



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21155 N

Herstellung von Nanomaterial-basierten Liquiden zur Optimierung der Solarthermie (HELIOS)

Laufzeit:

01.10.2020 – 30.09.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.
Forschungsabteilung Partikelprozesstechnik & Charakterisierung

Schlussbericht vom 01.03.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21155 N

Thema

Herstellung von Nanomaterial-basierten Liquiden zur Optimierung der Solarthermie (HELIOS)]

Berichtszeitraum

01.10.2020 bis 30.09.2023]

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA)]

Gefördert durch:

1 INHALT

1	Inhalt	1
2	Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen	2
3	Einleitung	2
3.1	Optische Eigenschaften von Nanofluiden	5
3.1.1	Rayleigh Näherung	5
3.1.2	Lambert Beer´sches Gesetz	6
3.1.3	Solargewichteter Absorptionsanteil	6
3.1.4	Photothermische Energieumwandlung	6
4	Beschreiben der erzielten Ergebnisse	7
4.1	Arbeitspaket 1 (AP1): Partikelherstellung & Charakterisierung	7
4.1.1	Carbon Black	7
4.1.2	Zementit (Fe ₃ C).....	9
4.2	Arbeitspaket 2 (AP2): Dispersionsherstellung und Arbeitspaket 3 (AP3): Partikelfunktionalisierung	12
4.2.1	Auswahl der Trägerflüssigkeit.....	13
4.2.2	Dispergierung mit Additiven	14
4.2.3	Verfahren zur Dispersionsherstellung.....	15
4.2.4	Zwischenfazit zur Herstellung der Nanofluidе	18
4.2.5	Untersuchungen zur Langzeitstabilität.....	18
4.2.6	Zwischenfazit zur Langzeitstabilität	24
4.3	Arbeitspaket 4 (AP4): Rohrleitungsexperimente	24
4.3.1	Laborexperimente	24
4.3.2	Carbon Black- und Zementit-Nanofluiden in einem realen DASC	32
4.3.3	Vergleich unterschiedlicher Röhrensysteme im Feldversuch	33
4.4	Arbeitspaket 5 (AP5): Numerische Strömungssimulationen	36
4.4.1	Numerische Methoden zur Simulation des Nanofluids	36
4.4.2	Numerische Modellierung in OpenFOAM®	38
4.4.3	Simulationsergebnisse.....	40
5	Tabellarische Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.....	45
6	Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals	49
7	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	49
8	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	49
8.1	Solarthermie.....	49

8.2	Nanotechnologie	51
9	Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	52
10	Literaturverzeichnis	53

2 GEGENÜBERSTELLUNG DER DURCHGEFÜHRTEN ARBEITEN UND DES ERGEBNISSES MIT DEN ZIELEN

Ziel des Vorhabens HELIOS war die Erforschung und Herstellung von Solar-Absorberfluiden auf Basis stabiler und prozessierbarer Dispersionen aus Zementit-Nanomaterialien. Die Aufgabe dabei ist die Verknüpfung der Herstellungsprozessparameter, der Überführung der Partikel in Dispersionen und deren Stabilität, sowie das Verhalten von Agglomeraten und Partikeln in der Trägerflüssigkeit während der Applikation. Letzteres wurde im Rahmen von HELIOS sowohl numerisch als auch experimentell untersucht. Als potentielle Materialien wurden kommerzieller Ruß (Carbon Black, CB) und superparamagnetische Eisenkohlenstoff (Fe₃C)-Nanopartikel aus der Gasphase ausgewählt [1]. Die Zielsetzung umfasste:

- Herstellung lichtabsorbierender Solarfluide aus hochspezifischen Nanomaterialien
- Überführung von Nanopartikel in Trägerflüssigkeiten
- Ermittlung des Einflusses von Partikelgehalt und Additiven auf Dispersionsstabilität
- Ermittlung des Einflusses der Dispergiervverfahren auf die Eigenschaften der Dispersion
- Bestimmung des spezifischen Energieeinsatzes für Partikeltransfer in Trägerflüssigkeit
- Kenntnisse über Absorptionseigenschaften der hergestellten Dispersion
- Kenntnisse über Wärme- und Strömungsprozesse im Röhrenfließsystem
- Kenntnisse über Partikeltransportprozesse im strömenden Trägerfluid

Dabei wurden im Rahmen des Projektes die Ziele in allen wesentlichen Punkten erreicht. Es wurden Gasphasensynthesen zur Nanomaterial Generierung und umfassende Experimente zur Dispersionsherstellung in Arbeitspaket 1, 2 und 3 durchgeführt. Auf diesen Ergebnissen wurde die Arbeit des Pakets 4 aufgebaut. In diesem wurde eine mit den gewonnenen Erkenntnissen hergestellten Dispersion in einem Röhrenfließsystem unter Sonneneinstrahlung gegen Vergleichssysteme erprobt.

3 EINLEITUNG

Die Verfügbarkeit von Energie ist eine zentrale Voraussetzung unserer industriell geprägten Wirtschaft und Gesellschaft. Dem stetig steigenden Verbrauch an Energie steht eine Abnahme der traditionellen Energieressourcen gegenüber. Erneuerbare Energien sind potenziell in der Lage diese Lücke zu schließen. Als größte natürliche Energiequelle liefert die Sonnenstrahlung ein Vielfaches des weltweiten Energiebedarfs [2]. Weltweit sind 90 % der

Anlagen zur Nutzung von Sonnenstrahlung solarthermische Anlagen [3]. Die Solarthermie ermöglicht die Nutzung der Solarenergie zum Heizen, Kühlen und zur Elektrizitätserzeugung, jedoch ist ihre Wirtschaftlichkeit abhängig von der Effizienz der Energiewandlung, d.h. dem Transfer der Solarstrahlung in thermische Energie.

Mit rund 57 % kommt dem Wärmemarkt als größter Endenergieverbauchssektor Deutschlands eine bedeutende Rolle zu, wovon etwa 47 % auf die Heizung und Warmwasserversorgung privater Haushalte entfallen [4]. Die Solarthermie ist eine der Technologien, die dazu in der Lage sind, einen signifikanten Beitrag zu einer klimaneutralen Energieversorgung zu leisten. Im internationalen Umfeld ist die solarthermische Nutzung insbesondere im Bereich Prozesswärme aus solarthermischen Kraftwerken von Interesse. In gemäßigten Klimaten wie in Deutschland aber wegen fehlender direkter Sonneneinstrahlung nicht für den kommerziellen Betrieb solarthermischer Kraftwerke geeignet [5].

Solarthermische Anlagen ermöglichen die Nutzung der Solarenergie zum Heizen, Kühlen und zur Elektrizitätserzeugung, jedoch ist ihre Wirtschaftlichkeit abhängig von der Effizienz der Energiewandlung, d.h. dem Transfer der Solarstrahlung in thermische Energie. In herkömmlichen Solarthermieanlagen wird üblicherweise ein mit einem Wärmeträgerfluid gefülltes Röhrensystem eingesetzt, dessen äußere Oberfläche mit schwarzem absorbierendem Material beschichtet ist. Die Konversion der Lichtenergie in thermische Energie erfolgt hierbei an der Rohroberfläche mit der nachfolgenden Übertragung in die Flüssigkeit. Diese Energie wird dann von den Wärmetauschern oder Wärmespeichern des Kollektors übertragen, indem die Arbeitsflüssigkeit in der Struktur des Kollektors zirkuliert. Aufgrund der Wärmeabsorption an der Oberfläche und der indirekten Wärmeübertragung an das zirkulierende Medium, ist die Umwandlung von Sonnenlicht in thermische Energie mit einer Reihe von Wärmeverlusten behaftet, so-dass die mögliche Höchstgrenze des Wirkungsgrads von etwa 60 – 75 % noch nicht ausgeschöpft ist [6] [7]. Eine Weiterentwicklung dieser Systeme kann jedoch im Bereich der Nanotechnologie erzielt werden.

Gegenstand des Vorhabens „HELIOS“ ist die Herstellung innovativer Solar-Absorberfluide mit optimierter Absorption für Solarstrahlung, zur Effizienzsteigerung von solarthermieanlagen. Auf dieser Grundlage wird ein Technologiewechsel angestrebt. In den sogenannten Direktabsorptions-Solar-Kollektoren (engl. direct absorption solar collector DASC) wird die Lichtenergie unmittelbar im Absorberfluid in thermische Energie umgewandelt und die schwarze Oberfläche des Kollektors durch ein für das Sonnenlicht transparentes Medium ersetzt.

Im Rahmen des Vorhabens HELIOS wurden innovative Solar-Absorberfluide, auf Basis stabiler und prozessierbarer Dispersionen aus Nanomaterialien mit optimierter Absorption für Solarstrahlung, zur Effizienzsteigerung von Solarthermieanlagen hergestellt. Auf dieser Basis wird ein Technologiewechsel (Abbildung 3-1B) angestrebt: Die Lichtenergie wird unmittelbar im Solar-Absorberfluid in Wärme umgewandelt, dessen Absorptionseigenschaften durch die Partikeldichte exakt auf die Geometrie des Absorbers eingestellt werden können. Die äußere Schicht wird durch ein IR-transparentes Medium ersetzt.

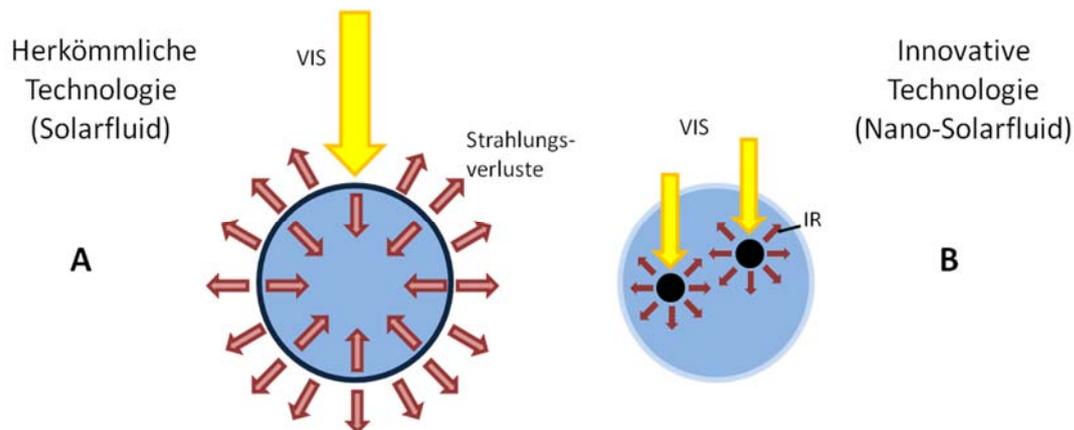


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung von Solarkollektoren. Die Sonnenstrahlung ist durch gelbe Pfeile markiert, die aus der Absorption resultierende Wärmeflüsse durch rote Pfeile. (A) Während beim Einsatz herkömmlicher Solar-Wärmeträgerfluiden die Lichtabsorption an der Rohroberfläche stattfindet, ermöglicht der Einsatz von Nanomaterial-basierten Solar-Absorberfluiden (B) die Energieumwandlung im Fluid. Somit werden Verluste an die Umgebung (siehe A) stark reduziert und der Prozess beschleunigt, da keine Wand-Wärmeübertragung erforderlich ist

Der Absorberbehälter (Platte oder Rohr), sowie das Absorbermedium sind zwei Schlüsselemente, die konventionelle Oberflächenkollektoren von DASC unterscheiden. Im DASC wird die Strahlung im Volumen der Flüssigkeit absorbiert und nicht an der Oberfläche des Kollektors. Folglich muss die Absorberoberfläche für die Sonnenstrahlung transparent sein [8]. Nanofluidе werden durch die direkte volumetrische Absorption der Sonnenstrahlung erwärmt und die langwellige Eigenemission wird durch eine selektive transparente Rohrwand reduziert. Im Gegensatz dazu erfolgt die Konversion von Lichtenergie in thermische Energie in einem herkömmlichen Sonnenkollektor an der dunklen, selektiven Absorberoberfläche. Die hohe Absorption entsteht im kurzwelligen Bereich somit durch die Rohroberfläche, die gleichzeitig eine geringe Emission im langwelligen Bereich der Sonnenstrahlung hat. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3-1 ein konventioneller Solarkollektor im Vergleich zu einem Nanofluid basierten DASC illustriert. Die direkte Absorption in einem DASC ermöglicht minimale Konvektionsverluste, einen geringeren Wärmewiderstand und einen höheren Wirkungsgrad im Vergleich zu traditionellen Solarkollektoren. In Abbildung 3-2 (a) zeigt ein repräsentativen Nanofluidkolektor mit allen auftretenden Strahlungs- und Wärmeübertragungsverlusten. Abbildung 3-2 (b) ist ein typisches Design eines beispielhaften direkten solarthermischen Absorptionskollektors mit einem Nanofluid als Absorberflüssigkeit. Dabei befindet sich das Nanofluid in einem geschlossenen Kreislauf, in dem die Wärme über einen Wärmetauscher an einen separaten Frischwasserkreislauf übertragen wird.

Die direkte Absorption in einem DASC ermöglicht minimale Konvektionsverluste, einen geringeren Wärmewiderstand und einen höheren Wirkungsgrad im Vergleich zu traditionellen Solarkollektoren. In Abbildung 3-2 (a) zeigt ein repräsentativen Nanofluidkolektor mit allen auftretenden Strahlungs- und Wärmeübertragungsverlusten. Abbildung 3-2 (b) ist ein typisches Design eines beispielhaften direkten solarthermischen Absorptionskollektors mit einem Nanofluid als Absorberflüssigkeit. Dabei befindet sich das Nanofluid in einem geschlossenen Kreislauf, in dem die Wärme über einen Wärmetauscher an einen separaten Frischwasserkreislauf übertragen wird.

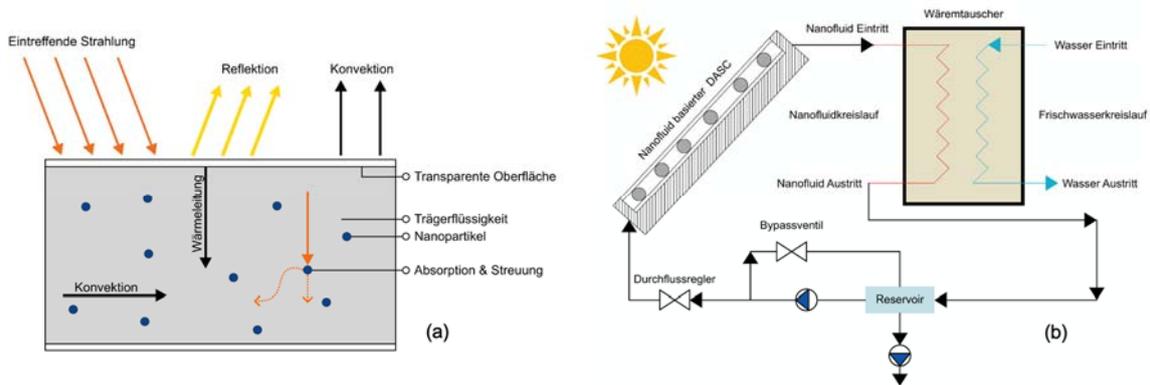


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung eines DASC: (a) repräsentativer Kollektor mit Strahlungsquellen und Wärmeübertragungsvorgängen; (b) vereinfachtes geschlossenes System, das Wärme vom Nanofluid-Kreislauf auf den Wasserkreislauf überträgt (eigene Darstellung in Anlehnung an [9] [10])

3.1 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON NANOFLUIDEN

Optische Eigenschaften wie Absorption, Streuung und Transmission haben erhebliche Auswirkungen auf die Wärmeabsorption von Nanofluiden. Diese Eigenschaften stehen in engem Zusammenhang mit der Form und Größe der Partikel, dem Volumenanteil und der Weglänge der Strahlung. Das Sonnenlicht im erdnahen Raum setzt sich (bezogen auf die Gesamtenergie) aus etwa 53 % Infrarotlicht, 44 % sichtbarem Licht und 3 % ultraviolettem Licht zusammen [11]. Das Hauptziel besteht darin, die solare Absorptionseffizienz durch adäquate Nutzung der thermischen Energie mit einem breiten Wellenlängenbereich zu erhöhen. Dies kann durch Abstimmung der optischen Eigenschaften erreicht werden, um die Energie sowohl im infraroten als auch im sichtbaren Bereich und im UV zu absorbieren. Eine repräsentative Arbeit von Saidur et al. [12] untersuchte die Auswirkungen der Verwendung von einem Aluminium/Wasser-Nanofluid als Arbeitsmedium in einem DASC. Wasser wurde dabei aufgrund seiner hervorragenden Absorptionsfähigkeit bei längeren Wellenlängen von etwa 2600 nm als Basisflüssigkeit gewählt. Ein weiterer Vorteil von Wasser ist die hohe Transparenz für sichtbares Licht. Aluminium-Nanopartikel zeigen eine hohe Absorption für kürzere Wellenlängen mit einem Absorptionsmaximum bei 300 nm. Daher könnten Aluminium/Wasser-Nanofluiden dazu verwendet werden, die Absorptionsfähigkeit von Licht sowohl bei langen als auch bei kurzen Wellenlängen zu verbessern.

Es existieren unterschiedliche Theorien, um die Menge der absorbierten und gestreuten Strahlungsenergie in Bezug auf die Partikeleigenschaften grundlegend zu bestimmen. Die Rayleigh-Theorie [13] beschreibt die elastische Streuung elektromagnetischer Wellen an Teilchen, deren Durchmesser klein ist im Vergleich zur Wellenlänge. Mie [14] beschreibt die Streuung elektromagnetischer Strahlung an sphärischen Objekten, deren Durchmesser in etwa der Wellenlänge entsprechen. Eine messtechnische Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser Arbeit mit Hilfe des Lambert Beer'sche Gesetz von Pierre Bourguer [15] durchgeführt.

3.1.1 Rayleigh Näherung

Für die Erwärmung der Materialien können die Gleichungen nach Mie in verkürzter Form als Rayleigh-Näherung [16] für den Absorptionsgrad der Q verwendet werden, da die Primärpartikelgröße kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge ist (Gl. 3-1).

$$Q = \frac{4\pi d}{\lambda} \operatorname{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right] \quad \text{Gl. 3-1}$$

Wobei $m = (n - ik)$ den komplexen Brechungsindex des Partikelmaterials, mit dem Realteil n und dem imaginären Anteil k bezeichnet, d der Partikeldurchmesser und λ die Wellenlänge der eintreffenden Strahlung, so dass nach Gl. 3-2 gilt [17]:

$$\operatorname{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right] = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Eingesetzt ergibt sich nach Gl. 3-3:

$$Q = \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden Kohlenstoff basierte Materialien und Eisenkohlenstoffe verwendet. Zur theoretischen Abschätzung welches der Materialsysteme einen höheren Absorptionsgrad besitzt, werden die komplexen Brechungsindizes bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ für Kohlenstoff/Ruß sowie näherungsweise der Wert für Eisen statt Eisenkohlenstoff genutzt, wobei $m_{\text{Kohlenstoff}} = 1,57 - 0,58i$ und $m_{\text{Eisen}} = 2,59 - 2,77i$ ist [18].

3.1.2 Lambert Beer'sches Gesetz

Die Extinktion E_λ beschreibt die Abschwächung der Intensität einer Strahlung in Bezug zu deren Anfangsintensität bei dem Durchgang der Materie mit einer absorbierenden Substanz. Sie ist abhängig von der Konzentration c der absorbierenden Substanz und der Schichtdicke x berechnet (Gl. 3-4).

$$E_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = k \cdot c \cdot x \quad \text{Gl. 3-4}$$

Dabei ist die I_T die transmittierte Strahlung, I_0 die eintreffende Strahlung und k der Extinktionskoeffizient. Die Extinktion wird hier mit der Absorption gleichgestellt, sodass die Streuung des Materials vernachlässigt wird. Die Bestimmung der Extinktion erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe eines UV-Vis-Spektromete.

3.1.3 Solargewichteter Absorptionsanteil

Der solargewichtete Absorptionsanteil $F(x)$ wurde erstmals von Drotning [19] eingeführt und hat eine essentielle Bedeutung bei der Bestimmung einer optimalen Partikelbeladung im Fluid. Dieser gibt den Anteil der Sonnenenergie an, der von einem Flüssigkeitsvolumen der Nanofluidprobe absorbiert und wird nach Gl. 3-5 beschrieben. Als Referenzspektrum wird für die Berechnung das AM 1,5-Standardpektrum verwendet [20]. Eine vollständige Absorption der Solarstrahlung ist gegeben, wenn sonnengewichtete Absorptionskurve mit dem Referenzspektrum übereinstimmt [21].

$$F(x) = \frac{\int_0^\lambda I(\lambda)(1 - e^{-x \cdot k(\lambda)}) d\lambda}{\int_0^\lambda I(\lambda) d\lambda} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Dabei ist $I(\lambda)$ die Bestrahlungsstärke der Sonne bei einer definierten Wellenlänge für das Referenzspektrum AM 1,5, x die Flüssigkeitstiefe der Nanofluidprobe und k der Extinktionskoeffizient.

