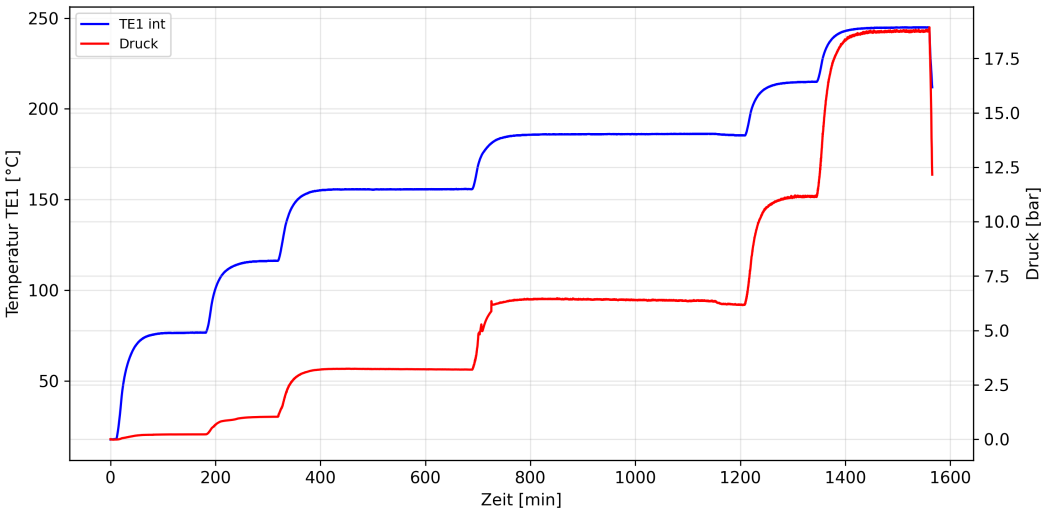


Abbildung B.30.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe NN2

Probe NN3

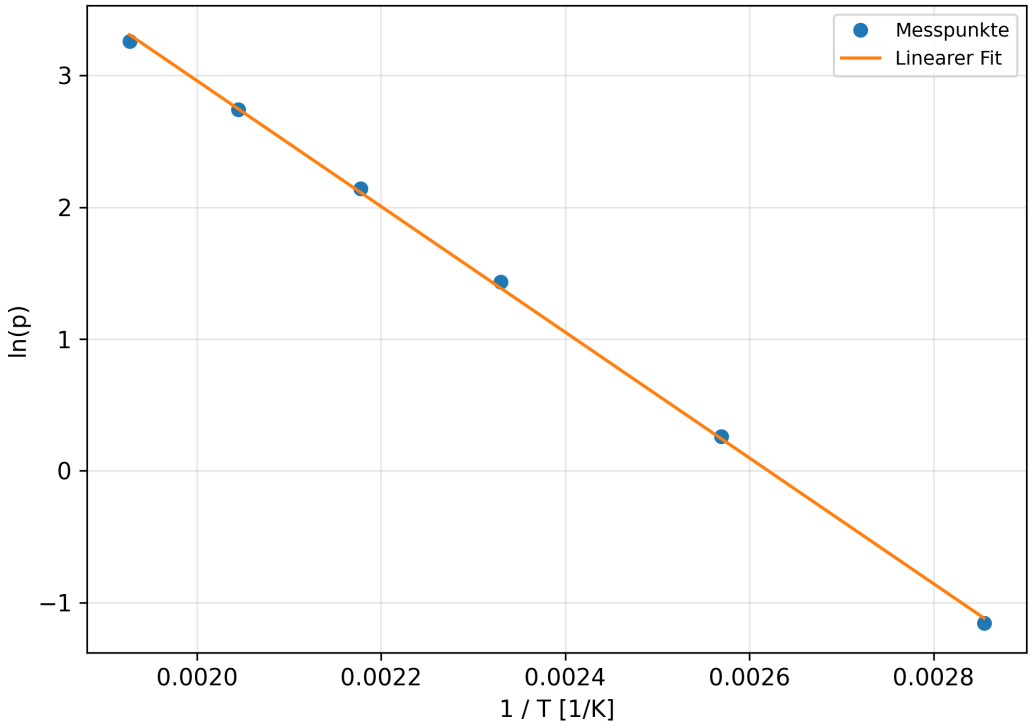


Abbildung B.31.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe NN3. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

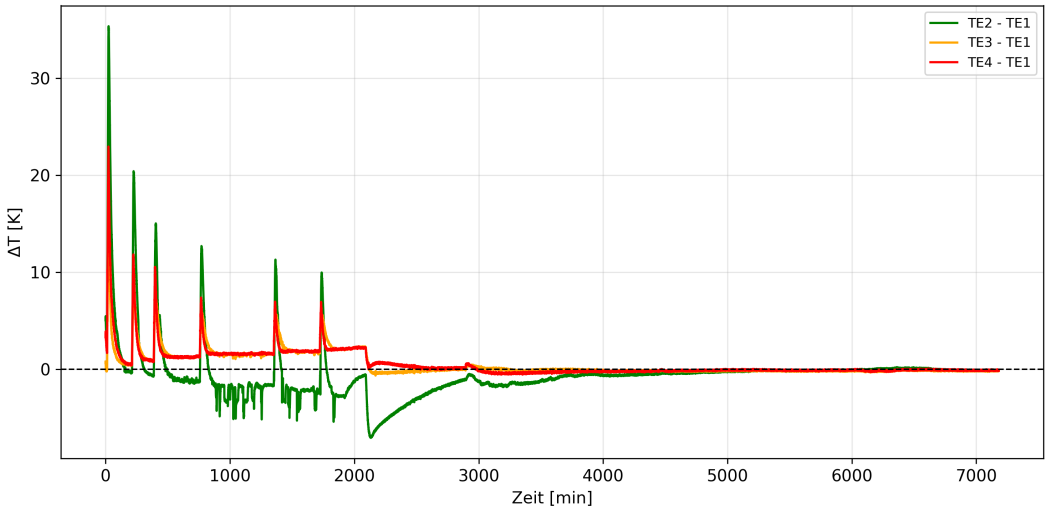


Abbildung B.32.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe NN3. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