3.1.4 Photothermische Energieumwandlung

Zur Untersuchung der photothermischen Energieumwandlung von Absorberflüssigkeiten kann die photothermische Energieumwandlungseffizienz berechnet werden. Der Wirkungsgrad einer Arbeitsflüssigkeit lässt sich nach Gl. 3-6 berechnen [22]:

$$\eta = \frac{(c_{TF} \cdot m_{TF} + c_{NP} \cdot m_{NP})}{I \cdot A \cdot \Delta T} \approx \frac{(c_{TF} \cdot m_{TF})}{I \cdot A} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \text{Gl. 3-6}$$

Dabei sind $c_{TF}, m_{TF}, c_{NP}, m_{NP}$ die spezifische Wärmekapazität und die Masse der Trägerflüssigkeit und der Nanopartikel; I und A ist die Bestrahlungstärke der Lichtquelle und der Fläche, die der Lichtquelle ausgesetzt ist; ΔT die Temperaturänderung und Δt die Bestrahlungsdauer der Lichtquelle. Vereinfacht kann hier c_{NP} und m_{NP} vernachlässigt werden, da der Anteil am gesamten Nanofluid minimal ist.

4 BESCHREIBEN DER ERZIELTEN ERGEBNISSE

Im Rahmen von Vorversuchen wurden Dispersionen mit Carbon Black und Zementit(Fe₃C)-Nanopartikeln hergestellt. Diese wurden auf ihre Stabilität untersucht und mit dem Dispergiermittel DisperByk18 weiter stabilisiert. Es ist nicht gelungen, eine stabile Dispersion mit Zementit herzustellen. Eine zufriedenstellende Dispersionszusammensetzung wurde mit Carbon Black ermittelt. Die Dispersion wurde mit einem RX7s-Quecksilber-Metallhalogenidstrahler 250 W (Osram GmbH) auf ihre photothermische Energieumwandlung getestet. Dabei wurde eine optimale Carbon-Black-Konzentration von 0,07 Gew.-% ermittelt.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden Folgeversuche mit einem Versuchsaufbau unter Tageslicht durchgeführt. Der Aufbau soll die Bedingungen einer handelsüblichen Solarthermieanlage annähern.

4.1 ARBEITSPAKET 1 (AP1): PARTIKELHERSTELLUNG & CHARAKTERISIERUNG

4.1.1 Carbon Black

Carbon Black ist ein kommerziell erhältliches und weit verbreitetes Nanomaterial. Die Herstellung entfiel somit. Carbon Black (Industrieruß) wird unter kontrollierten Bedingungen hergestellt und hat physikalisch und chemisch definierte Eigenschaften. Dies unterscheidet ihn von Kamin- oder Dieselruß, der ein ungenau definiertes Nebenprodukt der Verbrennung von Kohle oder Kohlenwasserstoffen ist. Es besteht zu 96 % aus Kohlenstoff und enthält geringe Mengen an Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Das Herstellungsverfahren basiert auf der kontrollierten Zersetzung von gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen. Dies kann sowohl in geschlossenen als auch in offenen Systemen entweder durch Sauerstoffzufuhr (thermisch-oxidatives Spalten) oder durch Sauerstoffausschluss (thermisches Spalten) erfolgen. Der Prozess ist endotherm, so dass ein Energieeintrag für die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erforderlich ist. Mit rund 95 % der weltweiten Produktion ist der Furnace-Process das wichtigste Verfahren [23]. Bei dem hier vorliegenden Material handelt es sich um das kommerziell erworbene SUPER C65 der Firma C-ENERGY, das auch als Leitfähiges Additiv in Lithium-Ionen Batterien eingesetzt wird. Angaben zum genauen Herstellungsverfahren des Produktes sind herstellerseitig nicht veröffentlicht.

Die Untersuchung der Proben mittels REM dient der Ermittlung der Materialmorphologie. In Abbildung 4-1 sind zwei charakteristische REM-Aufnahme des CB dargestellt und verdeutlichen das Aussehen der Strukturen der Agglomerate. Die Bilder wurden mit Elektronenmikroskop TESCAN CLARA bei einer Beschleunigungsspannung von 5 keV im Hochvakuum aufgenommen.

Aufnahme (a) stellt eine Übersichtsaufnahme dar, in der die Partikel in großen verzweigten Agglomeraten im Mikrometer-Bereich vorliegen. Eine höhere Auflösung in (b) zeigt die perlenartige Kettenbildung der Primärpartikel. Eine derartige Erscheinungsform ist typisch für die Struktur des Materials, da die einzelnen Partikel über Van-den-Waals zusammengehalten werden [23].

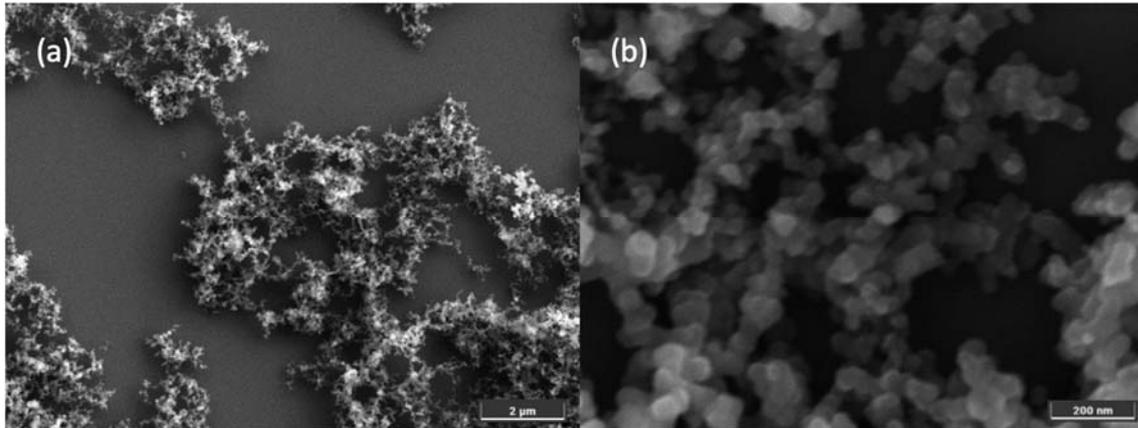


Abbildung 4-1: Verschiedene REM-Aufnahmen einer CB-Probe bei einer Beschleunigungsspannung von 5 keV zur Darstellung der Agglomeration

In Abbildung 4-2 sind zwei charakteristische TEM-Proben dargestellt, die mit dem Gerät JEOL JEM-2200FS aufgenommen wurden. Die TEM-Aufnahmen dienen der genaueren Charakterisierung von Primärpartikel. Aufnahme (a) verdeutlicht die kettenartige aneinander Lagerung der Primärpartikel. Darüber hinaus treten Anhäufungen von Agglomeraten auf, auch „Cluster“ genannt (i). Aufnahme (b) veranschaulicht die eher sphärische Form der Primärpartikel. Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PGV) anhand dieser Aufnahmen ist nur unzureichend möglich, da die Korngrenzen der einzelnen Primärpartikel nicht eindeutig identifizierbar sind, wobei die Bilder eine enge Größenverteilung sphärischer Partikel nahelegen. Die Berechnung der Primärpartikelgröße wurde somit mit Hilfe einer BET-Messung vorgenommen.

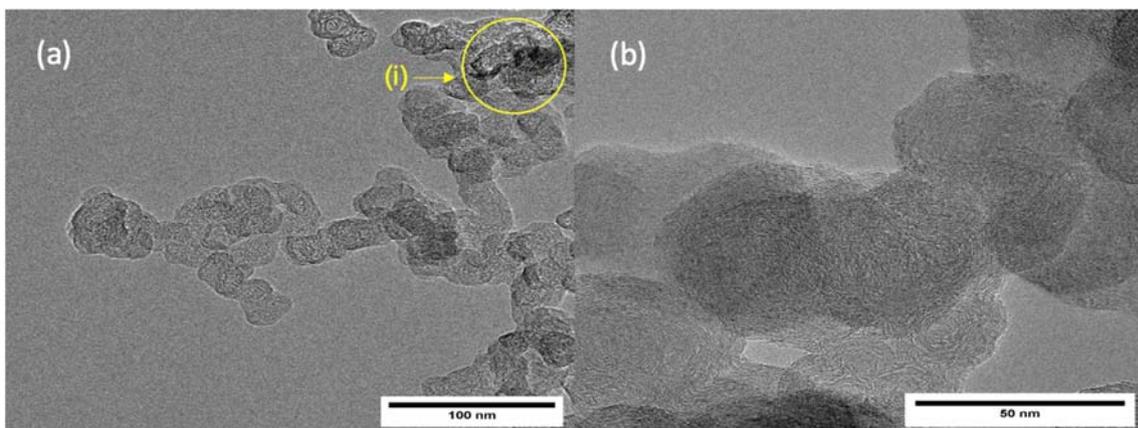


Abbildung 4-2: TEM-Aufnahmen einer CB-Probe zur Verbildlichung der Primärpartikelstruktur- und Größe (von ICAN-Institut erstellt)

Die spezifische Oberfläche des Materials wurde mit Hilfe des Oberflächen- und Porenanalysegerät NOVA 2200E BET der Firma Quantachrome bestimmt. Aus der resultierenden Druckänderung während der Stickstoffanlagerung infolge der Absorption und

Desorption kann die Menge des adsorbierten Stickstoffs v_m und folglich die spezifische Oberfläche der Partikel nach Gl 4-1 bestimmt werden.

$$SSA = \frac{v_m \cdot N_A \cdot a_n}{m} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Dabei ist N_A die Avogadro Konstante und a_n die Kenntnis über den Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls (0,143 nm²) und m die zuvor bestimmte Masse des Pulvers. Unter der vereinfachten Annahme, dass alle Partikel sphärisch, gleich groß und getrennt voneinander vorliegen, kann mit Hilfe des SSA ein Äquivalenzdurchmesser d ermittelt werden (Gl 4-2).

$$d = \frac{6000}{\rho \cdot SSA} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Zur Berechnung ist muss damit nur die Dichte ρ des Materials bekannt sein.

Die SSA wurde nach Gleichung 4-1 berechnet und beträgt $SSA = 59$ [m²/g]. Vereinfacht ergibt sich mit der Dichte $\rho = 1,81$ [g/cm³] [23] nach Gleichung 4.2 ein Primärpartikeldurchmesser $d = 56,18$ nm. Ein grober Vergleich mit den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4-2) zeigt, dass dieser Wert realitätsnah ist.

4.1.2 Zementit (Fe₃C)

Zementit ist eine interstitielle Verbindung aus Eisen (Fe) und Kohlenstoff (C) mit der Zusammensetzung Fe₃C. Interstitielle Verbindungen, oder auch Einlagerungsmischkristalle, sind chemische und kristalline Verbindungen aus mindestens zwei Elementen, in der Regel aus einem Metall und einem Nichtmetall. Für die Synthese wurde Eisenpentacarbonyl (Fe(CO)₅) und Ethen (C₂H₄) in ein Reaktorsystem in der Gasphase eingedüst. Fe(CO)₅ zerfällt bei Temperaturen oberhalb von ca. 100 °C in Fe und CO (Kohlenstoffmonoxid). Aufgrund der Übersättigung der Fe-Atome kommt es zur Bildung von Eisenpartikeln. Diese liegen aufgrund der hohen Umgebungstemperaturen in der sogenannten kubisch raumzentrierten Gitterkonfiguration, welche im Vergleich zur kubisch flächenzentrierten Struktur größere Volumen Zwischengitterplätze besitzt. Das C₂H₄ wird katalytisch auf der Eisenoberfläche der Partikel zersetzt, sodass freier Kohlenstoff, welcher in Zwischengitterplätze diffundiert, entsteht. Das dadurch gebildete Fe₃C liegt in orthorombischer Struktur vor.

Im Rahmen des Herstellungsprozesses wurden geeignete Parameter zur Herstellung der interstiellen Verbindung ermittelt, indem die Phasenzusammensetzung des resultierenden Materials mittels Röntgenbeugung ermittelt wurde. Als wichtigster Ausgangspunkt diente dazu das Phasendiagramm für Eisen-Kohlenstoff [24]. Wichtigste Parameter waren dabei die Temperatur und die ausreichende Bereitstellung des Kohlenwasserstoffes. Das vorliegende Material wurde im Labormaßstab mit Hilfe eines Heißwandreaktors bei 800 °C hergestellt, da in diesem Temperaturbereich sowohl die Bildung von Zementit möglich ist als auch das Eisen katalytisch Kohlenstoff auf der Eisenpartikeloberfläche generiert und die C-Diffusion ins Gitter möglich ist. Ziel war die Produktion möglichst phasenreiner Materialien. Zementit ist eine interstitielle Verbindung aus Eisen (Fe) und Kohlenstoff (C) mit der Zusammensetzung Fe₃C. Interstitielle Verbindungen, oder auch Einlagerungsmischkristalle, sind chemische und kristalline Verbindungen aus mindestens zwei Elementen, in der Regel aus einem Metall und

einem Nichtmetall. Das vorliegende Material wurde im Labormaßstab mit Hilfe eines Heißwandreaktors bei ca. 800 °C hergestellt. Für die Synthese wurde Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) und Ethen (C_2H_4) in ein Reaktorsystem in der Gasphase eingedüst. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zerfällt bei Temperaturen oberhalb von ca. 100 °C in Fe und CO (Kohlenstoffmonoxid). Aufgrund der Übersättigung der Fe-Atome kommt es zur Bildung von Eisenpartikeln. Diese liegen aufgrund der hohen Umgebungstemperaturen in der sogenannten kubisch raumzentrierten Gitterkonfiguration, welche im Vergleich zur kubisch flächenzentrierten Struktur größere Volumen Zwischengitterplätze besitzt. Das C_2H_4 wird katalytisch auf der Eisenoberfläche der Partikel zersetzt, so dass freier Kohlenstoff, welche in Zwischengitterplätze diffundiert, entsteht. Das dadurch gebildete Fe_3C liegt in orthorombischer Struktur vor. Für die Bildung von Fe_3C sind dementsprechend Temperaturen oberhalb von 600 °C notwendig.

In Abbildung 4-3 sind zwei repräsentative REM-Aufnahmen einer Fe_3C -Probe dargestellt. Bild (a) zeigt offensichtlich eine Übersichtsaufnahme und belegt, dass die Partikel stark agglomeriert sind. Die Agglomeration äußert sich in ungeordneten Kettenanordnungen, die durch Aufnahme (b) detaillierter illustriert werden. Zudem sind größere sphärische Strukturen zu erkennen (i). Dies könnte ein Indiz für Verunreinigungen des Materials sein.

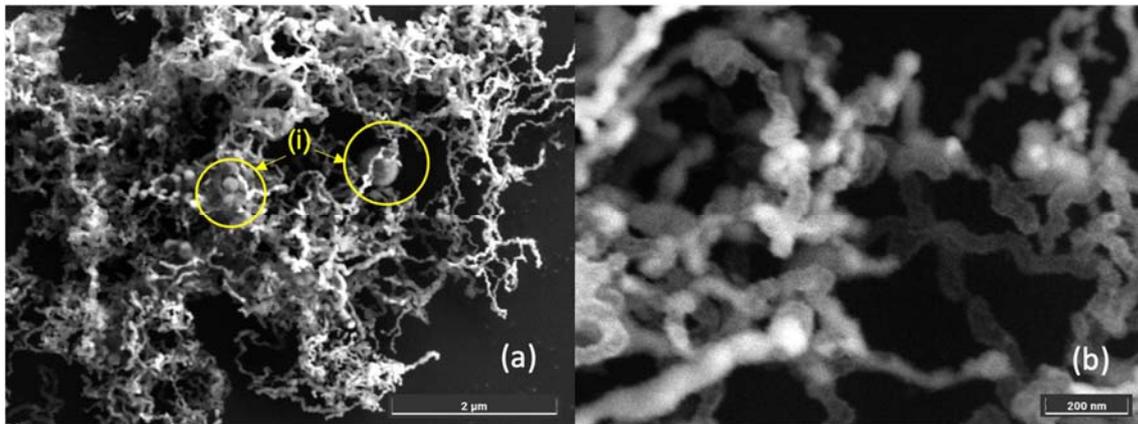


Abbildung 4-3: Verschiedene REM-Aufnahmen einer Fe_3C -Probe bei einer Beschleunigungsspannung von 5 keV

Abbildung 4-4 zeigt die TEM-Bilder der Proben. Die Primärpartikel sind durch Sinterhalse miteinander verbunden und bilden lange Ketten und Cluster (i). Die Oberflächenstruktur ist nicht einheitlich, jedoch zeigen ein Großteil der Partikel eine elliptische Form mit hohem Aspektverhältnis (b). Eine genaue Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PGV) ist anhand dieser Aufnahmen nicht möglich, da die Korngrenzen nicht eindeutig identifizierbar sind und ineinander verschwimmen (a). Augenscheinlich ist jedoch eine breite PGV zu erkennen

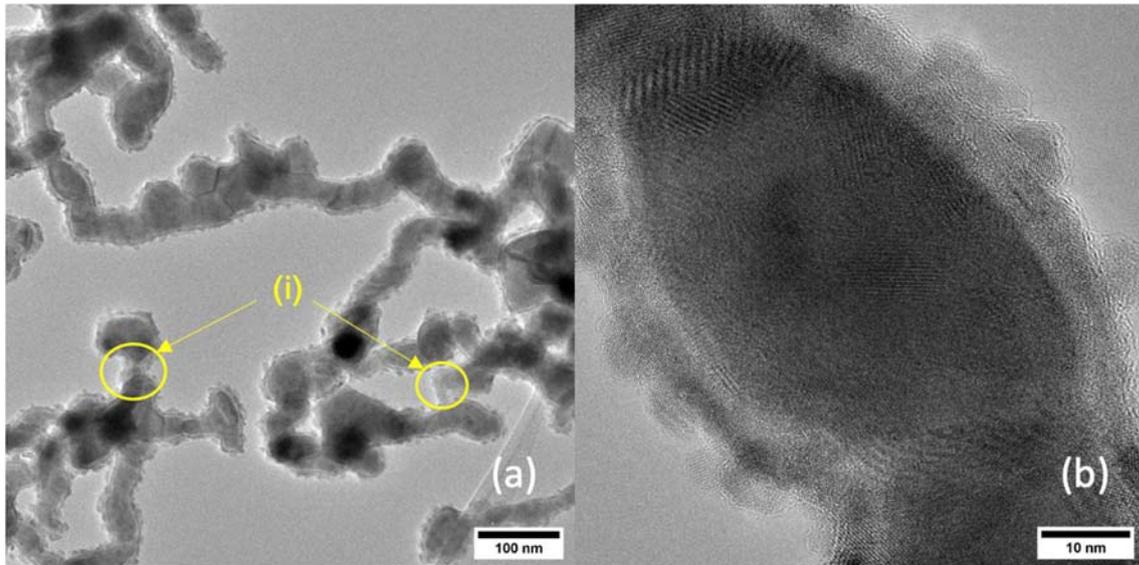


Abbildung 4-4: TEM-Aufnahmen einer Fe_3C -Probe zur Veranschaulichung der Primärpartikelgröße und Struktur (von ICAN-Institut erstellt)

Die Auswertung der spezifischen Oberfläche mittels BET ergab einen Wert von $\text{SSA} = 17,43 \text{ [m}^2/\text{g]}$. Bei einer Dichte $\rho = 7,68 \text{ [g/cm}^3]$ [25] beträgt somit der Durchmesser der Primärpartikel $d = 44,82 \text{ nm}$. Die Ergebnisse der BET-Messung sind jedoch als unterrepräsentativ anzunehmen, da die Partikel in langen Ketten angeordnet und nicht in sphärischer Form getrennt voneinander vorliegen. Ein Blick auf die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-4 lässt vermuten, dass die durchschnittliche Primärpartikelgröße größer ist.

Die vorliegenden Fe_3C -Nanomaterial wurden experimentell im Labormaßstab hergestellt und mussten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. Eine XRD-Analyse wurde zur genauen Bestimmung der Partikeleigenschaften durchgeführt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt hierbei $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$. Abbildung 4-5 zeigt das Beugungsbild der Partikelprobe, bei welcher der höchste Fe_3C -Gehalt während der Synthese erreicht werden konnte. Die Peaks des Beugungsbildes waren Literaturwerten zuzuordnen und zeigten, dass der Fe_3C Anteil des Materials bei 69,21 % liegt. Der verbleibende Anteil setzt sich aus 4,7 % Fe, 5,97 % Magnetit (Fe_3O_4) und Eisen(III)-Oxid (Fe_2O_3) 20,13 % zusammen.

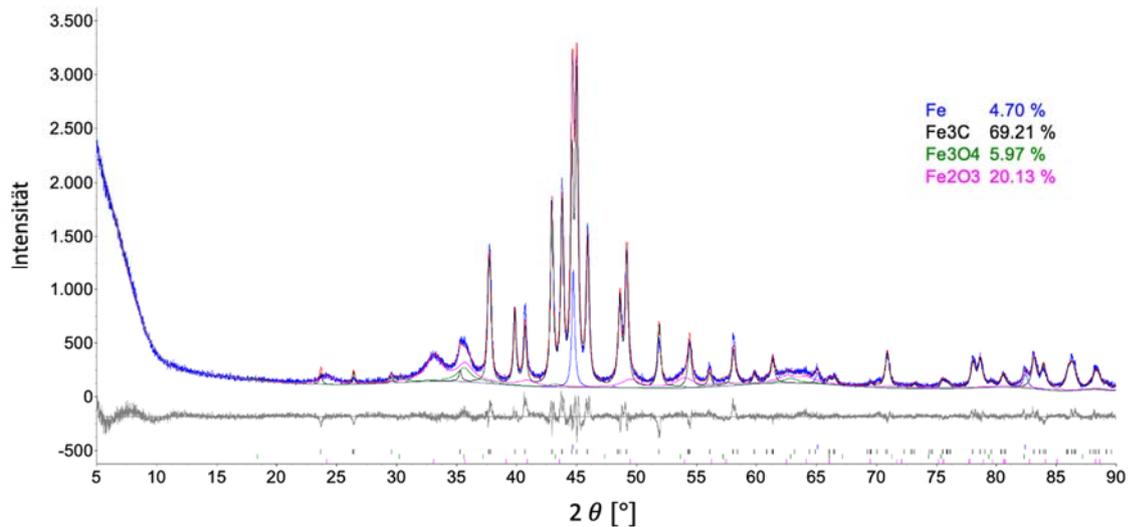


Abbildung 4-5: Röntgenbeugungsdiagramm einer Fe₃C-Probe zur Darstellung (von AG-Epple, Uni Duisburg-Essen) erstellt

Für die weiteren Untersuchungen wurde eine Probe CB sowie die hier dargestellte nanopartikuläre Probe bestehend aus Eisenkarbid und Eisenoxid verwendet. XRD Analysen weiterer Pulvermaterialien aus den Heißwandreaktorprozess belegten für diese Probe den höchsten Zementit Anteil.

Zusammenfassend sind die Ergebnisse der Charakterisierungen der beiden Materialien in Tabelle 4-1 gegenübergestellt

Tabelle 4-1: Zwischenergebnisse zur Charakterisierung von CB und Fe₃C (Fe₃C mit höchstem Fe₃C Anteil)

	Carbon Black	Zementit (Fe ₃ C)
Dichte ρ [$\frac{g}{m^3}$]	1,81	7,68
SSA [$\frac{m^2}{g}$]	59,0	17,43
Hydrodynamischer Durchmesser d_{hyd} [nm]	≈ 56	≈ 45
Primärpartikel	sphärisch	elliptisch / Ketten

4.2 ARBEITSPAKET 2 (AP2): DISPERSIONSHERSTELLUNG UND ARBEITSPAKET 3 (AP3): PARTIKELFUNKTIONALISIERUNG

Der Herstellungsprozess bestimmt maßgeblich die Qualität einer Dispersion. Das Ziel dieses Arbeitspaketes war die Herstellung von stabilen CB- und Fe₃C-Nanofluiden. Die Herstellung der Carbon Black und Fe₃C Nanofluiden folgt der zweistufigen Methode. Für die Untersuchungen wurden Nanofluiden mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen hergestellt, jeweils mit und ohne stabilisierendem Additiv. Die Auswahl von Dispergierverfahren und -

additiven wird in diesem Kapitel systematisch untersucht. Es folgt zunächst die Vorgehensweise bei der Herstellung Herstellungsvorgang

Zuerst wurden Carbon Black und Fe₃C Nanomaterialien auf einer Präzisionswaage eingewogen. Die Menge an Nanomaterial wird variiert, um Dispersionen mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen erhalten. Anschließend wird die dem Gewichtsanteil entsprechende Menge an Trägerflüssigkeit zugegeben. Optional wurde zur Stabilisierung vor der Zugabe der Nanomaterialien ein Additiv eingewogen. Die Wahl und Menge des Additivs sind abhängig von der Auswahl und Konzentration des Nanomaterials. Anschließend wird die Flüssigkeit dispergiert. Alle verwendeten Geräte und Materialien sind zunächst nachstehend aufgeführt.

Geräte & Materialien

- Fe₃C-Nanopartikel
- CB-Nanopartikel
- Deionisiertes Wasser (*VE-Wasser*)
- Präzisionswaage AT261 (*Mettler-Toledo GmbH*)
- Ultraschall-Homogenisator SONOPULS HD 2200 (*Bandelin electronic GmbH & Co. KG*)
- Microfluidizer LM20 (*Siemens AG*)
- Dispermat (*VMA-Getzmann GmbH*)
- Additiv *Disperbyk-2018* (*BYK – Chemie GmbH*)
- Additiv *Polyvinylpyrrolidon PVP40* (*Sigma-Aldrich*)

4.2.1 Auswahl der Trägerflüssigkeit

Die Wahl der Trägerflüssigkeit orientiert sich sowohl an den anwendungsspezifischen Anforderungen an die Solar-Absorberflüssigkeit als auch an den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Nanomaterials. Für den Einsatz in DASC sollte die Flüssigkeit eine hohe Wärmeleitfähigkeit, eine hohe spezifische Wärmekapazität als auch eine geringe Viskosität aufweisen. In Tabelle 4-2 sind die relevanten Stoffeigenschaften von gängigen Solar-Absorberflüssigkeiten in Niedertemperatursystemen aufgeführt, darunter Wasser und Glykol. Exemplarisch sind das Glykol bzw. dem Wasser-Glykol-Gemisch dem Produktdatenblatt von *Glysofor EVO N* entnommen. Glykol wird dem Wasser üblicherweise als Frostschutzmittel zugesetzt, was jedoch eine Veränderung der Wärmeübertragungseigenschaften des Fluids zur Folge hat. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit Wasser als Trägerflüssigkeit verwendet. Zudem eignet sich Wasser eignet nicht nur noch aufgrund seiner vorteilhaften Stoffeigenschaften, sondern auch aufgrund seiner unproblematischen Handhabung.

Tabelle 4-2: Thermophysikalische Stoffeigenschaften von gängigen Solar-Absorberflüssigkeiten in Solarthermie-Anlagen bei einer Temperatur von 20 °C.

Absorber-Flüssigkeit	Wärmeleitfähigkeit $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	Spezifische Wärmekapazität $\left[\frac{kJ}{kg \cdot K}\right]$	Dynamische Viskosität $[mPas \cdot s]$
Wasser	0,60	4,19	1,00

Absorber-Flüssigkeit	Wärmeleitfähigkeit $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	Spezifische Wärmekapazität $\left[\frac{kJ}{kg \cdot K}\right]$	Dynamische Viskosität $[mPas \cdot s]$
Glykol	0,29	2,35	21,00
Wasser-Glykol-Gemisch (20 Vol.-%)	0,512	3,99	5,05

4.2.2 Dispergierung mit Additiven

Die Stabilisierung der Nanofluide dieser Arbeit folgt dem sterischen Mechanismus nach Kapitel. Ziel einer sterischen Stabilisierung ist die Bildung einer Hydrathülle um die Nanopartikel um die Grenzflächenspannung herabzusetzen und somit die Bildung einer Dispersion zu begünstigen. Der übermäßige Einsatz von Additiven in Nanofluiden für Wärmeübertragungssysteme ist generell unerwünscht, da es die thermophysikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit, darunter auch die Wärmeleitfähigkeit, negativ beeinflusst [26]. Daher wird in einem ersten Schritt in diesem Kapitel die Notwendigkeit und die Wirksamkeit von Additiven untersucht. Zur Stabilisierung stehen zwei verschiedene Additive auf Polymerbasis zur Verfügung, darunter *Disperbyk-18* und *PVP40*. Für die Herstellung von CB-Dispersionen gilt *Disperbyk-2018* als ein probates Additiv. Die Herstellung von Fe_3C -Dispersionen ist jedoch nicht etabliert, sodass für dessen Einsatz sowohl *Disperbyk-2018* als auch *PVP40* untersucht werden. Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Additive wird zunächst der Sedimentationsprozess, also die Ablagerung der Partikel in der Flüssigkeit über ein kurzes Zeitintervall beobachtet.

4.2.2.1 Stabilisierung von Carbon Black-Nanopartikeln

Zur Herstellung von CB-Dispersionen werden 0,1 Gew.-% CB-Nanopartikel und eine Additivmenge von 100 % des Gewichtsanteils an Partikel eingewogen und mit einem Ultraschall-Homogenisator dispergiert. Die Empfehlung für ein optimales Dispergierergebnis bei der Verwendung von „Ruß“ liegt laut Produktdatenblatt bei 100 – 150 % [27]. Vor dem Hintergrund möglichst geringe Additivmengen beizumischen, wird sich hier an der empfohlenen Untergrenze orientiert. Der Sedimentationsprozess wird 60 Minuten lang beobachtet und ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Vor der Aufnahme des ersten Fotos werden die Proben noch einmal händisch geschüttelt.

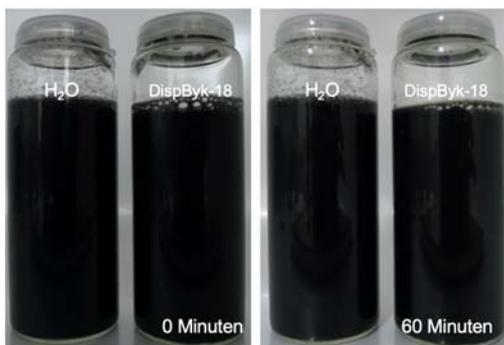


Abbildung 4-6: Sedimentationsprozess von 0,1 Gew.-% Carbon Black in Wasser und 0,1 % Carbon Black mit Zugabe von 100% Disperbyk-2018 nach 60 Minuten. Die Dispersionen wurden mit dem Ultraschall-Homogenisator hergestellt.

Dem Sedimentationsprozess ist zu entnehmen, dass nach einer Beobachtungsdauer von 60 Minuten sowohl mit Additiv als auch ohne Additiv optisch eine stabile schwarze Dispersion verbleibt. Es ist jedoch anzumerken, dass durch das Aufschütteln der Probe bei Verwendung von *Disperbyk-18* eine leichte Schaumschicht auf der Oberfläche des Fluids entsteht, die sich während der Beobachtungsdauer langsam zurückbildet. Ursächlich für die Schaumbildung ist der amphiphile Charakter des Additivs. Additive auf Polymerbasis neigen dazu, die in der Flüssigkeit eingeschlossene Luft zu stabilisieren, was sich durch Blasenbildung äußert. Abhilfe können prinzipiell Entschäumungsmittel geben, auf deren Verwendung jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird. Die Notwendigkeit eines Additivs ist anhand dieser Beobachtung nicht zu erkennen, sodass für weitere Untersuchungen zunächst beide Varianten näher betrachtet werden. Eine eingehendere Analyse folgt im Kapitel zur Untersuchung der Langzeitstabilität in Kapitel 4.2.5.1.

4.2.2.2 Stabilisierung von Zementit-Nanopartikeln

In Abbildung 4-7 ist der Sedimentationsprozess von Fe_3C in Wasser, als auch mit der Zugabe von *PVP40* und *DisperByk-18* dargestellt. Der Herstellungsprozess erfolgte analog zu CB. Eine Dosierempfehlung ist für Fe_3C der Additive nicht gegeben. Das Technische Produktdatenblatt von *DisperByk-18* sieht lediglich eine Empfehlung von 40 % für Eisenoxide vor. Für *PVP40* wird keine Empfehlung ausgesprochen. Die zugegebene Menge an Additiv orientiert sich somit gleichermaßen an 100 % des Gewichtsanteils von Fe_3C . Gemessen an der Dosierempfehlung für Eisenoxide erfolgt die zugegebene Menge aufgrund der hohen Masse der Partikel hier überproportional.

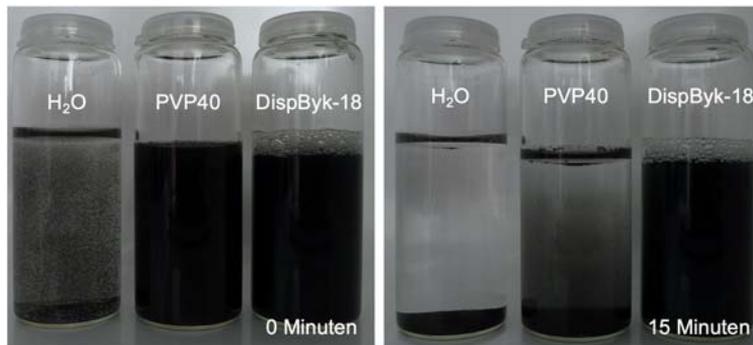


Abbildung 4-7: Sedimentationsprozess von 0,1 Gew.-% Fe_3C in VE-Wasser (links), bei Zugabe von 100% *PVP40* (Mitte) und bei Zugabe von 100% *DisperByk-2018* (rechts) nach 15 Minuten

Der hydrophobe Charakter des Fe_3C wird bereits nach 15 Minuten ersichtlich. In reinem Wasser setzt sich das Material in der kurzen Zeit auf den Boden des Probengefäßes ab. Auch das Additiv *PVP40* zeigt in diesem Fall keine Wirksamkeit, sodass bereits nach 15 Minuten eine eindeutige Phasentrennung zu beobachten ist. Es verbleibt eine trübe Flüssigkeit. Bei der Verwendung *DisperByk-2018* hingegen auch nach der Beobachtungsdauer eine schwarze homogene Dispersion bestehen, sodass eine Wirksamkeit zu erkennen ist. Es ist jedoch anzumerken, dass auch hier eine Schaumbildung zu erkennen ist. Nichtsdestotrotz zeigt *Disperbyk-2018* die beste Wirksamkeit, sodass basierend auf diesen Beobachtungen weiteren Verlauf dieser Arbeit stets auf dieses Additiv zurückgegriffen wird. Tiefergehende Analysen folgen im Kapitel 4.2.5.3 zur Langzeitstabilität.

4.2.3 Verfahren zur Dispersionsherstellung

Die Auswahl des Dispergiervfahrens erfolgt sowohl messtechnisch als auch anwenderorientiert. Im Vordergrund steht jedoch die Qualität der hergestellten Nanofluidе, wobei sich die Kriterien für die Qualität einer Dispersion im Wesentlichen auf die auf PGV aus

DLS-Messungen beziehen. Für die Dispersionsherstellung stehen drei verschiedene Geräte zur Verfügung, die in Abbildung 4-8 abgebildet sind. Im Folgenden wird zunächst die Funktionsweise und das Vorgehen bei der Benutzung beschrieben.

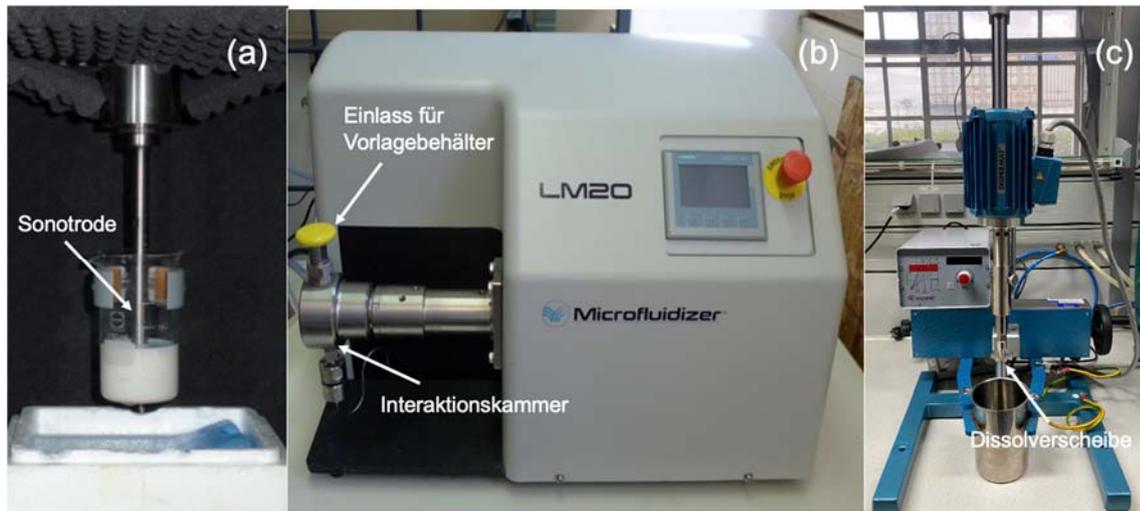


Abbildung 4-8: Originalfotografie Geräte zur Herstellung von Dispersionen: links Ultraschall-Homogenisator SONOPULS 2200 (a), mitte Microfluidizer LM20 (b) und rechts Dispermat LC55

4.2.3.1 Ultraschall Homogenisator

Der *Ultraschall-Homogenisator* (Abbildung 4-8 (a)) ist ein Batch-Verfahren, bei dem durch niederfrequente Ultraschallwellen im Bereich von 20 kHz Kavitationen in Flüssigkeiten erzeugt werden. Dies führt zur Entstehung hoher Scherkräfte und zum Aufbrechen harter Agglomerate in Dispersionen. Das Ultraschallverfahren eignet sich für ein Probenvolumina von bis zu 1 Liter [28].

Vorgehen

Vor und nach der Verwendung des *Ultraschall-Homogenisators* ist dieser mit Ethanol und hochreinem Wasser zu reinigen, um Partikelrückstände am Gerät zu entfernen. Anschließend wird die Sonotrode in das ausgewählte Probengefäß eingetaucht. Dabei ist darauf zu achten, dass ein einheitlicher Abstand zwischen Gefäßwand und Gefäßboden eingehalten wird. Die Ultraschallbehandlung erfolgt zwei Minuten lang bei einer Leistung von 100%, was bei dem Gerät einem Wert von 200 W entspricht. Bei der gewählten Einstellung werden Ultraschallimpulse mit einer aktiven Periode von 600 ms und einer Pausenzeit von 400 ms erzeugt.

4.2.3.2 Microfluidizer

Der *Microfluidizer* (Abbildung 4-8 (b)) ist ein kontinuierlicher Prozess mit einer Durchflussrate von bis zu 100 ml/min, sodass dieses Dispergierverfahren auch für die Herstellung größerer Dispersionsvolumina geeignet ist. Hierbei wird das zu verarbeitende Material aus einem Vorlagebehälter bei Drücken von bis zu 2068 bar durch exakt definierte Kanäle einer Interaktionskammer gepumpt. Dies führt zu hohen Scher- und Prallkräften und zu einer effektiven Zerkleinerung der Agglomerate.

Vorgehen

Zur Verwendung des Microfluidizers wird der Vorlagebehälter zunächst mit Wasser gefüllt und das System 5 Minuten lang bei einem Prozessdruck von 10000 PSI mit Wasser gespült, um das Hydrauliksystem zu reinigen und von Luft zu befreien. Nach dem Reinigungsvorgang wird

der Vorlagebehälter mit der mit Nanomaterial beladenen Trägerflüssigkeit gefüllt, der Prozessdruck auf 5000 PSI eingestellt und der Herstellungsprozess gestartet. Bei Verwendung der vorliegenden Materialien wird eine Vordispersierung mit Dispermat durchgeführt, da die hydrophoben Eigenschaften der Materialien am Boden des Vorlagebehälters verbleiben und nur Trägerflüssigkeit durch das System geleitet wird.

4.2.3.3 Dispermat

Der *Dispermat* (Abbildung 4-8(c)) eignet sich sowohl für kleine Produktmengen als auch für größere Produktmengen bis zu 3 Liter und dient in dieser Arbeit zur Vordispersierung. Bei diesem Verfahren erfolgt die Dispersierung über eine mit Zähnen besetzte Rührscheibe (Dissolverscheibe), die auf einer senkrechten Rührwelle angebracht ist. Durch Rotation der Dissolverscheibe entstehen Scherkräfte, die zum Aufbrechen der Agglomerate führt.

Vorgehen

Zur Vordispersierung mittels *Dispermat* wird zunächst eine geeignete Dissolverscheibe an die Rührwelle montiert, so dass ein ideales Größenverhältnis zwischen Rührbehälter und Rührscheibe gegeben ist. Anschließend wird die mit der Dissolverscheibe besetzte Rührwelle in das zu dispergierende Produkt vollständig eingetaucht und die Drehzahl auf 200 U/min eingestellt. Eine optimale Dispersierung ist gewährleistet, wenn bei einer ausreichenden Füllhöhe ein torusartiges Strömungsbild einstellt.

4.2.3.4 Ergebnisse

Um ein Dispergiervorgehen für die Herstellung der Nanofluide zu validieren, wurden zunächst 0,1 Gew.-% der beiden Nanomaterialien unter Zugabe von DisperByk-18 sowohl mit dem Ultraschall-Homogenisator als auch mit Microfluidizer hergestellt. Anschließend wurden insgesamt fünf DLS-Messungen für jede Probe durchgeführt und die Ergebnisse arithmetisch gemittelt. Die Messungen wurden mit dem Gerät *Delsa Nano Z* der Firma *Beckmann Coulter* durchgeführt.

Repräsentativ sind in Abbildung 4-9 die Ergebnisse der DLS-Messung unmittelbar nach der Produktion dargestellt. Das Diagramm zeigt die normierte Intensitätsverteilung über den hydrodynamischen Durchmesser der 0,1 Gew.-% CB Proben. Es ist erkennbar, dass nach der Herstellung mittels Microfluidizer eine weitaus breitere Streuung der PGV im Vergleich zu der Messung des Ultraschall-Homogenisators vorliegt. Die PGV liegt hier zwischen 80 nm und 4500 nm bei einem Intensitätsmaximum bei 700 nm, wobei ein Großteil der des Materials in größeren Agglomeraten < 1000 nm vorliegt. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse des Ultraschall-Homogenisators eine PGV zwischen 70 nm bis 1050 nm. Daraus wird ersichtlich, dass die Qualität der CB-Dispersion mittels Ultraschall-Homogenisators der Qualität des Microfluidizers überlegen ist und die Verwendung des Ultraschall-Homogenisators somit vorzuziehen ist.