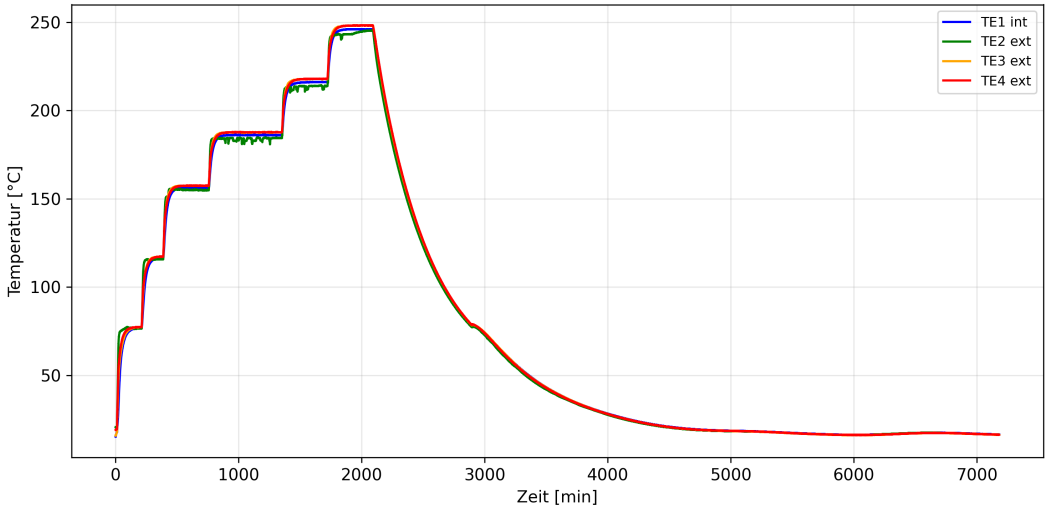


Abbildung B.33.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe NN3

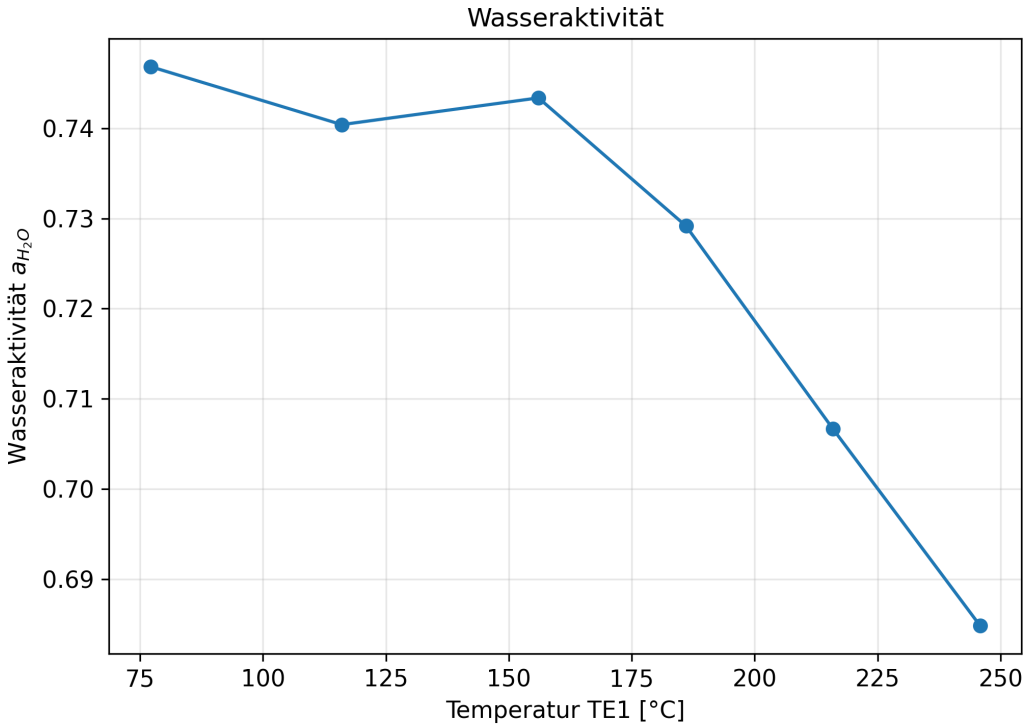


Abbildung B.34.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe NN3 in Abhängigkeit von der Temperatur

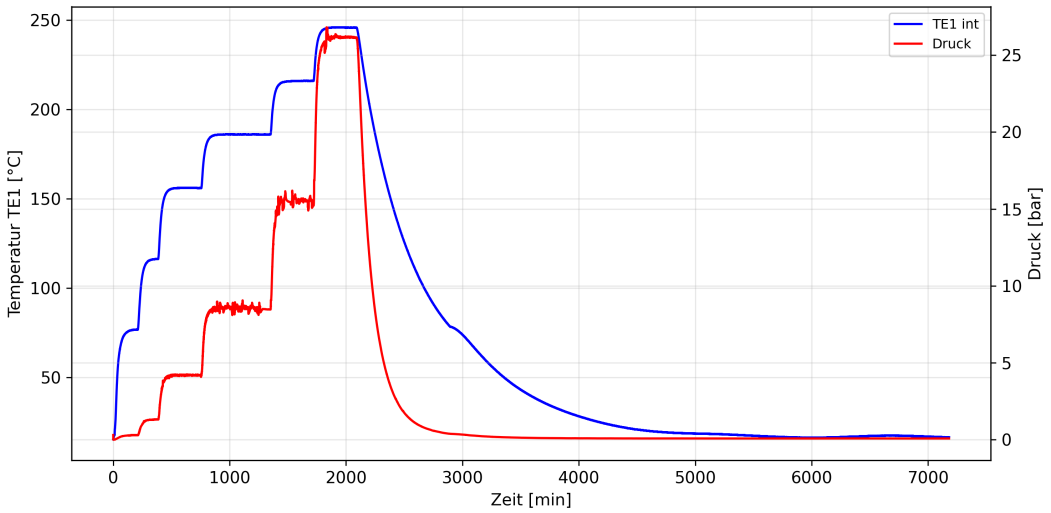


Abbildung B.35.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe NN3

Probe E1

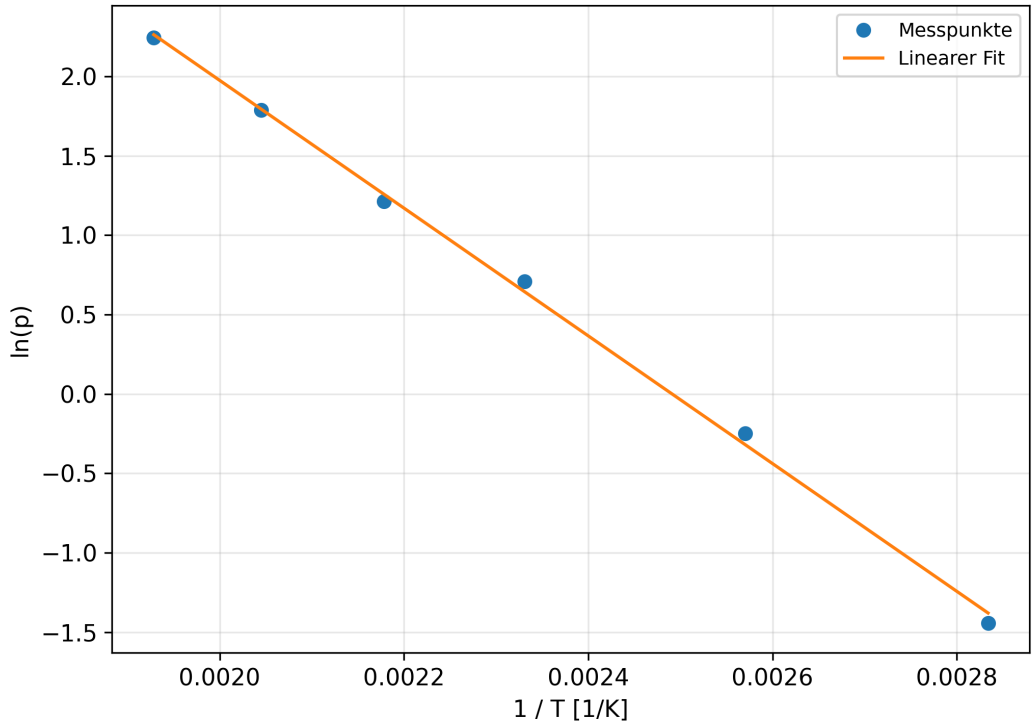


Abbildung B.36.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe E1. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

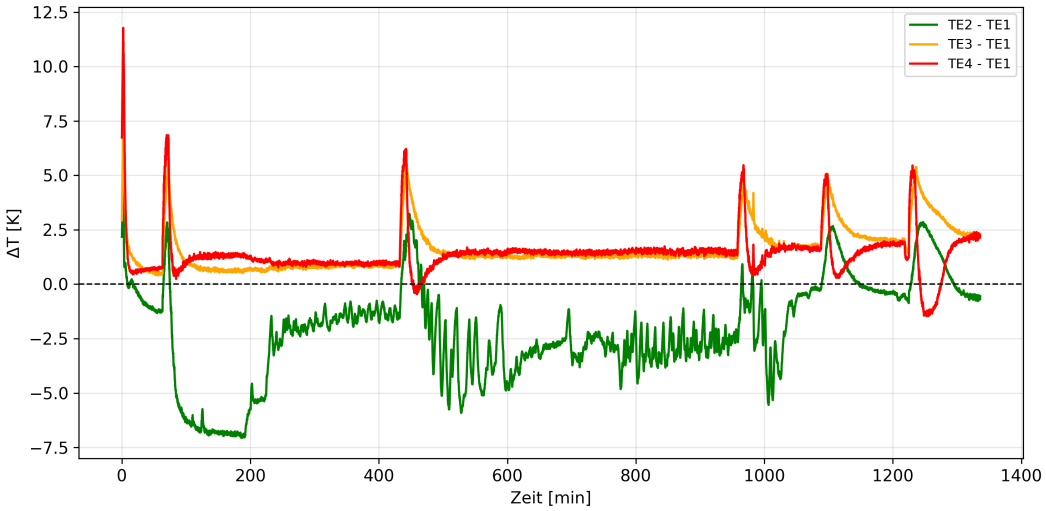


Abbildung B.37.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe E1. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

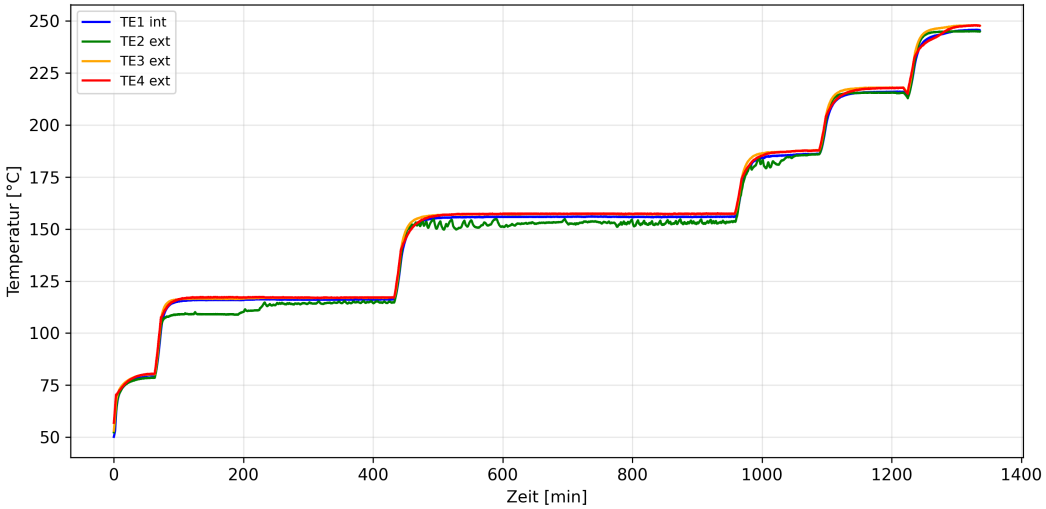


Abbildung B.38.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe E1

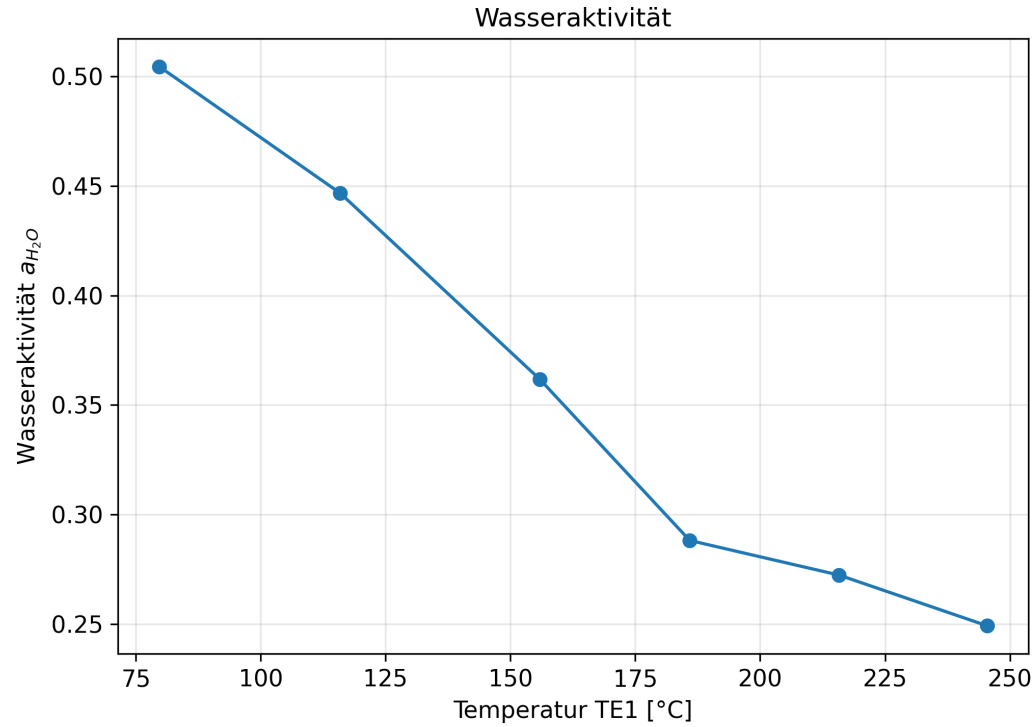


Abbildung B.39.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe E1 in Abhängigkeit von der Temperatur