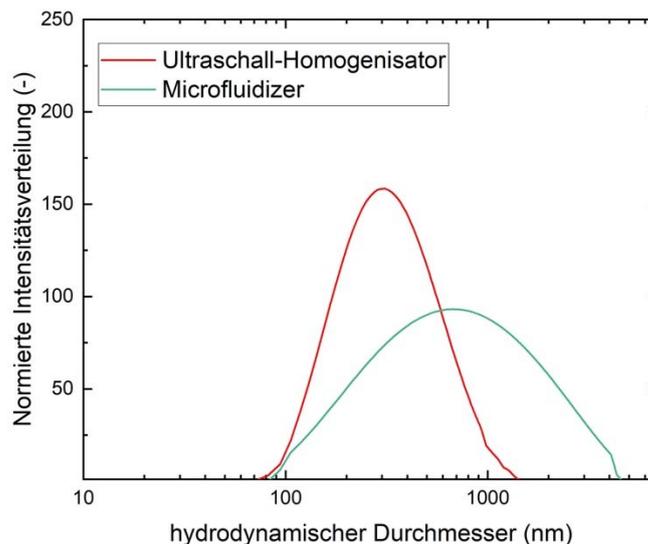


Abbildung 4-9: Ergebnisse der DLS-Messung nach Herstellung von 0,1 Gew.-% CB und DisperByk-18 mittels Ultraschall-Homogenisator und Microfluidizer

Der gleiche Ablauf wurde mit Fe_3C durchgeführt. Die kontinuierliche Herstellung eines Fe_3C -Nanofluid war jedoch nicht möglich, da die Interaktionskammer bereits nach kurzer Zeit verstopft und wiederholt ausgebaut und gereinigt werden musste. Auch eine längere Vordispersierung mittels Dispermat und Wiederholungsversuche mit geringeren Partikelkonzentrationen, sowie eine Erhöhung des Prozessdrucks auf 6000 PSI konnten keine Abhilfe schaffen. Verantwortlich für die Verstopfungen sind möglicherweise die langen kettenartigen Strukturen des Fe_3C , die schnell zu einer Blockade der Kanäle der Interaktionskammer führen. Schlussfolgernd reichen die Scher- und Prallkräfte des Microfluidizers nicht aus, um die Agglomeratketten des Fe_3C zu hinreichend zu zerkleinern und das gewünschte Dispergierergebnis zu erhalten. Basierend auf diesen Ergebnissen stellt sich der Ultraschall-Homogenisator als die probate Methode zur Herstellung der Nanofluid heraus.

4.2.4 Zwischenfazit zur Herstellung der Nanofluid

Der Herstellungsprozess der Nanofluid wurde systematisch untersucht. Für die Herstellung von CB-Nanofluiden ist die Notwendigkeit von DisperByk-18 noch nicht genau abzuschätzen. Zudem stellte sich heraus, dass zur Stabilisierung von Fe_3C die Zugabe von DisperByk-18 notwendig ist. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität werden somit CB in Wasser, CB mit der Zugabe von *DisperByk-18* und Fe_3C mit der Zugabe von *DisperByk-18* betrachtet. Zudem erwies sich der Ultraschall-Homogenisator als eine geeignetes Dispergierverfahren heraus, sodass im weiteren Verlauf dieser Arbeit alle Nanofluid auf dessen Anwendung basieren.

4.2.5 Untersuchungen zur Langzeitstabilität

Ein Hauptkriterium für die Anwendung von Nanofluiden in DASC ist die Stabilität und der Zeitraum, über dem diese erhalten bleibt. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität und des Einflusses der Partikelbeladung und Additive auf die Stabilität der Dispersionen, werden DLS-Messungen unmittelbar nach der Herstellung, nach 24 Stunden und nach 7 Tagen durchgeführt. Vor jeder DLS-Messung werden die Proben händisch geschüttelt. Das Ziel des Schüttelns ist es, die mechanische Belastung einer zirkulierenden Absorberflüssigkeit in einer Solarthermieanlage zu imitieren und eine mögliche Deagglomeration durch einen minimalen Energieeintrag zu beobachten. Parallel dazu wird ein Teil der hergestellten Nanofluid in Schnappdeckelgläser gefüllt und der Sedimentationsprozess über den gleichen Zeithorizont

fotografisch festgehalten, um die Dispersion im Ruhezustand zu beobachten. Die Messungen werden an CB in Wasser, CB in Wasser und *Disperbyk-18* und an Fe_3C in Wasser und *Disperbyk-18* durchgeführt. Die Massenanteile der hergestellten Proben betragen 0,02 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-%. Für jede Probe wurden fünf Messungen durchgeführt, welche im Anschluss arithmetisch gemittelt wurden

4.2.5.1 Ergebnisse & Diskussion zur Langzeitstabilität von Carbon Black in Wasser

Abbildung 4-10 zeigt die Ergebnisse der zeitlichen Stabilität von CB in Wasser. Unmittelbar nach Herstellung liegt die monomodale PGV der 0,1 Gew.-% Probe zwischen 70 und 3000 nm und die der Probe mit 0,05 Gew.-% zwischen 80 und 1080 nm. Für die Probe 0,02 Gew.-% Probe kann die PGV nicht eindeutig bestimmt werden, da ihre Peakintensität außerhalb der Skalierung (< 5000 nm) liegt. Verläufe dieser Art können sowohl mit Messfehlern begründet werden oder durch eine sehr schnelle Sedimentation der Partikel hervorgerufen werden.

Dem Sedimentationsprozess nach 24 h ist zu entnehmen, dass im Ruhezustand keine Dispersionsstabilität gegeben ist. Die Partikel sind auf den Gefäßboden sedimentiert bzw. schwimmen auf der Flüssigkeitsoberfläche auf, so dass eine eindeutige Phasentrennung wahrnehmbar ist. Die DLS-Messungen der 0,1 Gew.-% und 0,05 Gew.-% zeigen, dass allein durch den Energieeintrag des händischen Schüttelns eine kurzzeitige Stabilität einstellbar ist. Die PGV dieser beiden Proben ändert sich nur geringfügig. Aus der Messung der 0,02 Gew.-% Probe geht hervor, dass in diesem Fall zwar keine Messbedingten Fehler aufgetreten sind, jedoch der Großteil der Partikel in Agglomeraten (<1000 nm) aufzufinden ist.

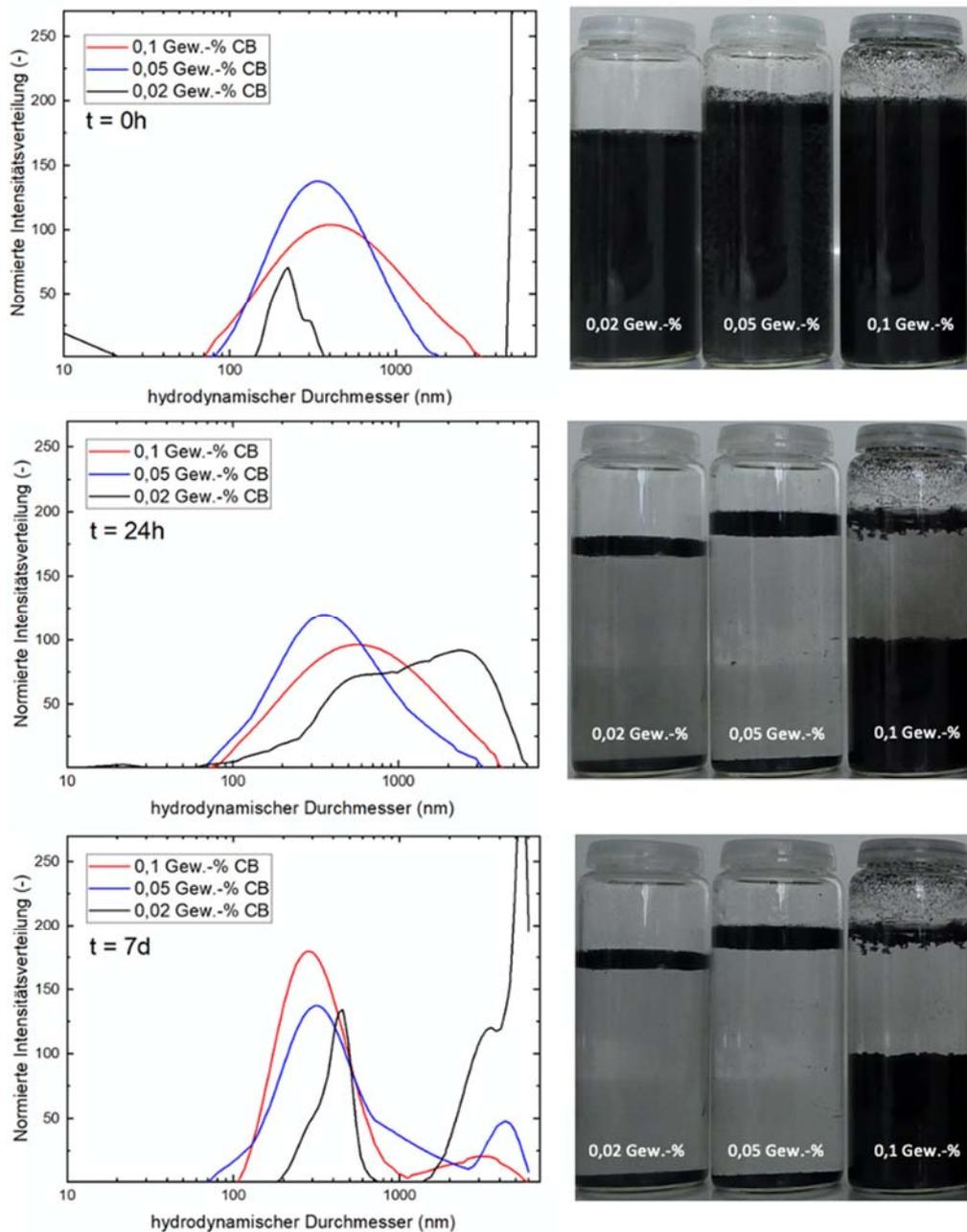


Abbildung 4-10: Ergebnisse der DLS-Messung (links) und Sedimentationsprozess (rechts) von 0,02 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-% CB in Wasser unmittelbar nach der Herstellung, nach 24h und 7 Tagen zur Untersuchung der Langzeitstabilität

Nach 7 Tagen sind für alle drei Proben breit gestreute PGV zu erkennen. Für die Proben mit 0,1 Gew.-% und 0,05 Gew.-% entstehen neue Peaks im Bereich über 1000 nm, wobei sich die Intensitätsmaxima zugunsten des kleineren Durchmessers verschieben. Die Kernaussage der Ergebnisse ist, dass die Stabilität des CB in reinem Wasser der Proben mit 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-% durch händisches Schütteln begrenzt möglich ist. Im Ruhezustand sind die Proben nicht stabil. Die Ursache liegt hier an der zunehmenden Agglomerationsrate durch die Diffusion der Partikel. Durch das Aneinanderlagern der Partikel erhöht sich deren Masse, sodass sie durch Schwerkraft auf den Gefäßboden sedimentieren. Die Probe mit 0,02 Gew.-% zeigt in beiden Fällen keine Stabilität. Schlussfolgernd resultiert eine zu geringe Partikelbeladung von CB in Wasser in einer schlechteren Stabilität.

4.2.5.2 Ergebnisse & Diskussion zur Langzeitstabilität von stabilisiertem Carbon Black Nanofluid

In Abbildung 4-11 sind die Ergebnisse der Langzeitstabilität von CB mit *DisperByk-18* dargestellt.

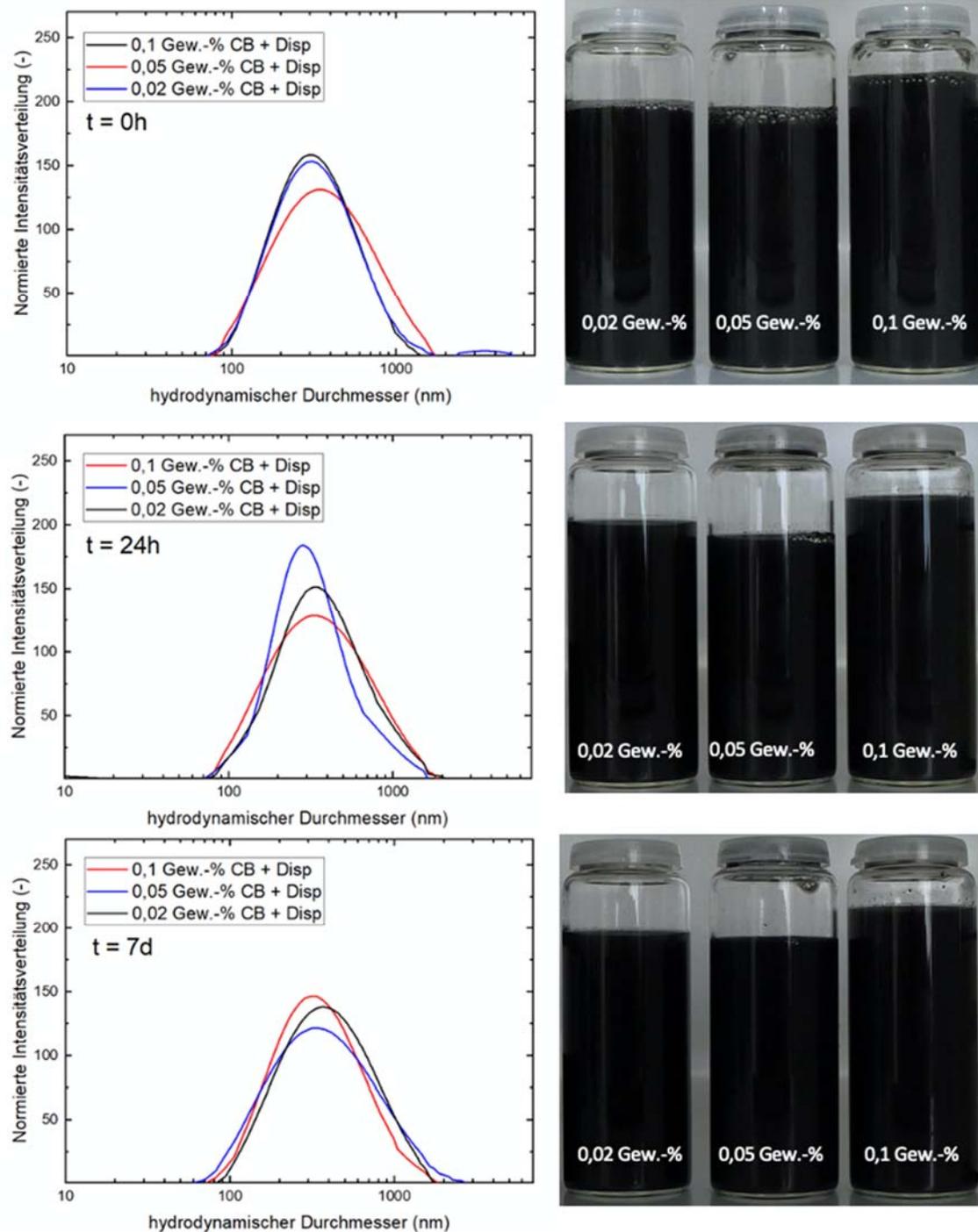


Abbildung 4-11: Ergebnisse der DLS-Messung (links) und Sedimentationsprozess (rechts) von 0,02 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-% CB und 100% DisperByk-18 unmittelbar nach der Herstellung, nach 24h und 7 Tagen zur Untersuchung der Langzeitstabilität und dem Einfluss eines Additiven

Die Ergebnisse der DLS-Messungen unmittelbar nach der Herstellung zeigen, dass die PGV der drei Proben offensichtlich ähnlich sind. Die PGV der 0,1 Gew.-% Probe und der 0,02 Gew.-% Proben sind nahezu deckungsgleich und reichen ungefähr von 80 nm bis 2000 nm, wobei

ihre Intensitätsmaxima bei rund 300 nm liegen. Die PGV der 0,05 Gew.-% Probe befindet sich im Bereich zwischen 75 nm und 300 nm.

Nach 24 h ändert sich die PGV der Proben nur geringfügig, wobei das Intensitätsmaximum der 0,02 Gew.-% bei 250 nm und die der 0,1 Gew.-% und 0,05 Gew.-% Probe bei 350 nm liegt. Nach 7 Tagen bleibt die PGV nahezu unverändert und eine schwarze homogene Dispersion erhalten. Die Messungen belegen, dass die Dispersionen nach einem Zeitraum von 7 Tagen nicht weiter agglomeriert und auch im Ruhezustand eine stabile Dispersion verbleibt. Das liegt daran, dass die Stabilisierungspolymere adsorptiv an der Partikeloberfläche angebunden sind. Bei einem Aufeinandertreffen überlappen sich die Polymerschichten, sodass die Partikel weit voneinander entfernt. Durch den erhöhten Abstand herrscht kein repulsives Potential und die Partikel lagern sich nicht aneinander [29].

Das bei dieser Herstellungsmethode eingesetzte Additiv zeigt somit optisch und messtechnisch eine stabilisierende Wirkung und ist dementsprechend für eine langzeitstabile Dispersion notwendig. Ein Einfluss der Partikelkonzentration auf die Stabilität der Dispersion ist nicht erkennbar. Alle Proben bleiben in diesem Zeithorizont stabil.

4.2.5.3 Ergebnisse & Diskussion zur Langzeitstabilität von stabilisiertem Zementit-Nanofluid

In Abbildung 4-12 sind die Ergebnisse der Langzeitstabilität von Fe_3C mit *DisperByk-18* dargestellt. Die ungleichmäßige PGV, die zunächst visuell durch TEM-Bilder (Abbildung 4-4) wahrgenommen wurde, manifestiert sich in einer multimodalen Verteilung mit breiter PGV für alle drei Proben. Die Probe mit 0,1 Gew.-% zeigt Peakintensitäten bei 700 nm und 4000 nm, wobei sich die PGV über den gesamten Messbereich erstreckt. Die 0,05 Gew.-% Probe zeigt ihre Maxima bei zwischen 90 und 480 nm sowie zwischen 600 und 4000 nm. Die Probe mit 0,02 Gew.-% hat eine PGV über den gesamten Bereich zwischen 10 nm und 6000 nm hinweg, wobei diese zugunsten des höheren Durchmessers steigt und das Intensitätsmaximum bei 3500 nm liegt.

Bei der Beurteilung des Sedimentationsprozesses nach 24 h wird ersichtlich, dass die Dispersionen nicht stabil sind. In allen drei Proben sedimentieren die Partikel vollständig auf den Gefäßboden. Die PGV der 0,1 Gew.-% Probe erstreckt sich weiterhin über den gesamten Messbereich, wobei nur noch ein Maximum bei 2500 nm identifizierbar ist. Das gleiche Verhalten trifft auch auf die 0,05 Gew.-% Probe zu, deren PGV zwischen 130 nm und 6000 nm mit einem Maximum bei 1700 nm liegt. Bei der Probe mit 0,02 Gew.-% bleibt das Maximum bei knapp 4000 nm erhalten, mit einem zweiten Peak zwischen 300 nm und 1100 nm.

Nach 7 Tagen liegt die PGV der 0,1 Gew.-% Probe zwischen 280 nm und 5500 nm. Die PGV der 0,05 Gew.-% Probe liegt zwischen 280 nm und 5200 nm und die der 0,02 Gew.-% Probe zwischen 100 nm und 6000 nm. Bemerkenswert ist hierbei die Änderung der multimodalen PGV zu einer monomodalen PGV. Zudem sind Partikel unterhalb 100 nm nicht mehr vorhanden.

Die Ergebnisse DLS-Messungen müssen jedoch kritisch hinterfragt werden, da die Berechnung der PGV mit auf Basis der Intensitätsfluktuation des Streulichtes, welches in direktem Zusammenhang mit dem hydrodynamischen Durchmesser steht erfolgt. Der hydrodynamische Durchmesser entspricht dabei dem Durchmesser einer theoretisch festen Kugel. Aus den TEM-Aufnahmen ging hervor, dass Fe_3C in langen ungleichmäßigen kettenartigen Strukturen vorliegt. Die Umrechnung des Streulichtsignals ist möglicherweise stark fehlerbehaftet.