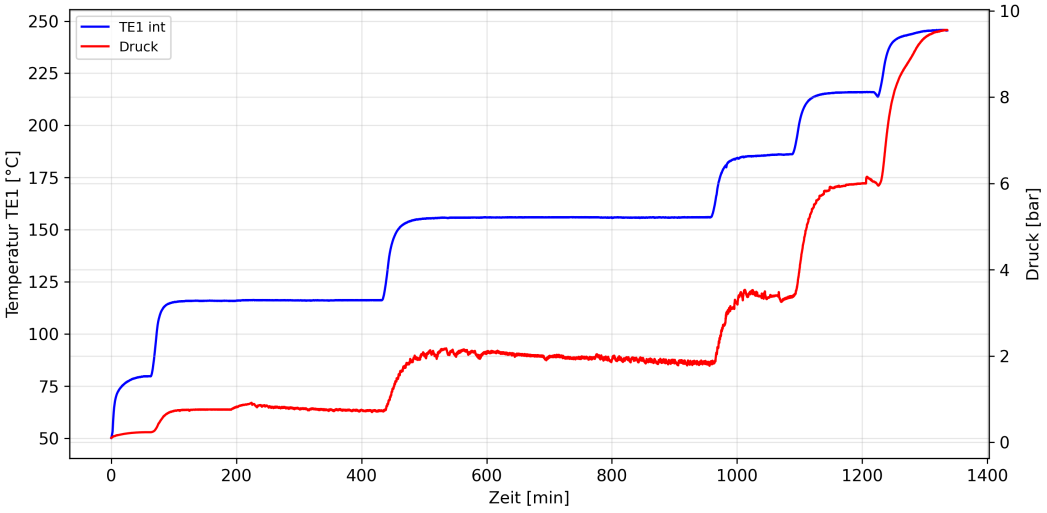


Abbildung B.40.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe E1

Probe E2

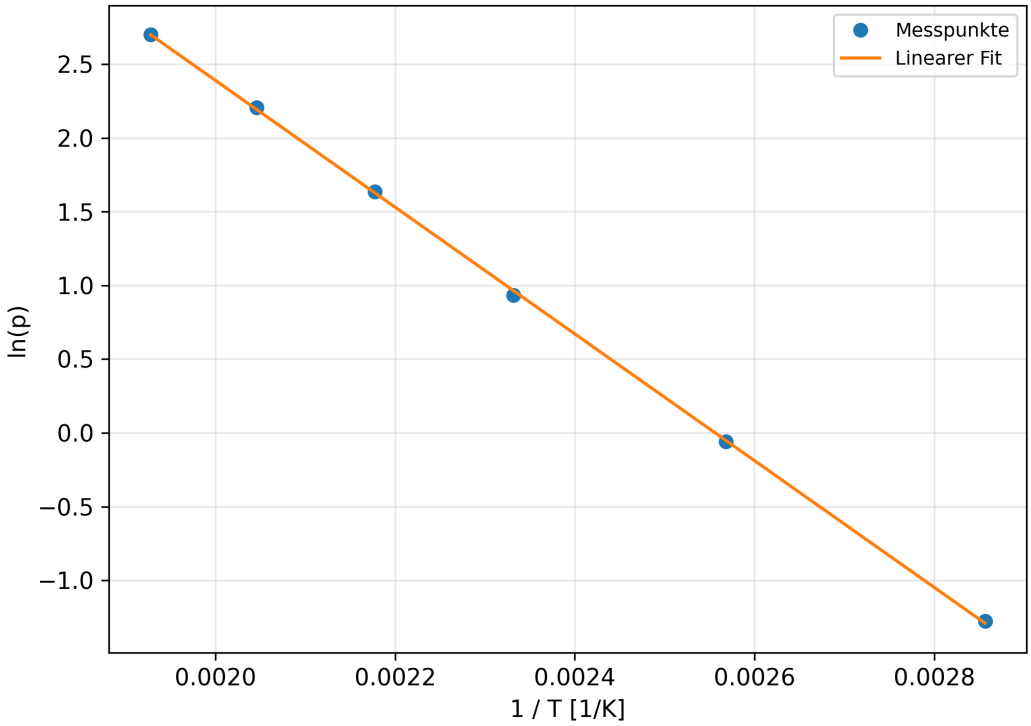


Abbildung B.41.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe E2. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

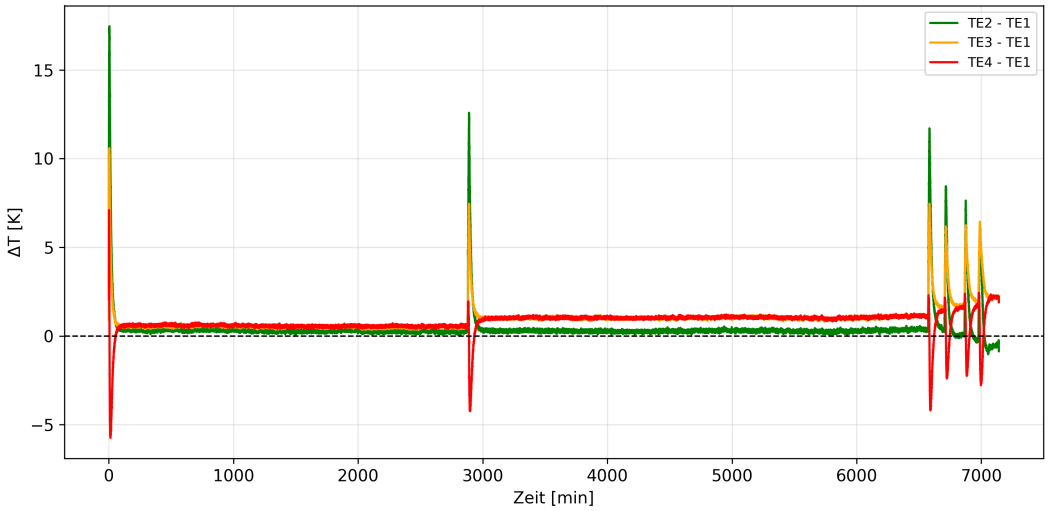


Abbildung B.42.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe E2. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

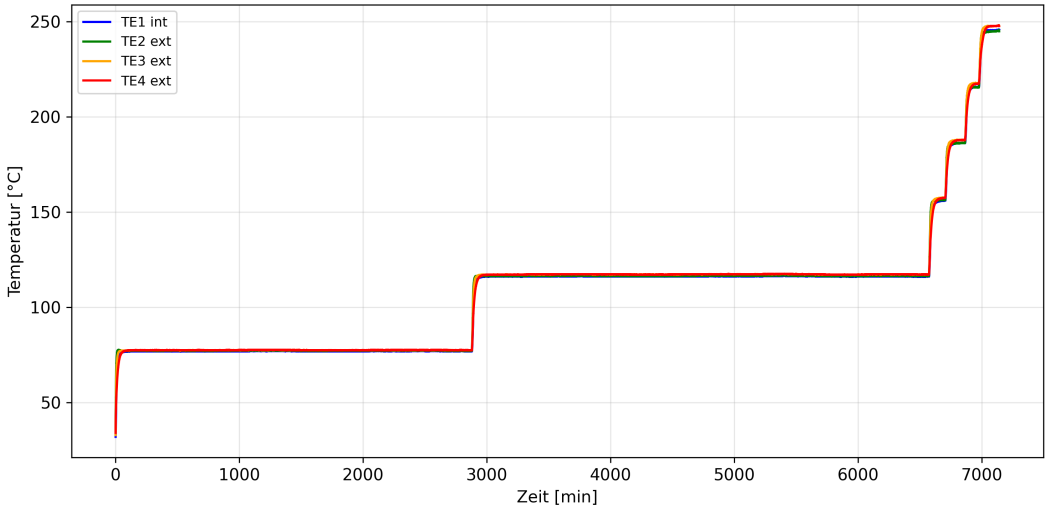


Abbildung B.43.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe E2

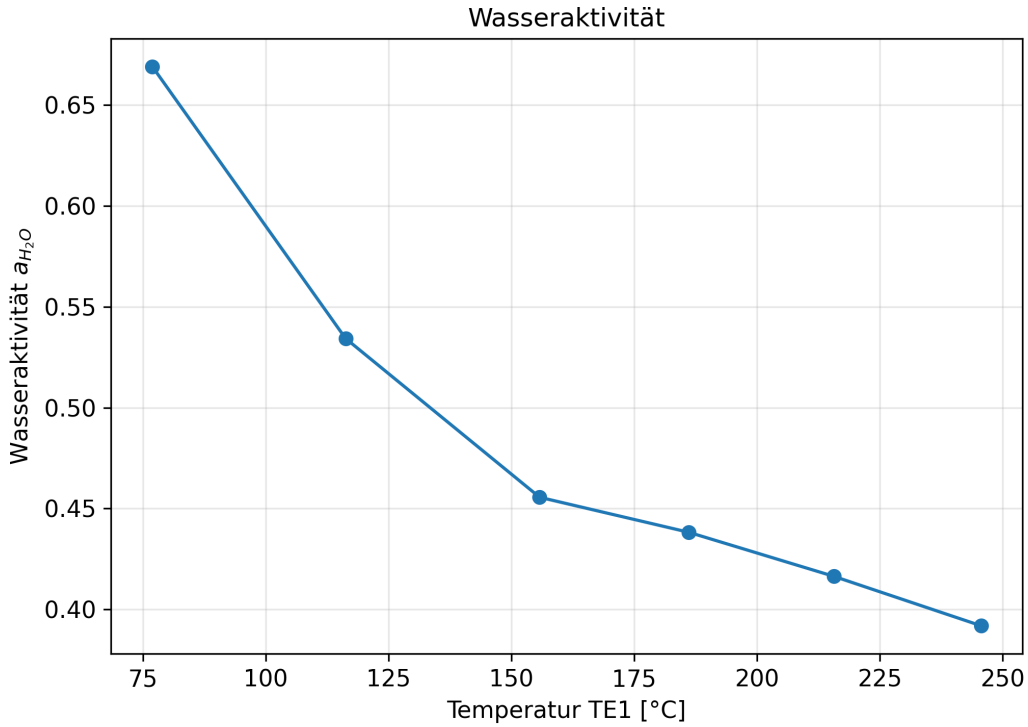


Abbildung B.44.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe E2 in Abhängigkeit von der Temperatur