Zusammenfassend wird deutlich, dass trotz Einsatz eines Additivs die Dispersion nicht über einen Zeitraum von mehr als einem Tag stabil bleibt. Ursächlich dafür ist zum einen der hydrophobe Charakter des Fe_3C . Zum anderen liegt der Großteil der Partikel trotz intensiver Ultraschall Behandlung, in großen kettenförmigen Agglomeraten oberhalb von 1000 nm vor, was den Sedimentationsvorgang aufgrund der hohen Masse der Agglomerate begünstigt

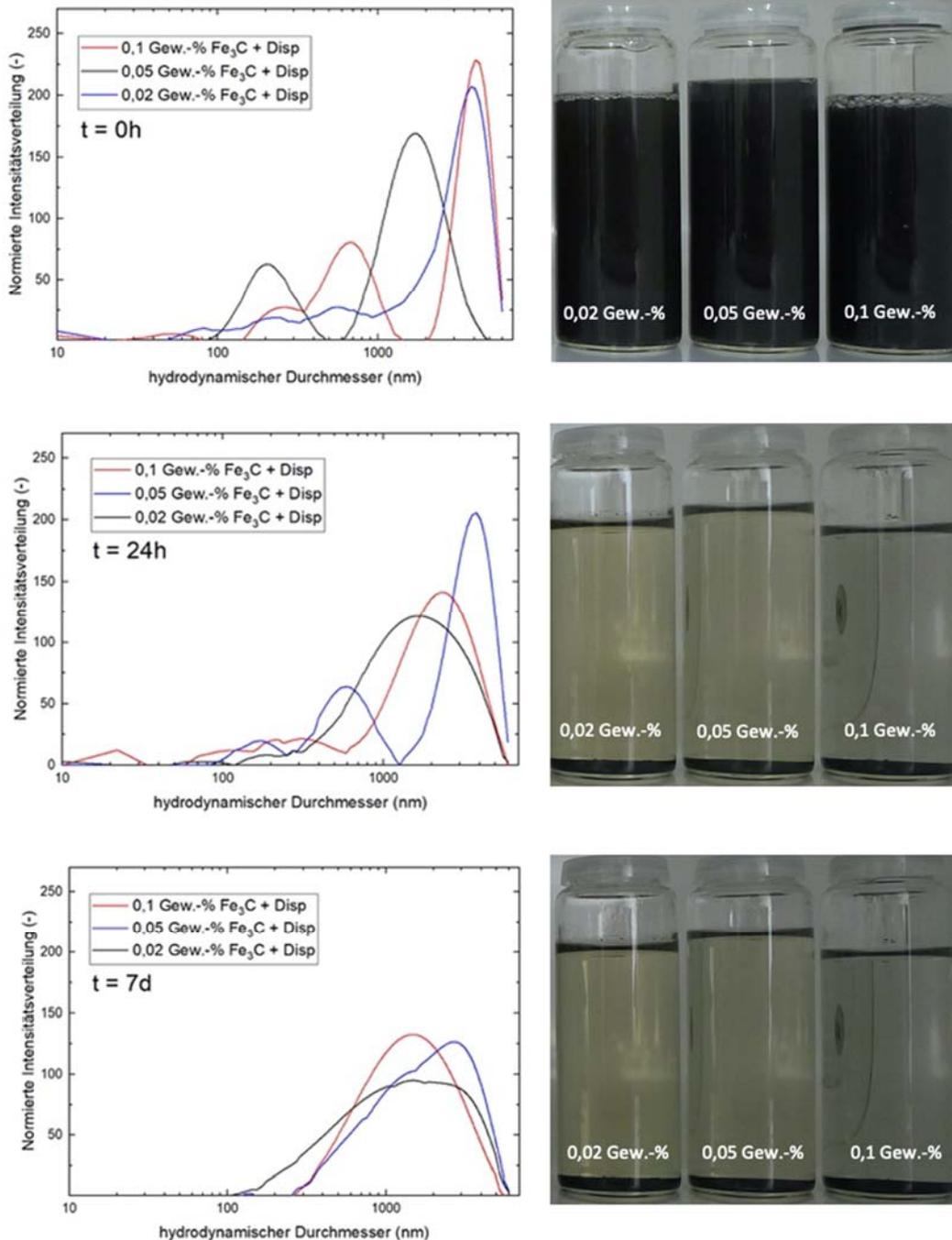


Abbildung 4-12: Ergebnisse der DLS-Messung (links) und Sedimentationsprozess (rechts) von 0,02 Gew.-%, 0,05 Gew.-% und 0,1 Gew.-% Fe_3C und 100% DisperByk-18 unmittelbar nach der Herstellung, nach 24h und 7 Tagen zur Untersuchung der Langzeitstabilität und dem Einfluss eines Additivs

Eine weitere Beobachtung, die über den Zeithorizont von 7 Tagen hinausgeht, ist die Verfärbung der Dispersion (Abbildung 4-13). Nach längerer Lagerzeit tritt eine bräunliche Verfärbung auf. Aus den XRD Daten geht hervor, dass neben Fe_3C noch weitere Bestandteile im Material vorliegen, darunter auch Fe_3O_4 und Fe. Mögliche Ursachen könnten daher die

Oxidation der Eisenbestandteile oder eine Farbänderung der Flüssigkeit durch das „rostartige“ Fe₃O₄ sein. Ständiges Öffnen des Schnappverschlusses könnte die Oxidation mit Luftsauerstoff begünstigen. Dieser Effekt wurde bei mehreren Proben beobachtet und trat nach etwa einem Monat nach der Herstellung auf.

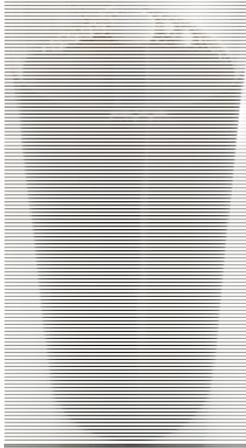


Abbildung 4-13: Verfärbung einer Fe₃C-Dispersion nach ungefähr einem Monat

4.2.6 Zwischenfazit zur Langzeitstabilität

Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität haben gezeigt, dass CB in Wasser eine begrenzte Stabilität aufweist. Nanofluide mit Partikelbelastungen von 0,05 Gew.-% und 0,1 % können durch den minimalen Energieeintrag ihre PGV nahezu beibehalten, während eine Partikelbelastung von 0,02 Gew.-% keine Stabilität zeigt. Die Zugabe des Additives DisperByk-18 äußert sich in einer guten Stabilität über den gesamten Zeithorizont und eignet sich sowohl für den mechanisch belasteten als auch für den Ruhezustand. Die Stabilität einer Dispersion ist für die Anwendung in DASC elementarer Bedeutung, sodass für den weiteren Verlauf dieser Arbeit alle CB-Nanofluide auf der notwendigen Verwendung von DisperByk-18 basieren. Die ungleichmäßige PGV von Fe₃C äußert sich in einer multimodalen Verteilung. Eine stabile Dispersion ist auch mit Zugabe von DisperByk-18 nicht gegeben. Zudem führt eine längere Lagerzeit der Dispersion führt zu einer bräunlichen Verfärbung

4.3 ARBEITSPAKET 4 (AP4): ROHRLEITUNGSEXPERIMENTE

4.3.1 Laborexperimente

Das Hauptkriterium von Nanofluiden in einem DASC ist die effiziente Konversion von Lichtenergie in thermische Energie. Dazu wird in diesem Kapitel die photothermische Energieumwandlung der Nanofluide in einem Versuchsaufbau untersucht. Zu diesem Zweck wird zunächst die als Sonnensimulator zu verwendende Lichtquelle ausgewählt und der darauf aufbauende Versuchsaufbau beschrieben. Auf der Grundlage einer optischen Charakterisierung werden dann die Nanofluide für den Versuchsaufbau vorbereitet und ihre photothermische Energieumwandlung durch Bestrahlung des ausgewählten Solarsimulators ermittelt, um eine optimale Partikelbelastung in der Trägerflüssigkeit zu bestimmen.

4.3.1.1 Auswahl der Lichtquelle als Sonnensimulator

Zur experimentellen Untersuchung der Absorptionseigenschaften müssen die vorbereiteten Nanofluide mit einer künstlichen Lichtquelle als Sonnensimulator bestrahlt werden. Sonnensimulatoren in Prüfstationen für solarthermische Anlagen werden normalerweise nach

DIN ISO 9806 klassifiziert. Die Versuchsdurchführung in Einrichtungen dieser Art war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Nichtsdestotrotz ist Wahl der Lichtquelle von besonderer Relevanz. Für die Untersuchungen steht ein Versuchsaufbau der TH-Köln zur Verfügung, der ursprünglich zur Transmissionsmessung von Solargläsern eingesetzt und für die Versuche dieser Arbeit entsprechend angepasst wurde. Der Versuchsaufbau ermöglicht die Platzierung verschiedener Lichtquellen in einem variablen Abstand zur untersuchten Nanofluidprobe. Zur Auswahl standen sechs verschiedene Lichtquellen, die zunächst basierend auf ihrem Spektrum evaluiert wurden. Dazu gehörten zwei Halogenstrahler mit 80 W und 120 W, zwei LED-Lampen, eine Quecksilber-Metallhalogenidstrahler (engl. Halogen quartz iodide HQI) und eine Xenon-Lampe. Dabei ist zu erwähnen, dass die Xenonlampe nicht als mobiles Bauteil zur Verfügung steht, sondern in einem separaten Prüfstand für die Effizienzmessungen von Photovoltaikzellen integriert ist. Das Spektrum dieser Lampen wurde von Volk [30] im Bereich von 300 nm bis 1030 nm messtechnisch erfasst und ist zusammen mit dem Referenzspektrum AM 1,5 in Abbildung 4-14 normiert dargestellt.

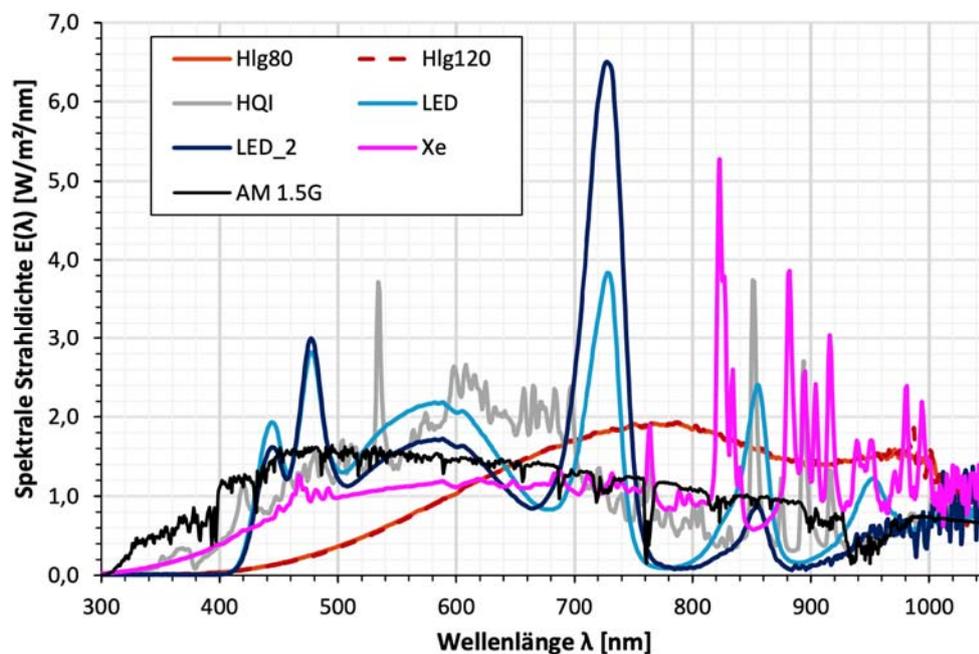


Abbildung 4-14: Die auf das AM 1,5 G-Spektrum normierten spektralen Bestrahlungsstärken verschiedener Lichtquellen [30]

Es ist erkennbar, dass die spektralen Verläufe der Xenon-Lampe und der HQI-Lampe dem AM 1,5-Spektrum in ihrem Verlauf zwischen 300nm und 800 nm ähneln, jedoch Abweichungen im sichtbaren und nahinfraroten Bereich zu vermerken sind. Die Strahldichten aller anderen Lampen reichen zeigen unterhalb der 400 nm nur schwache Intensitäten und ähneln dem Referenzspektrum nur geringfügig. Obwohl thermische Anwendungen eine geringere Sensibilität gegenüber dem Spektrum der Lichtquelle aufweisen als Photovoltaik-Anwendungen, ist eine hohe spektrale Qualität vorzuziehen [31]. Somit kamen zunächst die Xenon-Lampe und der HQI-Strahler in die engere Auswahl. Vorversuche zeigten jedoch, dass zum Schutz vor elektronischen Bauteilen die Probenplatzierung im Gehäuse des Xenon-Sonnensimulators aus Sicherheitsgründen problematisch war. Zudem führten längere Bestrahlungszeiträume über einer Stunde, trotz zusätzlicher Kühlung, zu einer Überhitzung der Lampe. Folglich akm für die Untersuchungen in dieser Arbeit der HQI-Strahler zu Einsatz. Neben dem sonnenähnlichen Spektrum eignet sich dieser Lichtquellentyp auch aufgrund ihrer

stabilen Leistungsabgabe und der vergleichbaren Farbtemperatur von 5200 K (vgl. schwarzer Körper 5500 K).

4.3.1.2 Experimenteller Versuchsaufbau

Der Experimentelle Versuchsaufbau zur Untersuchung der photothermischen Energieumwandlung ist in Abbildung 4-15 dargestellt. Dabei stellt Abbildung 4-15 (a) eine Skizze des Aufbaus mit allen relevanten Bemaßungen dar, Abbildung 4-15 (b) eine Originalfotografie und Abbildung 4-15 (c) die Bemaßungen der Nanofluidproben. Nachstehend sind alle verwendeten Geräte und Materialien zur experimentellen Untersuchung aufgelistet.

Geräte & Materialien

- Stabilisierte Fe₃C-Nanofluidproben
- Stabilisierte CB-Nanofluidproben
- RX7s-Quecksilber-Metallhalogenidstrahler 250 W (Osram GmbH)
- Aluminiumprofilgestell 40x40 mm (I-Typ, Nut 8)
- 4-Kanal Digitalthermometer TC319 inkl. Datenlogger
- 2x Thermoelement PT100 Typ K
- Petrischale
- Styroporverkleidung
- Laptop mit Auswertesoftware
- Pyranometer

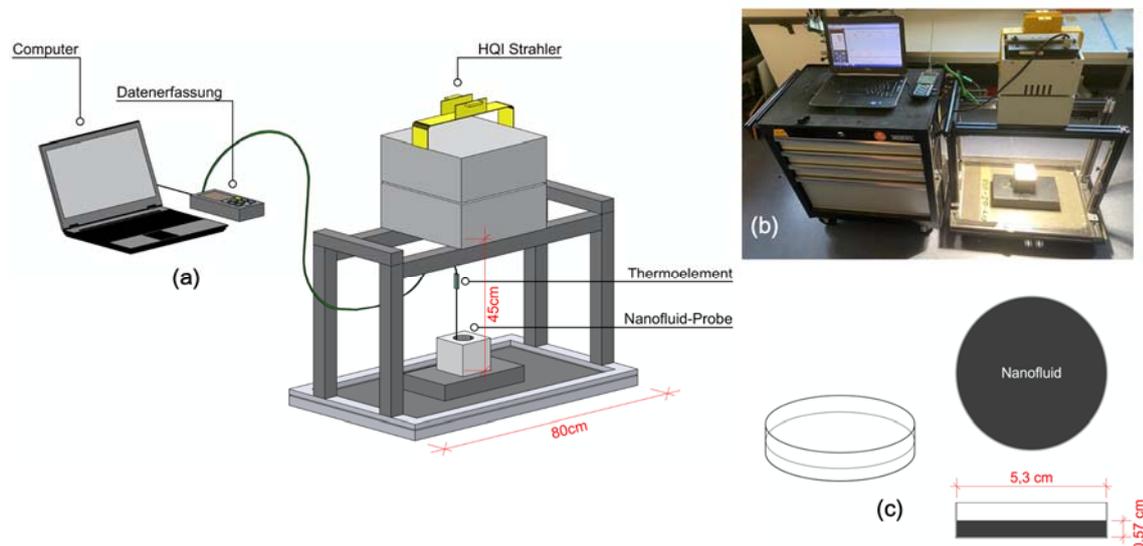


Abbildung 4-15: Versuchsaufbau zur experimentellen Untersuchung der photothermischen Energieumwandlung verschiedener Nanofluid-Proben; Skizze des Versuchsaufbaus mit Bemaßungen (a), Originalfotografie des Versuchsaufbaus (b), Bemaßungen der Nanofluidprobe (c)

Der HQI-Strahler mit einer Anschlussleistung von 250 W ist auf einem Aluminiumprofilrahmen platziert. Als Probengefäß dient eine Petrischale mit einem Innendurchmesser von 5,3 cm, die mittig unter dem angeordnet. Als dosiertes Flüssigkeitsvolumen werden genau fünf Mal 2,5 ml (12,5 ml) gewählt, was bei der Geometrie der Petrischale einer Flüssigkeitstiefe von 0,57 cm

entspricht. Die Bestrahlungsstärke wurde mit einem Pyranometer gemessen und beträgt 150 W/m^2 . Zur Reduzierung des konvektiven Energieübertrags wurde die Flüssigkeitsoberfläche in einem Abstand von 45 cm platziert, da eine nähere Platzierung der Proben zwar zu einer höheren Bestrahlungsstärke führt, jedoch die konvektive Wärmeübertragung durch das beheizte HQI-Gehäuse und die angrenzende Aluminiumprofil-Peripherie einen zu starken Einfluss auf die Nanofluide ausübt. Zusätzlich sind die Außenwände und die Unterseite der Petrischale zur Reduzierung der Wärmeleitung zwischen dem Gefäß und der Umgebung durch Styropor gedämmt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Digitalthermometer und einem Thermoelement *PT100* mit einer Messgenauigkeit von 0,1 %. Die Taktrate beträgt $\Delta t = 10 \text{ s}$.

4.3.1.3 Optische Charakterisierung der Nanofluide

Für einen effizienten DASC muss eine maximale Lichtabsorption innerhalb des Nanofluides generiert werden. Die Absorption, die Flüssigkeitstiefe und die Partikelkonzentration stehen dabei nach dem Lambert Beer'schen Gesetz (Gl. 3-4) in einem direkten Zusammenhang. Der Experimentelle Versuchsaufbau sieht eine Flüssigkeitstiefe von 0,57 cm vor (Kapitel 4.3.1.2). Das bedeutet, die Partikelbeladung der beiden Nanofluide soll exakt auf diese Geometrie zugeschnitten werden. Eine optische Charakterisierung der Nanofluide ist dafür notwendig.

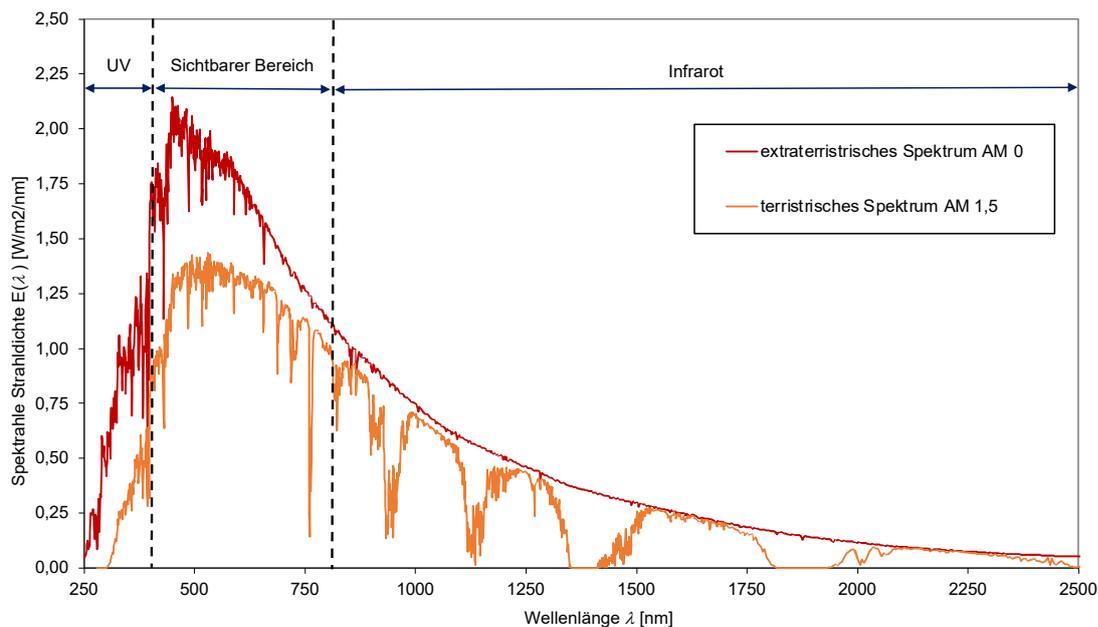


Abbildung 4-16: Die Intensität der Solarstrahlung bei AM 0 außerhalb der Erdatmosphäre und das terrestrische Spektrum AM 1,5 [20]

Zur Ermittlung einer optimalen Partikelbeladung wird der solargewichtete Absorptionsanteil $F(x)$ nach Gl. 3-5 berechnet. Dieser dient zur Bestimmung des Bereiches der Massenbeladung, bei dem eine Lichtabsorption von etwa 95 - 100 % bei einer vorgegebenen Flüssigkeitstiefe von 0,57 cm erreicht wird. Auf dieser Grundlage werden Proben für den experimentellen Teil der photothermischen Energieumwandlung hergestellt und untersucht. Zur Berechnung von $F(x)$ ist zunächst die Ermittlung des Extinktionskoeffizienten k erforderlich. Dazu wurde die Extinktion E_λ der Nanofluide mit Hilfe des *Agilent Cary 60 UV-Vis-Spektrometer* bei Raumtemperatur gemessen. Die Schichtdicke der Küvette beträgt $d = 1 \text{ cm}$. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz werden die Extinktionskoeffizient für verschiedene

Partikelbelastungen berechnet, wobei die anschließende Berechnung von $F(x)$ mit Hilfe *NREL* Referenzspektrum AM 1,5 (Abbildung 4-16) im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 900 nm erfolgt.

4.3.1.4 Carbon Black

In Abbildung 4-17 sind die Ergebnisse der Extinktionskoeffizienten k (a), sowie der daraus resultierende solargewichtete Absorptionsanteil $F(x)$ (b) von CB-Nanofluiden und Wasser dargestellt. Die Massenbelastungen der Nanofluide liegen zwischen 0,0033 Gew.-% und 0,1 Gew.-%. Aus dem Diagramm Abbildung 4-17 (a) wird ersichtlich, dass Wasser über den gesamten Wellenlängenbereich nahezu transparent bleibt. Es ist lediglich eine Absorption im kurzwelligeren UV-Bereich zwischen 200 nm und 270 nm zu erkennen. Die Extinktionskoeffizienten der CB-Nanofluide steigen linear proportional zur Massenbelastung an und zeigen eine Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich. Dabei steigt der Extinktionskoeffizient zugunsten des kurzwelligeren Bereichs an. Die höchste Absorption kann im kurzwelligeren UV-Bereich beobachtet werden und kann vermutlich dem im Nanofluid befindlichen Wasser zugeschrieben werden. Eine zunehmende Massenbelastung drückt sich entsprechend in einer höheren Lichtabsorption aus (Abbildung 4-17(b)). Für Wasser ist nahezu keine Lichtabsorption über eine Eindringtiefe von 2 cm zu beobachten. Aus Kapitel 3.1 ging hervor, dass Wasser erst oberhalb 900 nm absorbiert. Für die Berechnung wurde jedoch nur der UV- und sichtbare Bereich einbezogen, sodass die Lichtabsorption entsprechend gering ist. Das CB-Nanofluid mit 0,0033 Gew.-% zeigt eine Lichtabsorption von 53 % bei einer Eindringtiefe von 0,57 cm, weshalb es nicht in die experimentelle Untersuchung einbezogen wird. Für 0,02 Gew.-% kann eine Absorption von 97 %, für die 0,07 Gew.-% und die 0,1 Gew.-% Nanofluide eine Lichtabsorption von 100 % beobachtet werden. Diese Materialsysteme werden daher im weiteren Verlauf detaillierter untersucht.