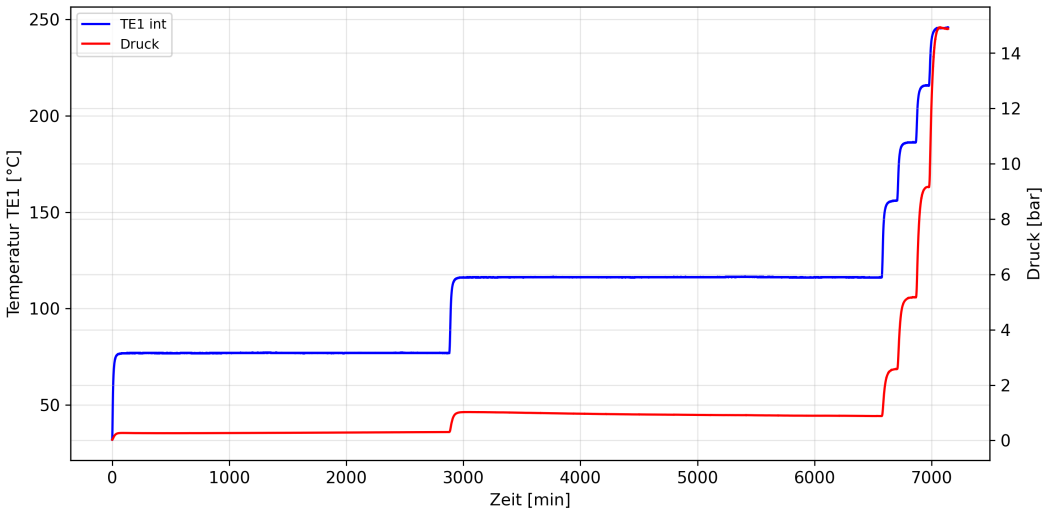


Abbildung B.45.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe E2

Probe E3

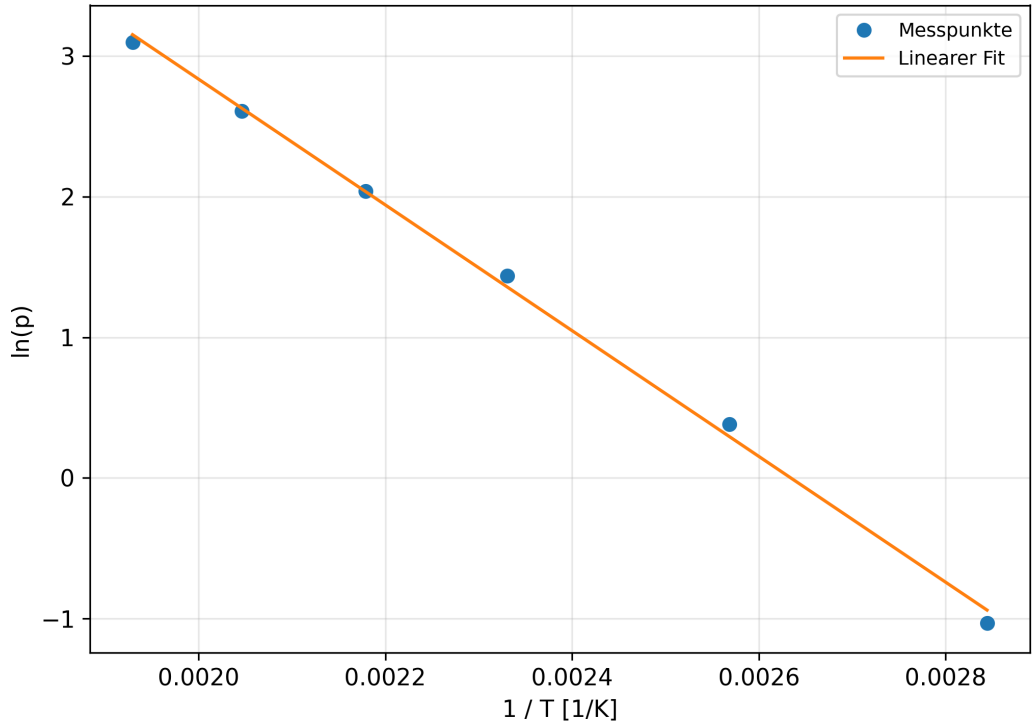


Abbildung B.46.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe E3. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

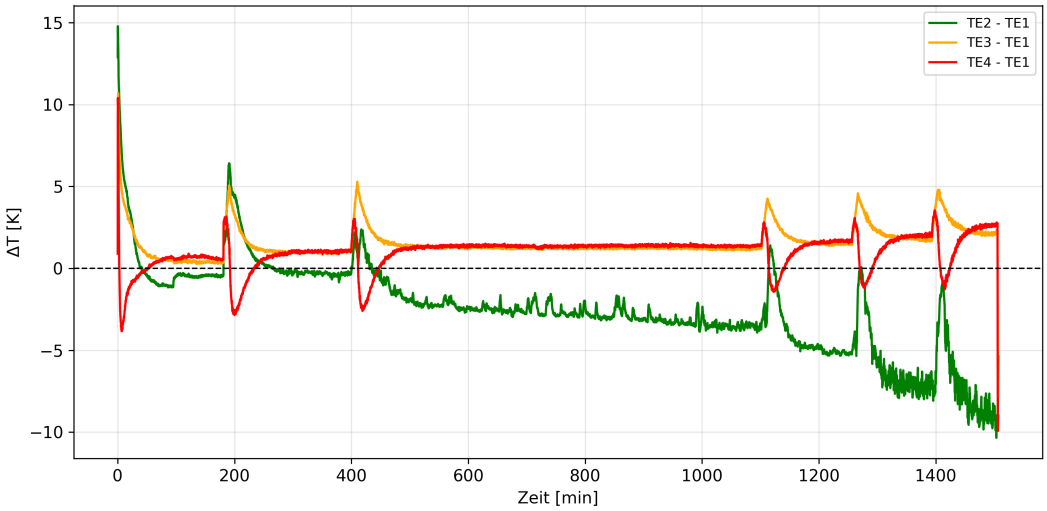


Abbildung B.47.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe E3. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

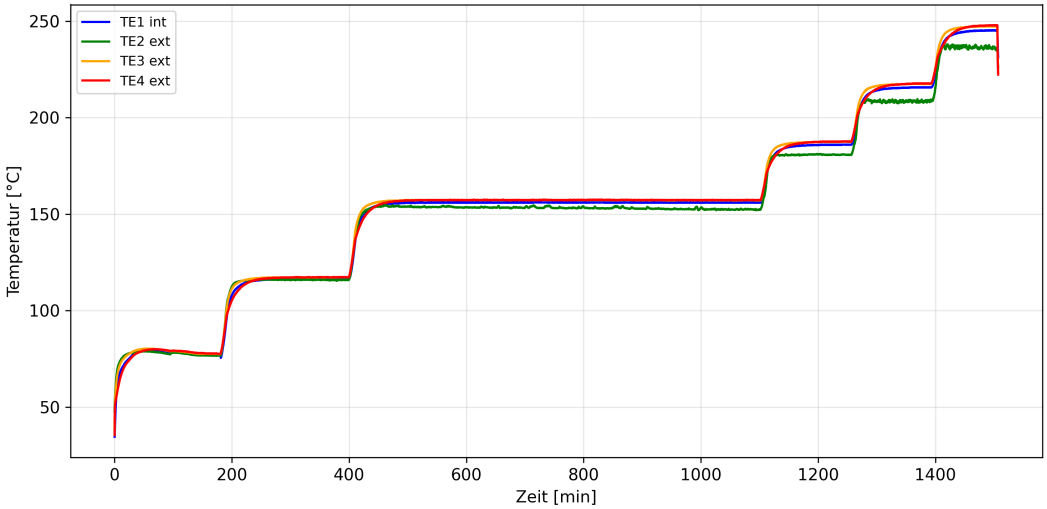


Abbildung B.48.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe E3

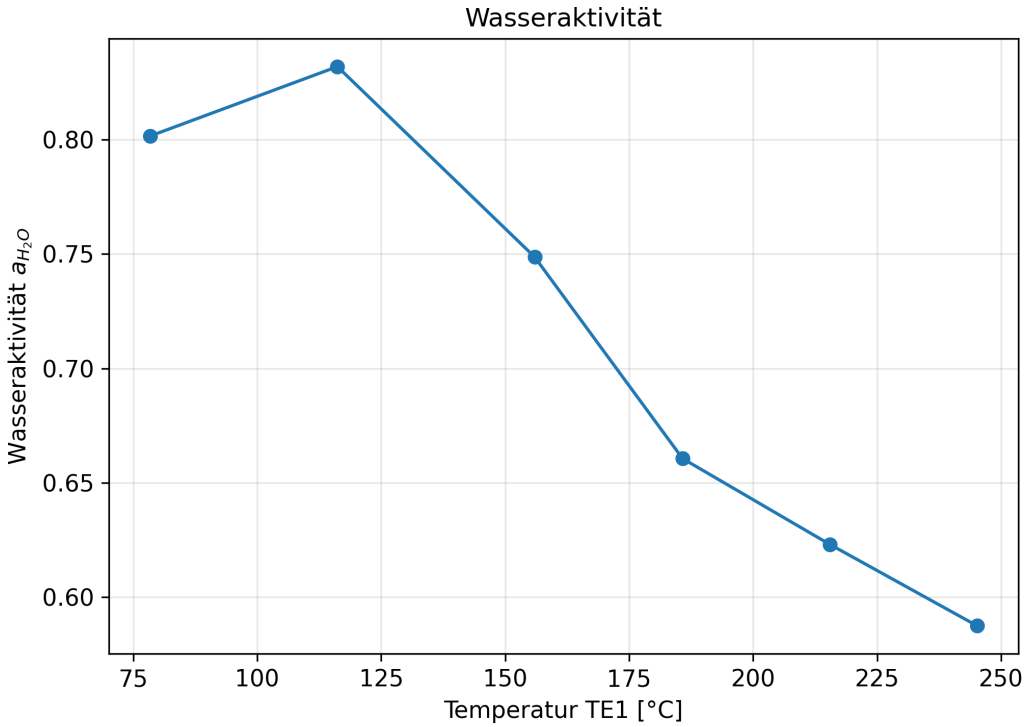


Abbildung B.49.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe E3 in Abhängigkeit von der Temperatur