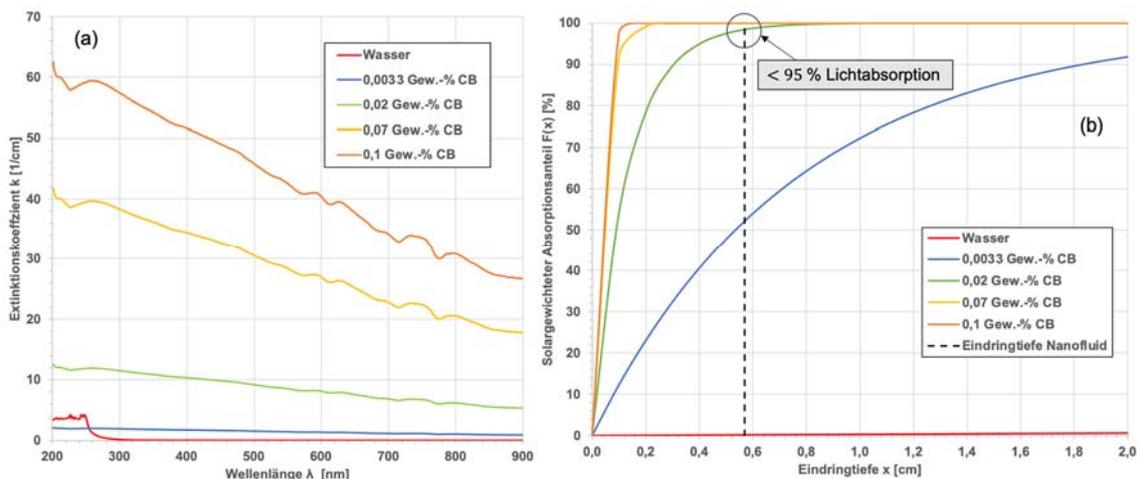


Abbildung 4-17 Ergebnisse der Extinktionskoeffizienten k (a) und dem solargewichteten Absorptionsanteil $F(x)$ von Wasser und CB-Nanofluiden mit verschiedenen Partikelbelastungen über die Wellenlänge zur Darstellung der Absorptionseigenschaften der Nanofluide

4.3.1.5 Zementit (Fe_3C)

In Abbildung 4-18 sind die Ergebnisse der Extinktionskoeffizienten k (a), sowie der daraus resultierende solargewichtete Absorptionsanteil $F(x)$ von Fe_3C -Nanofluiden und Wasser dargestellt (b). Die Massenbelastungen der Nanofluide liegen zwischen 0,0067 Gew.-% und 0,2 Gew.-%. Fe_3C zeigt eine Absorption über das gesamte Spektrum. Dabei steigt der Extinktionskoeffizient im kurzwelligeren UV-Bereich zwischen 230 nm und 200 nm stark an. Auch hier ist eine Überschneidung der Intensitätsmaxima mit Wasser zu erkennen. Die

Ergebnisse 0,0067 Gew.-% Probe zeigen, dass eine Lichtabsorption von 44 % bei einer vorgegebenen Eindringtiefe von 0,57 cm erreicht wird, sodass diese nicht für den experimentellen Teil berücksichtigt wird. Für 0,05 Gew.-% ist eine Lichtabsorption von 98 % und für 0,15 Gew.-% bzw. 0,2 Gew.-% jeweils eine Lichtabsorption von 100 % zu erkennen, sodass diese Proben im weiteren Verlauf genauer untersucht werden. An dieser Stelle wird deutlich, dass für einen äquivalenten Absorptionsanteil des CB in etwa die doppelte Menge an Fe_3C benötigt wird.

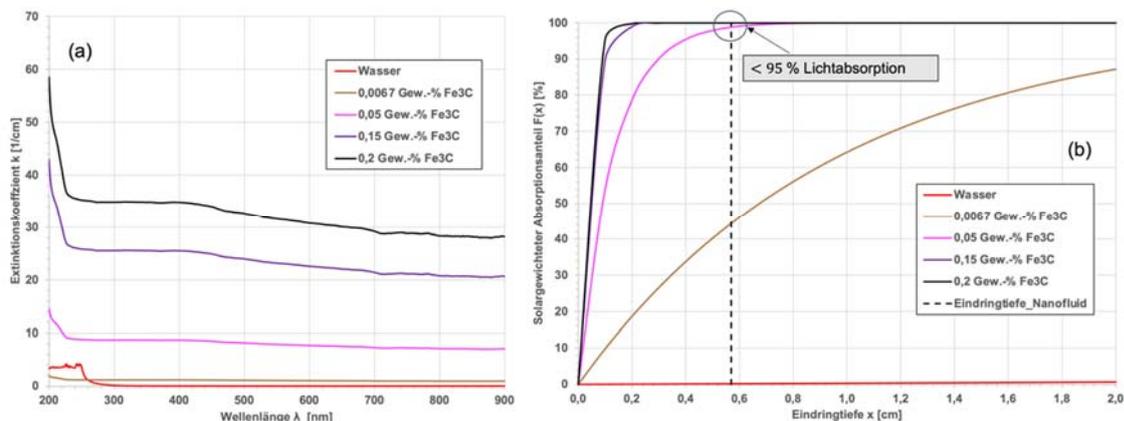


Abbildung 4-18: Ergebnisse der Extinktionskoeffizienten k (a) und dem solargewichteten Absorptionsanteil $F(x)$ von Wasser und Fe_3C -Nanofluiden mit verschiedenen Partikelbelastungen über die Wellenlänge zur Darstellung der Absorptionseigenschaften der Nanofluidе

4.3.1.6 Versuchsdurchführung zur Untersuchung der photothermischen Energieumwandlung

Vor Beginn einer Messreihe wird der HQI-Strahler eingeschaltet und das System für 30 Minuten thermalisiert. Das Quecksilber-Halogen-Gemisch benötigt diese Zeit, bis die festen Bestandteile geschmolzen und verdampft sind. Während der Anlaufphase steigt der Lichtstrom an, bis er seinen Normalwert erreicht und das volle Spektrum der Lampe gegeben ist. Nach der Anlaufphase werden genau 12,5 ml der vorbereiteten Nanofluidе mit Hilfe einer Pipette in die Petrischale dosiert. Es stellt sich eine Flüssigkeitshöhe von 0,57 cm ein. Die Probe wird im Anschluss unter dem HQI-Strahler zentriert, das Thermoelement am tiefsten Punkt der Flüssigkeit positioniert und die Messung gestartet. Die Taktrate beträgt $\Delta t = 10$ s. Vor dem Beginn der Messung wird sichergestellt, dass die vorbereiteten Proben bereits Raumtemperatur erreicht haben

4.3.1.7 Ergebnisse

Um die Effizienz der Umwandlung von der Strahlung des Sonnensimulators in thermische Energie zu bewerten, wird die zeitliche Temperaturerhöhung für die nach Abbildung 4-17 bestimmten Partikelbelastungen beobachtet. In Abbildung 4-19 sind die Ergebnisse der Temperaturdifferenz ΔT von 0,02 Gew.-%, 0,07 Gew.-% und 0,1 Gew.-% CB-Nanofluid bei Versuchsdauer von $t = 2700$ dargestellt.

Nach Beginn der Bestrahlung ist für alle Proben ein schneller Temperaturanstieg zu beobachten. Dies geschieht, bis ein Gleichgewicht zwischen Wärmeverlusten und der Energie der eintreffenden Strahlung erreicht wird und zu einem maximalen Temperaturanstieg führt. Wasser erreicht bis zum Versuchsende eine Temperaturerhöhung von $\Delta T = 7,4$ K. Für alle CB-Nanofluidе ist ein deutlich höherer Temperaturanstieg als bei Wasser zu beobachten, was angesichts ihrer entsprechenden Extinktionskoeffizienten zu erwarten ist. Bis $t = 700$ s nimmt der Temperaturanstieg mit zunehmender Massenbelastung zu. Ab diesem Zeitpunkt steigt die

Temperatur von 0,07 Gew.-% schneller an als die von 0,1 Gew.-%, sodass die höchste Temperaturdifferenz von $\Delta T = 12,4 \text{ K}$ für die 0,07 Gew.-% Probe zu beobachten ist. Der zweithöchste Wert mit $\Delta T = 11,2 \text{ K}$ wird von der Probe mit 0,1 Gew.-% erzielt. Gemäß Abbildung 4-17 wurde für beide Proben eine Lichtabsorption von 100 % innerhalb der angegebenen Flüssigkeitstiefe ermittelt. Eine Erhöhung der Partikelbeladung über den Gewichtsanteil von 0,07 % hinaus geht also nicht mit einem höheren Temperaturanstieg einher. Die Probe mit 0,02 Gew.-% erreicht eine Temperaturerhöhung von $\Delta T = 10,4 \text{ K}$. Im Vorfeld wurde für diese Probe eine Lichtabsorption von 97 % berechnet. Die nicht vollständig genutzte Lichtabsorption drückt sich also in einem geringeren Temperaturanstieg aus.

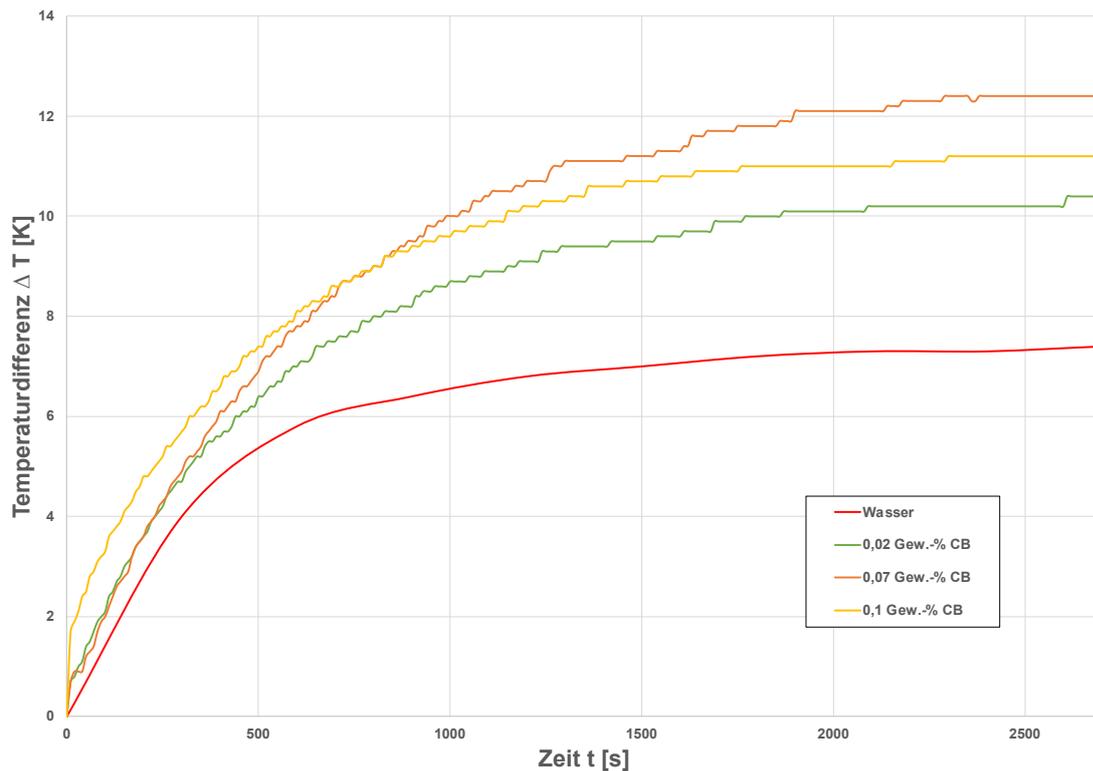


Abbildung 4-19: Ergebnisse zur Temperaturerhöhung von CB-Nanofluiden mit 0,02 Gew.-%, 0,07 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und Wasser bei einer Bestrahlungsdauer von 2700 Sekunden

In Abbildung 4-20 sind die Ergebnisse der Temperaturdifferenzen von Fe_3C -Nanofluiden mit den nach Abbildung 4-18 bestimmten Massenbeladungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer dargestellt. Alle drei Fe_3C -Proben zeigen eine höhere Temperaturdifferenz gegenüber Wasser. Dabei ist zu erkennen, dass die Verläufe von und 0,05 Gew.-% und 0,15 Gew.-% ähnlich sind. Die Maximalen Temperaturdifferenzen liegen bei $\Delta T = 11,6 \text{ K}$ und $\Delta T = 11,7 \text{ K}$. Die höchste Temperaturdifferenz wird von der 0,2 Gew.-% Probe mit einem Wert von $\Delta T = 12,2 \text{ K}$ erzielt. Im Falle des Fe_3C ist somit ein erhöhter Temperaturanstieg mit zunehmender Massenbeladung zu erkennen.

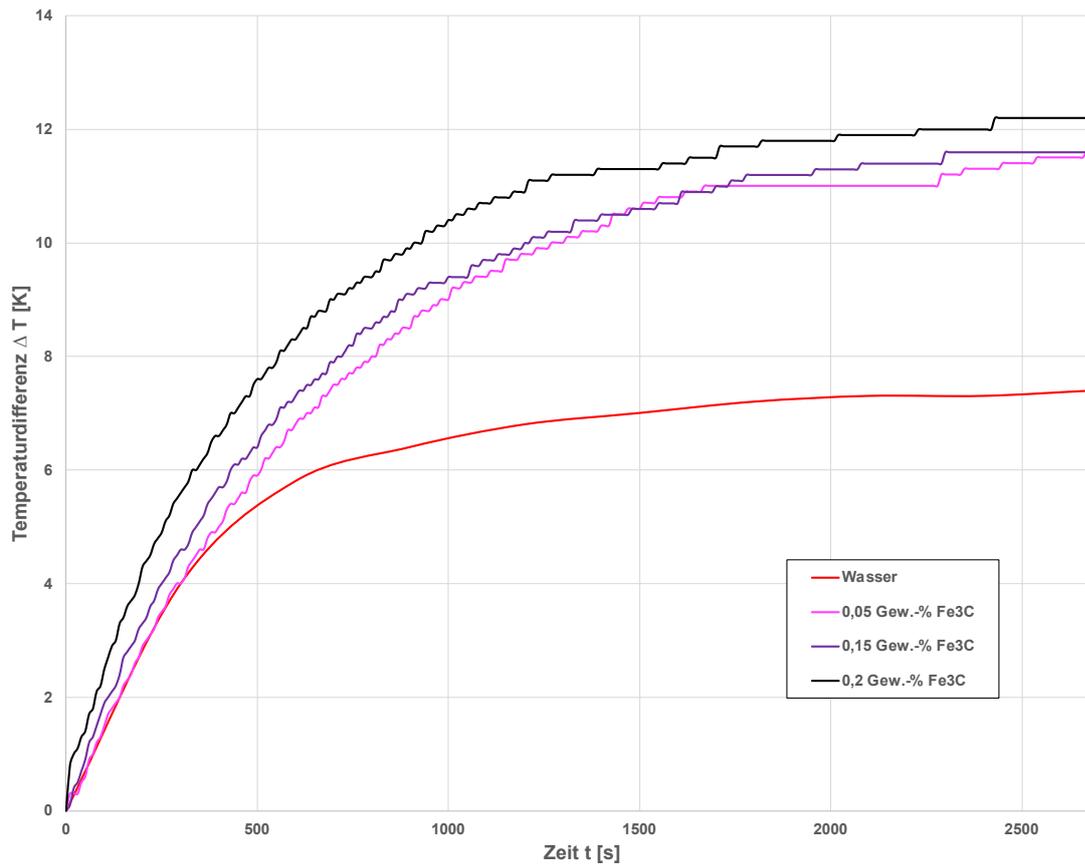


Abbildung 4-20: Ergebnisse zur Temperaturerhöhung von Fe₃C-Nanofluiden mit 0,05 Gew.-%, 0,015 Gew.-%, 0,2 Gew.-% und Wasser bei einer Bestrahlungsdauer von 2700 Sekunden

4.3.1.8 Photothermische Energieeffizienz

Die Nanofluiden lediglich basierend auf ihrer maximalen Temperaturdifferenz zu bewerten, wäre nicht zielführend. In der Realität zirkuliert die Absorberflüssigkeit innerhalb der Struktur des Sonnenkollektors, so dass die Fähigkeit, die verfügbare Sonnenstrahlung innerhalb eines kurzen Zeitintervalls effizient in thermische Energie umzuwandeln, von entscheidender Bedeutung ist. Um die Nanomaterialien direkt miteinander zu vergleichen, wurde daher die photothermische Energieeffizienz nach Gl. 3-6 für ein Zeitintervall von $\Delta t = 900$ s berechnet. Die Ergebnisse von CB- und Fe₃C-Nanofluiden mit den untersuchten Massenbeladungen und Wasser sind in Abbildung 4-21 dargestellt.

Das Diagramm zeigt, dass Wasser in dem betrachteten Zeitraum eine photothermische Effizienz von 11,3 % aufweist. Für alle untersuchten Nanofluiden ist eine Effizienzsteigerung gegenüber Wasser zu beobachten. Die höchste photothermische Energieeffizienz liegt für CB bei 0,07 Gew.-% mit einem Wert von 16,7 %, was einer Effizienzsteigerung von 48,4 % gegenüber Wasser bedeutet. Für Fe₃C kann die höchste Effizienz für die 0,2 Gew.-% Probe mit einem Wert von 17,4 % beobachtet werden. Im Vergleich zu Wasser bedeutet das eine Effizienzsteigerung um 54,6 %.

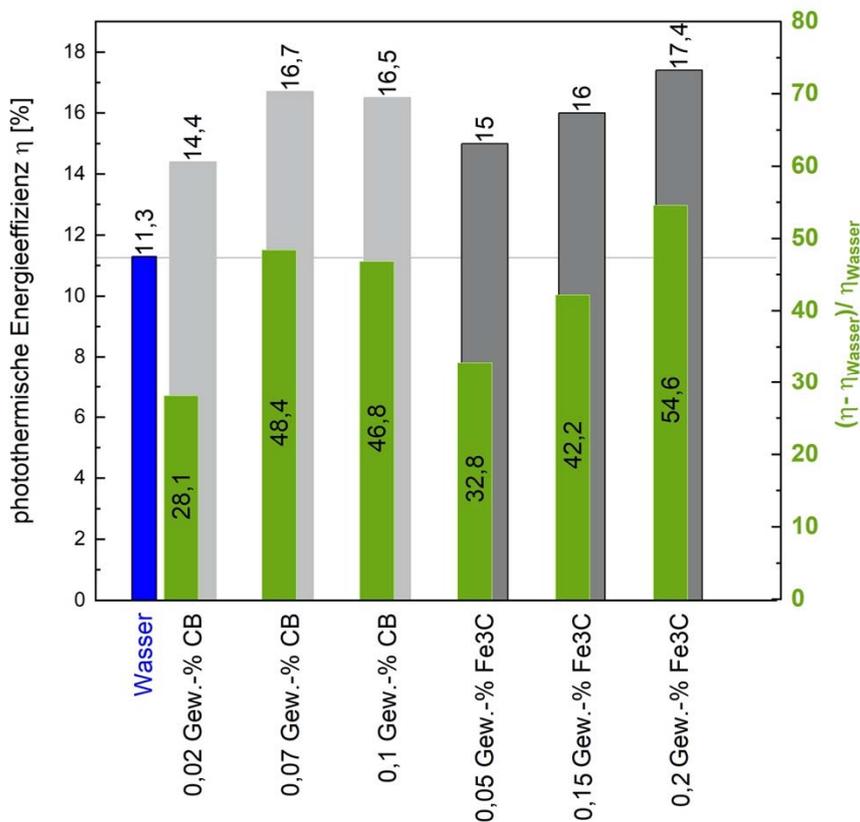


Abbildung 4-21: Ergebnisse der photothermischen Energieeffizienz von CB- und Fe₃C-Nanofluiden bei einer Bestrahlungsdauer von $t = 900$ s zum direkten Vergleich der Materialien. Die Effizienz der Nanofluiden sind in grau hinterlegt. Die grüne Sekundärachse kennzeichnet die prozentuale Effizienzsteigerung gegenüber Wasser (blau)

4.3.1.9 Fazit zur photothermischen Energieumwandlung

Die Ergebnisse der photothermischen Energieumwandlung haben gezeigt, dass die optimale Partikelbeladung in der Trägerflüssigkeit bei einer Flüssigkeitstiefe von 0,57 cm für CB 0,07 Gew.-% beträgt, was genau der Beladung entspricht, bei der die Lichtabsorption erstmals 100% erreicht. Für Fe₃C wurde zwar im Vorfeld ein Wert von 0,15 Gew.-% ermittelt, eine weitere Beladung von 25 % führte jedoch zu einem besseren Ergebnis, so dass das experimentell ermittelte Optimum bei 0,2 Gew.-% liegt. Diese Ergebnisse werden als Grundlage für die Dimensionierung eines Nanofluids für einen realen DASC verwendet.