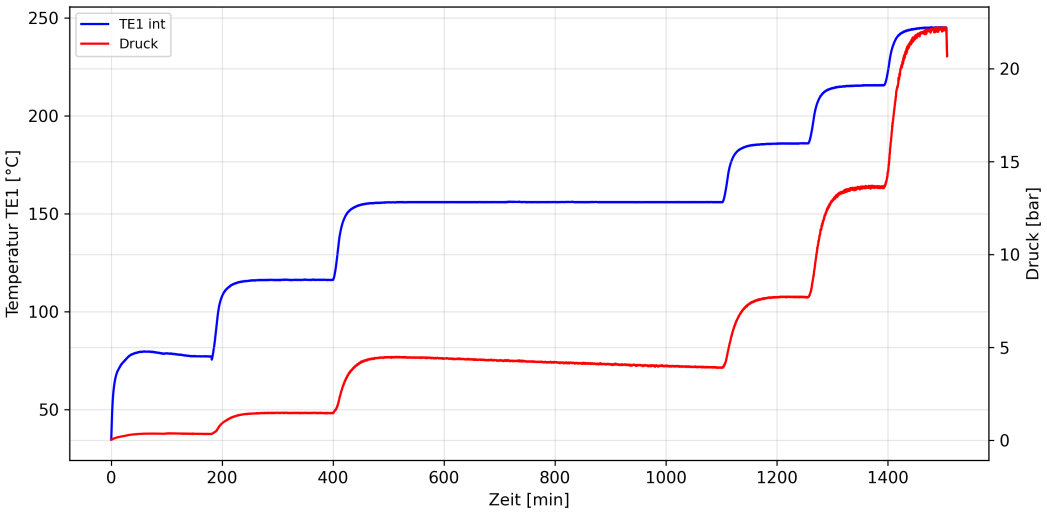


Abbildung B.50.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe E3

Probe E3'

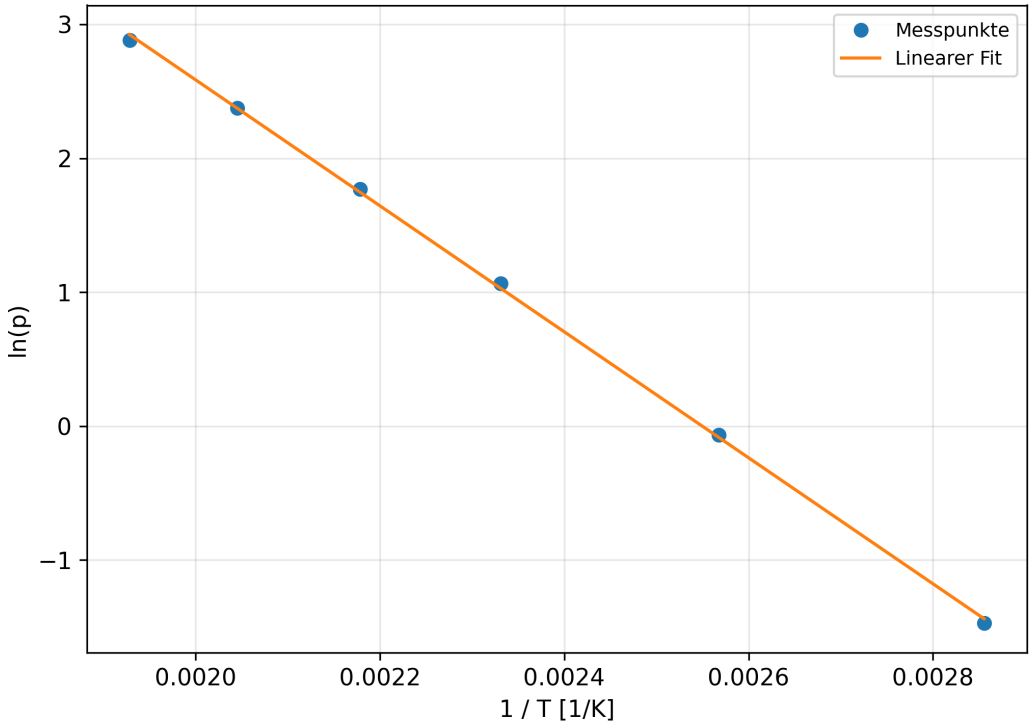


Abbildung B.51.: Clausius-Clapeyron-Darstellung der Plateau-Mittelwerte für Probe E3'. Dargestellt ist der linearisierte Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des gemessenen Dampfdrucks und der inversen absoluten Temperatur.

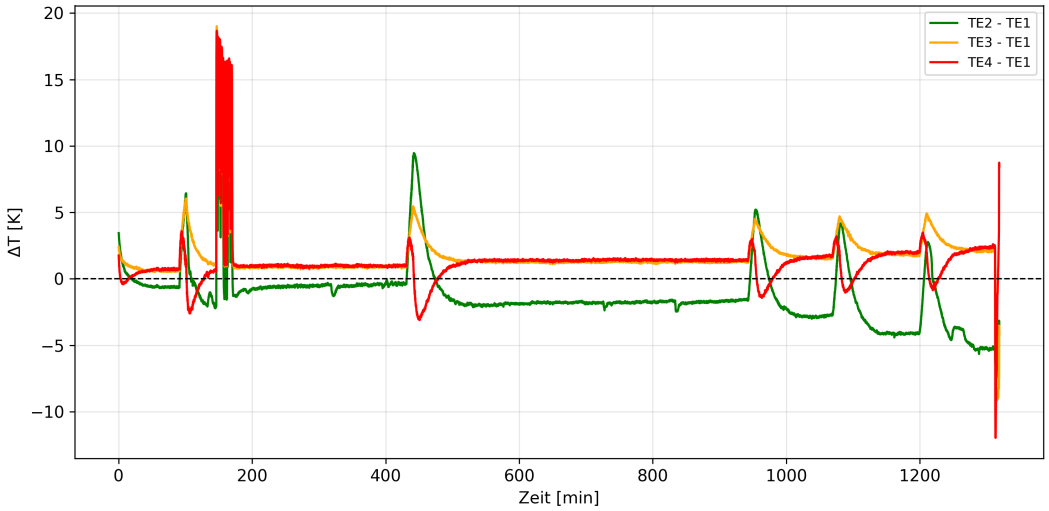


Abbildung B.52.: Temperaturdifferenzen zwischen den externen Thermoelementen und dem internen Thermoelement TE1 während der Messung von Probe E3'. Die Darstellung dient zur Beurteilung der thermischen Homogenität und möglicher Temperaturgradienten im Versuchsaufbau