4.3.2 Carbon Black- und Zementit-Nanofluiden in einem realen DASC

Die bisher erzielten Ergebnisse der photothermischen Energieumwandlung beruhen auf einem System, das eine Flüssigkeitstiefe von 0,57 cm vorsieht. Reale Solarkollektoren haben jedoch eine Flüssigkeitstiefe, die um ein Vielfaches höher ist. Im Folgenden wird auf Grundlage der erzielten Ergebnisse eine Extrapolation der Eigenschaften der Nanofluiden für realer DASC vorgenommen. Für die Geometrie eines realen DASC wird dazu eine Flüssigkeitstiefe von 10 cm und ein Flüssigkeitsvolumen von 40 Liter angenommen. Das Vorgehen erfolgt analog zu Kapitel 4.3.1.3 mit Hilfe des solargewichteten Absorptionsanteil, sodass die Partikelbeladung bestimmt wird, die eine 100 %-tige Lichtabsorption bewirkt. Für Fe₃C wird die Partikelbeladung um 25 % beaufschlagt, da die Ergebnisse der photothermischen Energieeffizienz gezeigt haben, dass eine weitere Erhöhung der Beladung um diesen Wert mit einer Steigerung der Effizienz verbunden ist. Hieraus ergibt sich eine Partikelbeladung von

0,0022 Gew.-% für CB und 0,0056 Gew.-% für Fe₃C. Es wird nochmal deutlich, dass die Partikelbeladung bei einer Hochskalierung der Flüssigkeitstiefe um ein Vielfaches reduziert werden kann. Eine Materialkostenabschätzung eines Nanofluides für ein DASC mit einem 40 Liter Flüssigkeitsvolumen ist in Tabelle 4-3 dargestellt

Tabelle 4-3: Materialkostenabschätzung für ein DASC auf Nanofluid-Basis mit einem Innendurchmesser von 10 cm und einem Flüssigkeitsvolumen von 40 Liter [32] [33] [34]

	CB	Fe ₃ C
Kommerziell erhältlich	Ja	Nein
Kollektordurchmesser d [cm]	10	10
Nanomaterialpreis [€/g]	0,6	10
Partikelbeladung [Gew.-%]	0,0022	0,0056
Partikelmenge in 40 Liter [g]	0,88	2,24
Additivmenge in 40 Liter [g]	0,88	2,24
Kosten [€]	≈ 2	≈ 25

Die Kosten der Nanofluiden beinhalten lediglich die Materialkosten der Nanopartikel und die Kosten des Additivs. Für das CB respektive *SUPER C65* [32] ist dabei eine konkrete Angabe möglich, da das Material kommerziell erhältlich ist. Die Kosten für *DisperByk-18* sind online nicht einsehbar. Nach internen Quellen liegt der Preis bei etwa 1 €/g. Für Fe₃C ist hier eine grobe Abschätzung anhand der Präkursoren gemacht worden. Die Kosten für Eisenpentacarbonyl (Fe(CO)₅) liegen bei ungefähr 3 €/ml [33] und die von Ethen (C₂H₂) bei 30 €/kg [34]. Aus den Molverhältnissen der Reaktionsgleichung ergibt sich ein Materialpreis für die Synthese von etwa 10 €/g. Die Energiekosten für die Herstellung wurden hier vernachlässigt. Weitere Flüssigkeiten wie beispielsweise Ethylenglykol, die in der Regel zugesetzt werden, wurden hier ebenfalls nicht betrachtet.

4.3.3 Vergleich unterschiedlicher Röhrensysteme im Feldversuch

Um die Anwendung von Nanopartikeldispersionen in einer Solarthermie-Anlage zu erproben, wurde ein Rohrleitungsexperiment entworfen. Der Aufbau orientiert sich an kommerziell üblichen Vakuumrohr-Sonnenkollektoren, die vereinfacht und im kleineren Maßstab nachgebaut wurde. Dazu wurden je 10 UV-durchlässige Plexiglasrohre der Firma H&S Kunststofftechnik verbaut. Diese wurden mit handelsüblichen PVC-Rohrverbindern zu drei Rohrsystemen nach Abbildung 4-22 verbaut. Die Flüssigkeit wurde mittels einer Schlauch-Laborpumpe mit 360 ml/min kontinuierlich im Kreis gepumpt. Jedes System ist baugleich und fasst 0,8 l. Die Temperatur wurde am Ausgang erfasst. Um die Nanopartikel-Dispersion mit

der etablierten Methode vergleichen zu können, wurde eines der Systeme schwarz beschichtet.

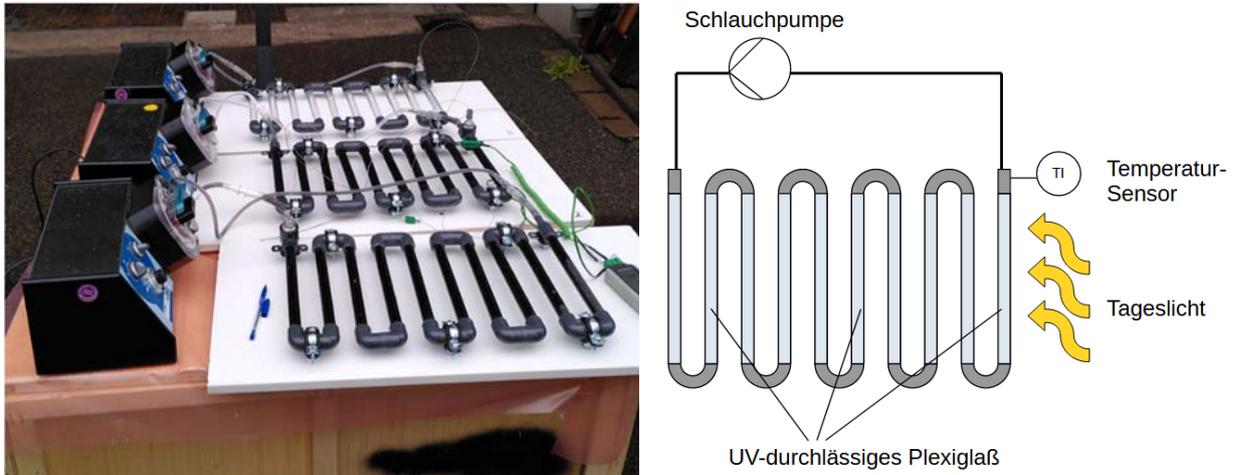


Abbildung 4-22: Links der Versuchsaufbau mit (von oben nach unten) klaren Plexiglasröhren gefüllt mit Wasser, schwarzen Plexiglasröhren gefüllt mit Wasser und klaren Plexiglasröhren gefüllt mit CB-Dispersion. Rechts der schematische Versuchsaufbau

Mit den Aufbauten wurden mehrere Versuche an verschiedenen Tagen durchgeführt. Dabei wurden nur Tage mit klarem Himmel und Standorte im Außenbereich mit direkter Sonneneinstrahlung gewählt. Zuerst wurden jeweils das schwarze Rohrsystem und ein System mit klaren Plexiglasröhren und CB-Dispersion gegen ein Kontrollsystem mit klaren Röhren und Wasser getestet.

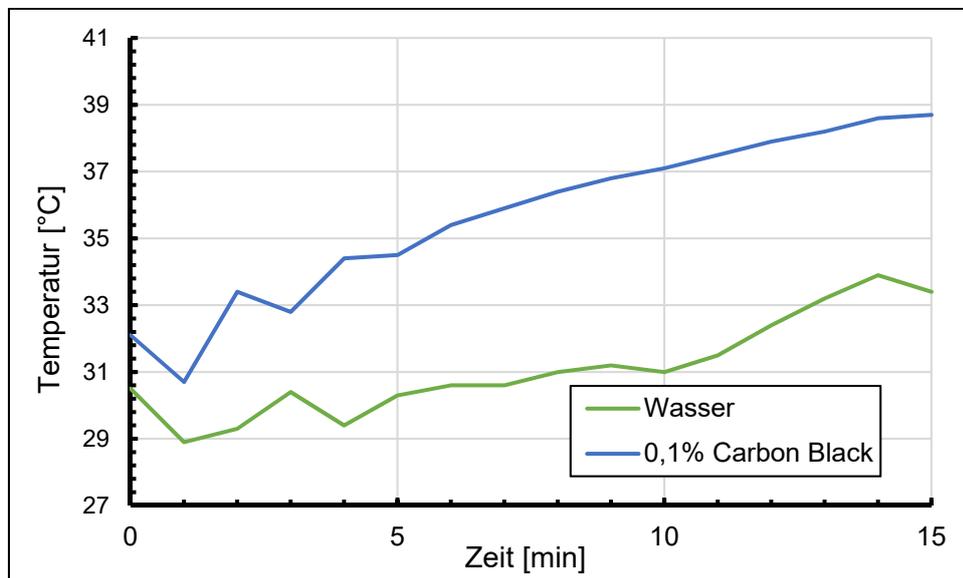


Abbildung 4-23: Versuch am 31.05.23, 14:00, mit Carbon Black-Dispersion und Wasser

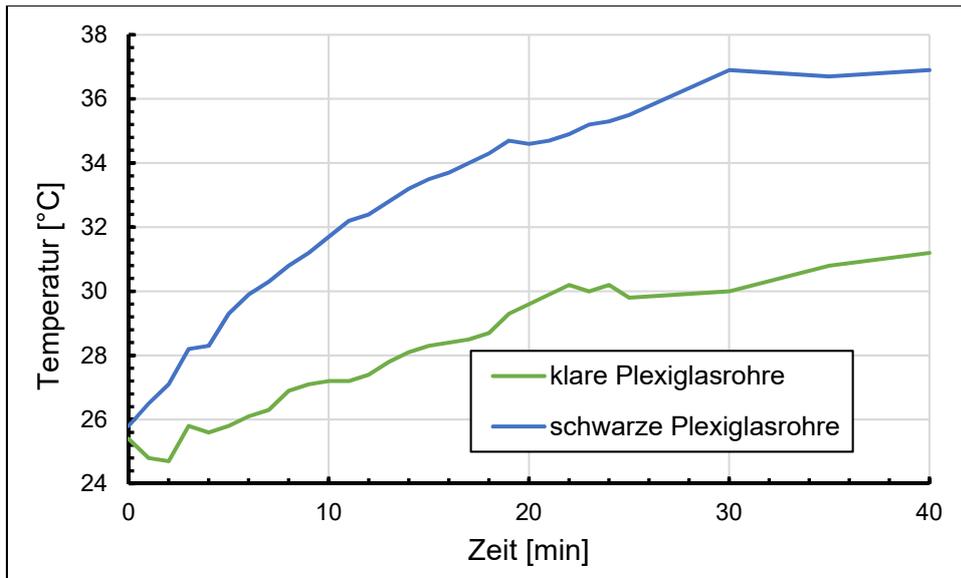


Abbildung 4-24: Versuch am 14.06.23, 14:30 mit Wasser in klaren sowie schwarzen Plexiglasrohren

Hierbei zeigen sich beide Systeme gegenüber dem Kontrollsystem überlegen. Allerdings lassen sich Dispersion und schwarze Rohre hiermit nicht vergleichen. Da die Experimente im Feld stattfanden, fand jeder Versuch unter anderen Bedingungen in Bezug auf Außentemperatur, Sonneneinstrahlung, Wind, etc. statt. Um Carbon Black direkt mit den schwarzen Rohren vergleichen zu können, wurden alle folgenden Versuche mit allen drei Systemen simultan durchgeführt. Hier wurden die Aufbauten für je eine Stunde der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt und die Temperatur in den ersten 15 Minuten jede Minute, danach alle 5 Minuten gemessen.

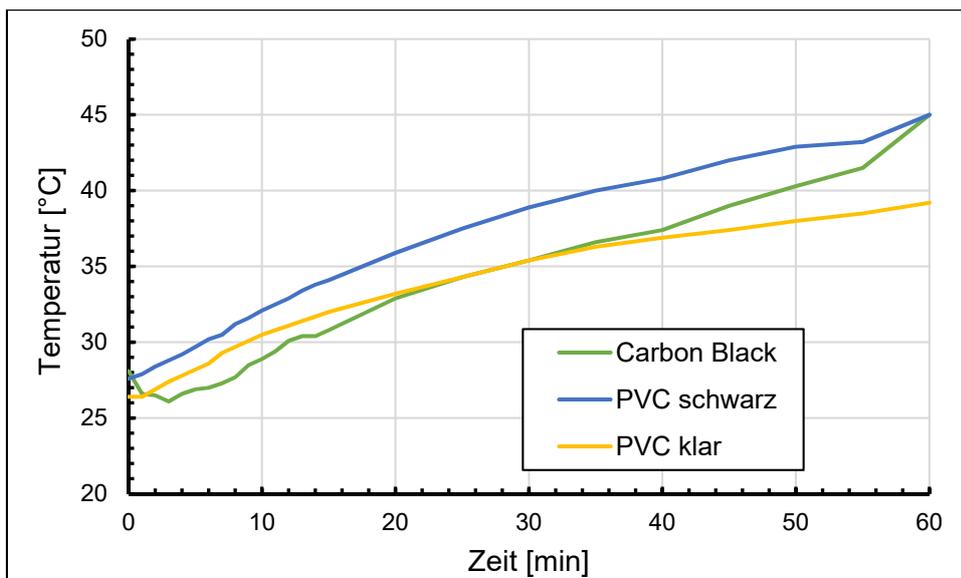


Abbildung 4-25: Versuch am 06.09.23, 11:10

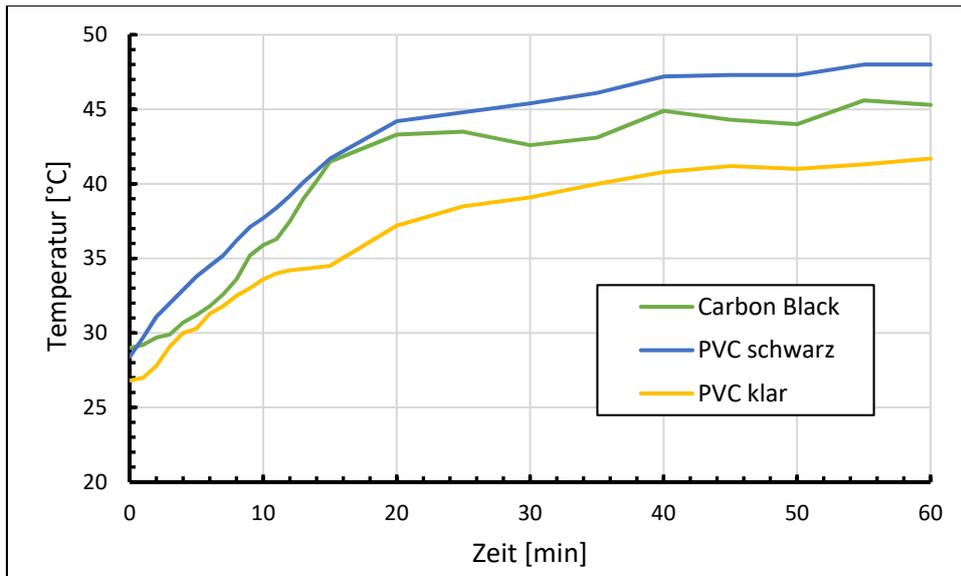


Abbildung 4-26: Versuch am 06.09.23, 14:15

Hier zeigen sich die schwarzen Rohre sowie die CB-Dispersion der Kontrollmessung mit Wasser eindeutig überlegen. Dabei scheint die Dispersion photothermisch etwas schlechter Wärme absorbieren. Der unstete Verlauf der Wärmefunktion weist auf komplexe Wärmeabsorptionsprozesse hin.

4.4 ARBEITSPAKET 5 (AP5): NUMERISCHE STRÖMUNGSSIMULATIONEN

4.4.1 Numerische Methoden zur Simulation des Nanofluids

Die numerische Simulation leistet einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des komplexen Verhaltens von Fluiden oder Fluid-Teilchen-Wechselwirkungen. Die numerische Analyse einer konventionellen Flüssigkeitsströmung erfordert die Verteilung von Druck-, Geschwindigkeits- und Temperaturfeldern, die in der Regel durch die Lösung der konventionellen Transportgleichungen von Flüssigkeiten, einschließlich der Kontinuitätsgleichungen, der Navier-Stokes-Gleichungen und der Energiegleichung, bewertet werden. Im Falle einer Fluid-Partikel-Strömung werden diese Gleichungssysteme in der Regel gezielt für beide Phasen erweitert, indem die Wechselwirkungen zwischen Strömung und Partikeln berücksichtigt werden. Bei Nanofluiden ist es aufgrund der kleinen Größe und der großen Anzahl von Nanopartikeln, die mit der umgebenden Flüssigkeit interagieren, äußerst schwierig, sowohl die Effekte auf der Makro- als auch auf der Nanoskala zu erfassen, ohne außerordentlich hohe Rechenkosten zu verursachen. Abhängig von der Problemstellung und Anwendung wurden daher verschiedene numerische Modelle zur Beschreibung des Nanofluids entwickelt, um die spezifischen Skaleneffekte zu erfassen. Die Übersicht der verfügbaren Modelle ist in der Abbildung 4-27 dargestellt.

Die CFD-Modellierung von Nanofluiden kann im Allgemeinen in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden: Einphasige und zweiphasige Modelle. Nanofluiden verhalten sich im Prinzip von Natur aus wie zweiphasige (oder mehrphasige) Fluide. Daher kann die klassische Theorie der Feststoff-Flüssigkeits-Mischung auf Nanofluiden angewendet werden, bei der die Basisflüssigkeit und die Nanopartikel als zwei einzelne Phasen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Temperaturen modelliert werden.

Zweiphasige Ansätze können wiederum in zwei allgemeine Modelle unterteilt werden: Euler-Euler und Euler-Lagrange. Beim Euler-Lagrange-Ansatz wird das Basisfluid als Kontinuum betrachtet, während die Nanopartikel als diskrete Phase betrachtet werden, in der die Trajektorien der einzelnen Partikel auf der Grundlage der verschiedenen einwirkenden Kräfte berechnet werden. Beim Euler-Euler-Ansatz hingegen werden sowohl das Basisfluid als auch die Nanopartikel als Kontinuum betrachtet. Auf der Grundlage dieses Ansatzes können die Modelle in (i) Mixture, (ii) Volume of Fluid (VOF) und (iii) Eulersche Modelle unterteilt werden.

Andererseits kann die Suspension eines Nanofluids, obwohl sie von Natur aus ein Zweiphasenfluid ist, immer noch als homogenes Fluid betrachtet werden, wenn einige geeignete Annahmen getroffen werden. So wird beispielsweise davon ausgegangen, dass die ultrafeinen Nanopartikel leicht in der Trägerflüssigkeit dispergiert werden können, so dass sowohl die Trägerflüssigkeit als auch die Nanopartikel als im thermischen Gleichgewicht befindlich betrachtet werden, ohne dass zwischen ihnen ein Schlupf entsteht. Unter diesen Annahmen wurden die Nanofluidе in vielen Studien als einphasige Flüssigkeiten behandelt.

In einphasigen Modellen werden die Gleichungen nur für eine effektive flüssige Phase gelöst. Basierend auf den Annahmen und berücksichtigten Kräften können einphasige Modelle in drei Hauptansätze unterteilt werden: (i) homogene, (ii) thermische Dispersion und (iii) Buongiorno-Modelle. Die detaillierten mathematischen Beschreibungen, Annahmen, Vorteile und Grenzen aller Modelle werden in [35] ausführlich beschrieben.

Obwohl zweiphasige Ansätze realistische Ergebnisse liefern können, sind sie im Vergleich zu einphasigen Modellen mit hohen Rechenkosten verbunden. Unter den zweiphasigen Ansätzen ist der Euler-Lagrange Ansatz der akkurateste, benötigt jedoch im Allgemeinen deutlich mehr Rechenzeit als der Euler-Euler-Ansatz, da die Flugbahnen der einzelnen Partikel individuell berechnet werden. Für höhere Partikelkonzentrationen ist der Euler-Lagrange-Ansatz daher meist nicht durchführbar.

Da in diesem Forschungsvorhaben die Partikel des Nanofluid ultrafein sind und die Flüssigkeit durch Pumpen kontinuierlich zirkuliert, kann davon ausgegangen werden, dass die Nanopartikel gleichmäßig dispergiert sind und sich im thermischen Gleichgewicht mit der Basisflüssigkeit befinden. Daher kann das Nanofluid in dieser Studie als einphasiges Fluid betrachtet werden, so dass der numerische Aufwand handhabbar bleibt.

Das vorhandene Nanofluidmodell musste im Rahmen des Projekts weiterentwickelt werden. Um die Absorption von Strahlungsenergie durch Nanopartikel zu berücksichtigen, wird das Buongiorno-Modell als Basismodell gewählt, da es die beiden wichtigsten Transportmechanismen in Nanofluiden - Brownsche Diffusion und Thermophorese - in den maßgeblichen Gleichungen berücksichtigt, die sich auf die Konzentrationsschwankungen von Nanopartikeln auswirken können. Die vollständige mathematische Beschreibung und Umsetzung wird in der nächsten Sektion beschrieben.