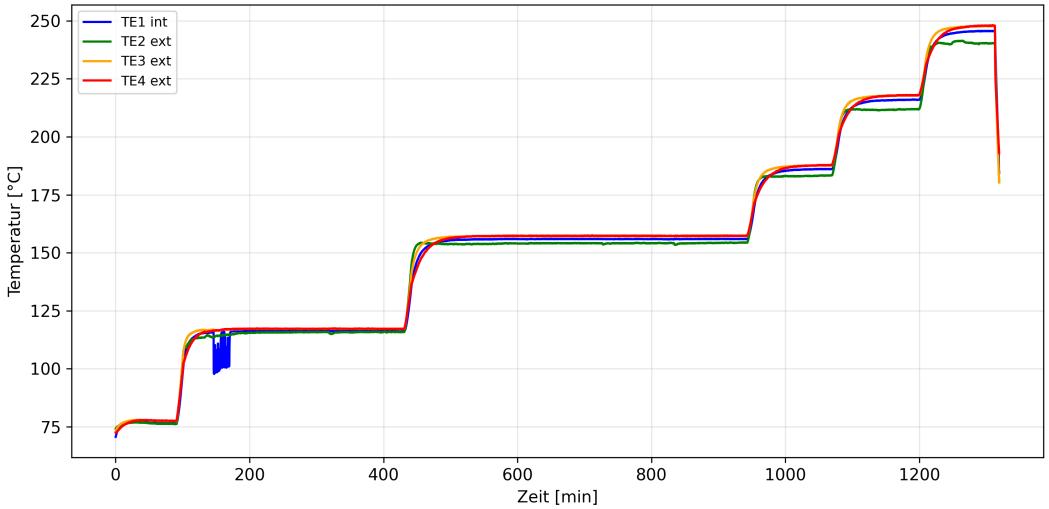


Abbildung B.53.: Zeitlicher Verlauf der mit den Thermoelementen TE1 bis TE4 erfassten Temperaturen während der Dampfdruckmessung von Probe E3'

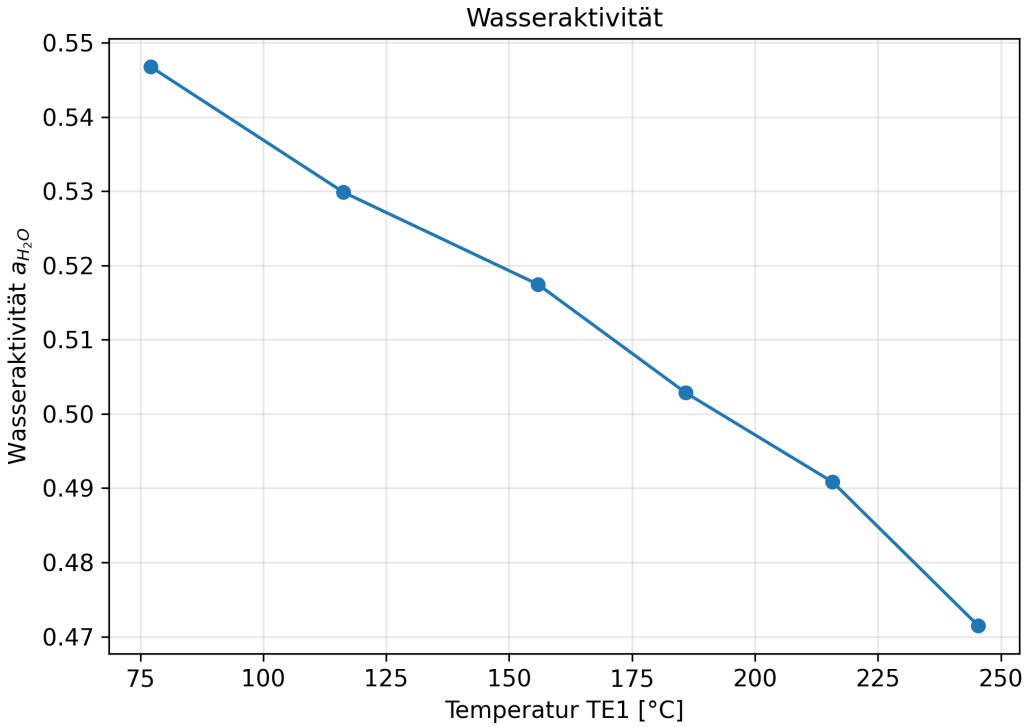


Abbildung B.54.: Aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechnete Wasseraktivität von Probe E3' in Abhängigkeit von der Temperatur

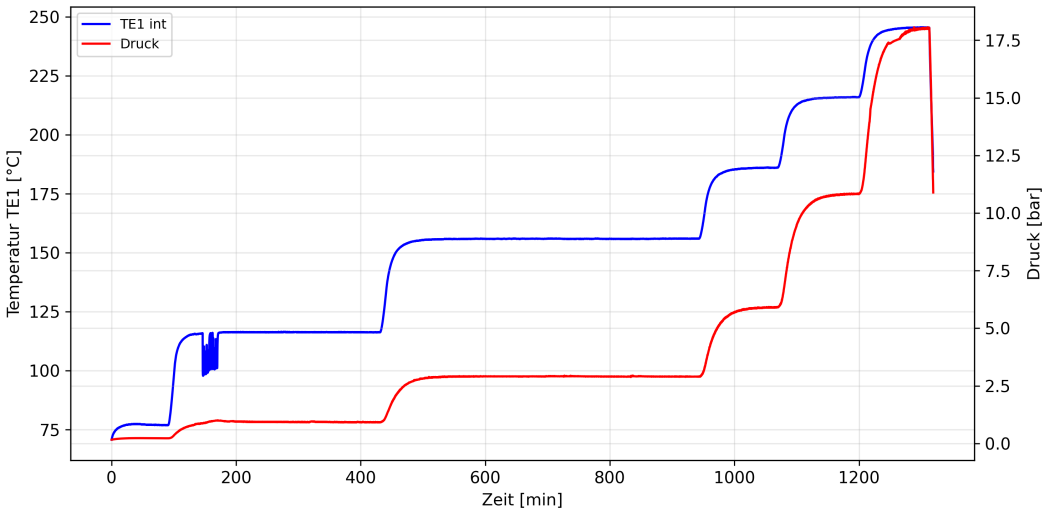


Abbildung B.55.: Zeitlicher Verlauf der internen Temperatur TE1 und des gemessenen Drucks während der Dampfdruckmessung von Probe E3'