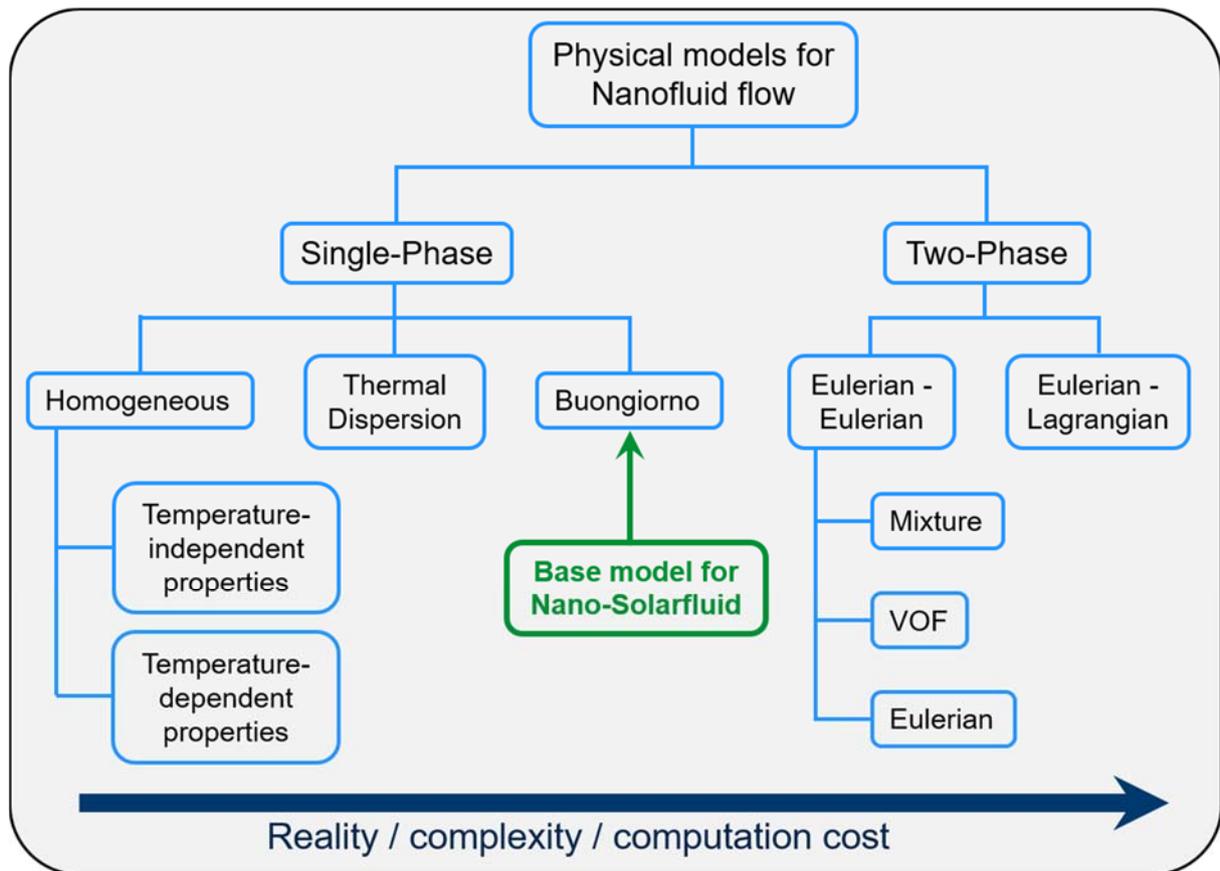


Abbildung 4-27: Diagramm der verschiedenen Nanofluid-Physikmodelle, nach Komplexität [35]

4.4.2 Numerische Modellierung in OpenFOAM®

Die meisten kommerziellen CFD-Methoden besitzen bereits verschiedene Ein- und Mehrphasenmodelle als Standard. Wie jede andere kommerzielle Software verfügt auch die Open-Source-CFD-Software OpenFOAM® über eine große Anzahl vordefinierter Standard-Solver, die für eine Vielzahl von strömungsdynamischen Anwendungen, einschließlich Mehrphasenströmungen und Partikeln, verwendet werden können. Darüber hinaus bietet OpenFOAM® aufgrund seiner objektorientierten C++-Struktur eine große Flexibilität, um jedes bestehende Modell gezielt für ein bestimmtes Problem zu erweitern. Daher wird OpenFOAM ausgewählt, um das von Buongiorno entwickelte Modell als Basismodell zu implementieren und es dann weiter zu entwickeln, um die Absorption der Strahlungsenergie durch Partikel zu berücksichtigen.

Buongiorno [36] untersuchte die Auswirkungen von sieben verschiedenen Schlupfmechanismen zwischen der Trägerflüssigkeit und den Nanopartikeln: Trägheit, Brownsche Diffusion, Thermophorese, Diffusiophorese, Magnus-Effekt, Flüssigkeitsdrainage und Schwerkraft unter Vernachlässigung turbulenter Effekte, und kam zu dem Schluss, dass Thermophorese und Brownsche Diffusion die einflussreichsten Mechanismen für den Fluss und die Wärmeübertragung von Nanofluiden sind, die sich auf die Konzentrationsschwankungen der Nanopartikel auswirken können.

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen kann das Nanofluid durch vier gekoppelte Transportgleichungen beschrieben werden: Erhaltungssätze für Masse, Impuls, Energie und die Nanopartikelkonzentration. Die Lösung dieser vier Gleichungen liefert die Verteilung von Druck, Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentration der Nanopartikel unter Standard-Randbedingungen.

Mit diesem Ansatz kann das Nanofluid die Strahlungsenergie nur durch die Grenzstände, über geeignete Randbedingungen, oder als konstante Quelle absorbieren, aber nicht als volumetrischer strahlungsabhängiger Quellterm, da das Buongiorno-Modell keine Gleichung für die Verteilung der Strahlungsenergie im Nanofluid besitzt.

Daher wurde das Buongiorno-Modell um eine weitere Gleichung erweitert. Um die Verteilung der Strahlungsenergie im Nanofluidvolumen zu erhalten wurde die Strahlungstransportgleichung (Radiation Transport Equation) (RTE) in das Modell eingefügt und die entsprechenden Absorptions- und Emissionsstrahlungskomponenten mit der Energiegleichung gekoppelt. Als Ergebnis kann das komplette Nano-Solarfluid-Modell durch die folgenden 5 Gleichungen beschrieben werden:

Massenerhaltungssatz:

$$\underbrace{\nabla \cdot (\rho_{nf} \mathbf{U})}_{\text{Mass balance}} = 0 \quad \text{Gl. 4-3}$$

Impulserhaltungssatz:

$$\underbrace{\frac{\partial (\rho_{nf} \mathbf{U})}{\partial t}}_{\text{Temporal}} + \underbrace{\rho_{nf} (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U}}_{\text{Advection of fluid}} = \underbrace{-\nabla p}_{\text{Pressure Force}} + \underbrace{\nabla \cdot (\mu_{nf} (\phi) D(\mathbf{U}))}_{\text{Diffusion/Turbulence}} - \underbrace{\rho_{nf} \beta \mathbf{g} (T - T_0)}_{\text{Buoyancy-Boussinesq}} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Energieerhaltungssatz:

$$\underbrace{\frac{\partial (\rho_{nf} c_{p,nf} T)}{\partial t}}_{\text{Temporal}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{nf} c_{p,nf} \mathbf{U} T)}_{\text{Advection by fluid}} = \underbrace{\nabla \cdot (k_{nf} \nabla T)}_{\text{Thermal diffusion}} + (\rho c_p)_p \left[\underbrace{D_B \nabla \phi \cdot \nabla T + D_T \frac{\nabla T \cdot \nabla T}{T_0}}_{\text{Brownian diffusion and thermophoresis}} \right] + \underbrace{\kappa (1 + \phi) G - 4(e \sigma_{SB} T^4 + E)}_{\text{Absorbed and emitted irradiation}} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Ausgleich der Nanopartikel:

$$\underbrace{\frac{\partial \phi}{\partial t}}_{\text{Temporal}} + \underbrace{\mathbf{U} \cdot \nabla \phi}_{\text{Advection}} = \underbrace{\nabla \cdot \left[D_B \nabla \phi + D_T \frac{\nabla T}{T_0} \right]}_{\text{Thermophoresis \& Brownian diffu.}} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Strahlungstransportgleichung:

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{3\kappa(1+\phi) + \sigma_s(3-C)} \nabla G \right) - \kappa(1+\phi)G = -4(e\sigma_{SB}T^4 + E) \quad \text{Gl. 4-7}$$

Dabei ist U die Geschwindigkeit, p der Druck, g der Schwerkraftvektor, T die Temperatur und c_p die spezifische Wärmekapazität. ϕ ist der Volumenanteil der Nanopartikel im Nanofluid. κ , σ_s , e und σ_{SB} sind die Absorptions-, die Streu-, die Emissions- bzw. die Stefan-Boltzmann-Konstanten. G ist die Strahlungsintensität und E ist der externe konstante Beitrag. C ist der lineare Legendre-Koeffizient.

D_B und D_T sind Brownsche Diffusions- und Thermophoresekoeffizienten, die sich wie folgt beschreiben lassen:

$$D_B = \frac{k_B T}{3\pi\mu_{nf}d_p} \quad \text{und} \quad D_T = 0.26 \frac{k_{nf}}{2k_{nf} + k_p} \frac{\mu_{nf}}{\rho_{nf}} \phi.$$

ρ_{nf} , μ_{nf} , $c_{p,nf}$, k_{nf} und β_{nf} sind die Dichte, die Viskosität, die spezifische Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit bzw. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Nanofluids. Diese können als Funktion der Eigenschaften der Trägerflüssigkeit und der Partikel berechnet werden. In dieser Arbeit werden diese Eigenschaften wie folgt berechnet:

$$\rho_{nf} = \rho_f (1 - \phi) + \rho_p \phi \quad \text{Gl. 4-8}$$

$$\mu_{nf} = \mu_f (1 + 2.5\phi) \quad \text{Gl. 4-9}$$

$$c_{p,nf} = \frac{\rho_f c_{p,f} (1 - \phi) + \rho_p c_{p,p} \phi}{\rho_{nf}} \quad \text{Gl. 4-10}$$

$$k_{nf} = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - \phi(k_p - k_f)} k_f \quad \text{Gl. 4-11}$$

Bei allen Gleichungen stehen die Indizes f , p und nf für die Trägerflüssigkeit, die Partikelphase bzw. das Nanofluid.

Mit dieser Modellbildung ist eine sehr effiziente und gleichzeitig akkurate Lösung der betrachteten Fragestellung möglich.

4.4.3 Simulationsergebnisse

4.4.3.1 Vergleich mit dem Laborexperiment

Da das Modell auf zahlreichen Annahmen beruht, muss es validiert werden, bevor es für die Simulationen von Rohrleitungsexperimenten verwendet wird. Neben den thermophysikalischen Parametern benötigt das Modell auch viele Koeffizienten, die mit der photothermischen Energieumwandlung zusammenhängen, z. B. Absorption, Emission, Streuung usw. Die thermophysikalischen Parameter können durch Kombination der Parameter der Trägerflüssigkeit und der Partikel berechnet werden, aber die mit der photothermischen Energieumwandlung zusammenhängenden Koeffizienten sind entweder unbekannt oder sehr schwierig experimentell zu messen. Um den Prozess der photothermischen Energieumwandlung im Detail zu verstehen und auch die möglicherweise damit zusammenhängenden Parameter zu bestimmen, wurden Experimente im Labormaßstab für verschiedene Nanofluidproben durchgeführt, wie in Abbildung 4-15 dargestellt. Durch diese Experimente war es möglich, neben den ansteigenden Temperaturprofilen aufgrund der photothermischen Energieumwandlung, nur den Extinktionskoeffizienten (oder Abschwächungskoeffizienten) für die verschiedenen Nanofluid-Proben zu bestimmen, anstatt die Absorptions- und Streukoeffizienten separat zu ermitteln, wie im Abschnitt 4.3.1.4 beschrieben. Der Extinktionskoeffizient wird als die Summe der Streu- und Absorptionskoeffizienten beschrieben. Es ist schwierig, die Proportionalität der Absorptions- und Streukoeffizienten allein aus dem Schwächungskoeffizienten zu bestimmen. Da das

Modell auf der Grundlage der Absorptions- und Streukoeffizienten funktioniert, wurde angenommen, dass die Streuung gleich Null ist, so dass der Extinktionskoeffizient dem Absorptionskoeffizienten entspricht. Mit dieser Annahme und geeigneten Randbedingungen wurden die Simulationen für das Wasser und das 0,1 Gew.-% Ruß-Nanofluid unter Verwendung des in der Abbildung 4-28 gezeigten Rechengebiets durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4-29 dargestellt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Durch das Fehlen der korrekten Koeffizienten ist es äußerst schwierig, eine quantitative Übereinstimmung mit den gemessenen Versuchsergebnissen zu erzielen. Jedoch ist das Modell bei Annahme von Nullstreuung trotzdem in der Lage ist, eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu liefern.

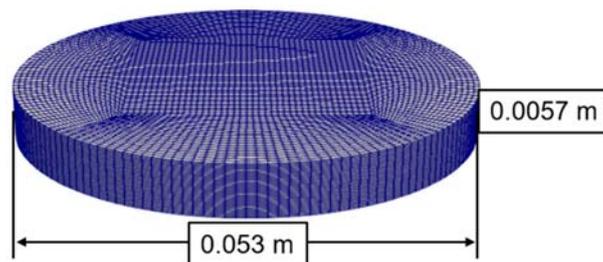


Abbildung 4-28: Der Berechnungsbereich für Validierungssimulationen entspricht dem Aufbau des Laborexperiments

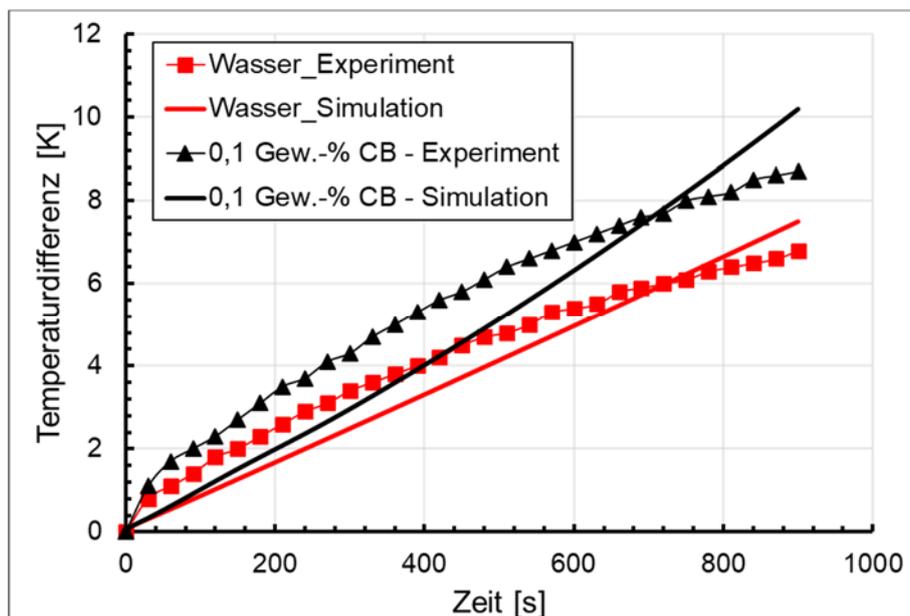


Abbildung 4-29: Vergleich der simulierten und gemessenen Temperaturänderung an der Oberseite des Bereichs für Wasser und 0,1 Gew.-% Ruß-Nanofluid.

4.4.3.2 Vergleich mit dem Rohrleitungsversuch

Unter Berücksichtigung des aus den Laborexperimenten ermittelten Absorptionskoeffizienten (Extinktionskoeffizient mit der Annahme von Nullstreuung) wurde die Simulation für das Rohrberechnungsgebiet (siehe Abbildung 4-30) für 0,1 Gew.-% Ruß-Nanofluid durchgeführt, um einen Vergleich mit dem Plexiglasrohr-Experiment zu ermöglichen. Der Durchmesser

($d=0,018\text{m}$) und die Länge ($l=2,5\text{m}$) des Berechnungsbereichs entsprechen der Größe des Plexiglasrohr-Experiments (Abbildung 4-22). Die Anfangs- und Randbedingungen entsprachen den Versuchen vom 06.09.23 (Abbildung 4-26) für Plexiglasrohre mit CB-Nanofluid. Der Einfachheit halber wurde die Sonneneinstrahlung auf der oberen Rohrhälfte als gleichmäßig konstant mit 500 W/m^2 angenommen, während für die untere Rohrhälfte die Marshak-Strahlungs-Randbedingung mit einem Emissionsgrad von 0,3 angenommen wurde. Die 500 W/m^2 Sonneneinstrahlung werden auf der Grundlage der Tatsache berechnet, dass "die jährliche Sonneneinstrahlung in Deutschland etwa 1000 kWh/m^2 beträgt und die Anzahl der Sonnenstunden pro Jahr etwa 2000 Stunden beträgt" [37]. Da das Nanofluid im Experiment kontinuierlich in einem geschlossenen Kreislauf durch eine Pumpe umgewälzt wurde, werden die Parameter am Auslassbereich in den Simulationen auf den Einlassbereich zurückgeführt. Das simulierte Ergebnis mit diesen Anfangs- und Randbedingungen ist in der Abbildung 4-31 dargestellt. Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, dass das Modell unter geeigneten Randbedingungen eine recht gute qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Rohrleitungsexperiments erzielt.

Diese Validierung basiert zwar auf der Annahme der Nullstreuung, die weit von der Realität entfernt ist, das Ziel dieser Modellvalidierung war es jedoch, einen geeigneten Satz von Koeffizienten, Parametern und Randbedingungen zu erhalten, so dass das Modell für weitere qualitative Studien eingesetzt werden kann.

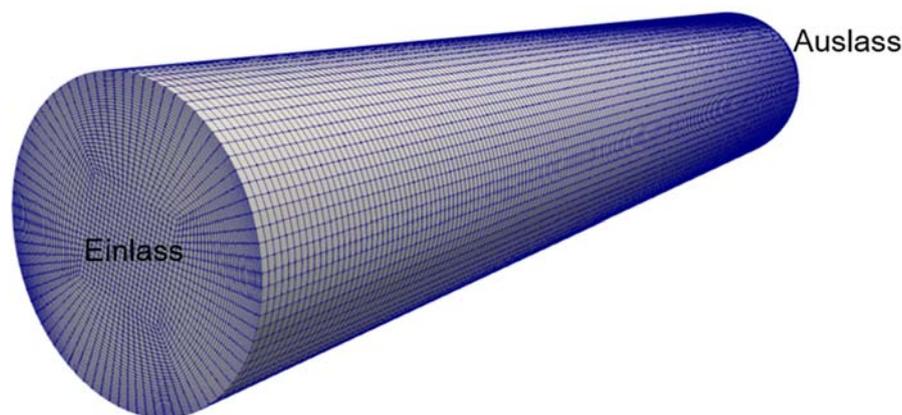


Abbildung 4-30: Der Berechnungsbereich für die Simulationen von Rohrleitungsversuchen

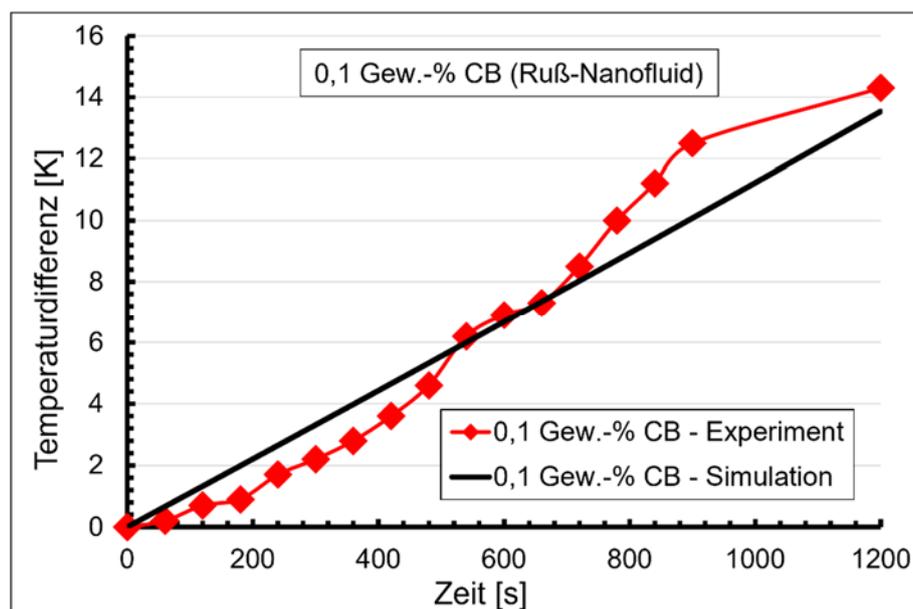


Abbildung 4-31: Vergleich der simulierten und gemessenen Temperaturänderung am Auslass für 0,1 Gew.-% Ruß-Nanofluid im Plexiglasrohr

4.4.3.3 Einfluss der Intensität der Sonnenstrahlung auf die photothermische Energieumwandlung

Um die Auswirkung der Sonnenstrahlungsintensität auf die photothermische Energieumwandlung im Nanofluid zu verstehen, wurden die Simulationen mit der in Abbildung 4-30 gezeigten Berechnungsdomänengeometrie für verschiedene Sonnenstrahlungsintensitäten von 250 W/m^2 , 500 W/m^2 und 750 W/m^2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-32 dargestellt.

Bei diesen Simulationen wurde die Temperaturverteilung am Auslass auf den Einlass zurückgeführt, um die Strömung im geschlossenen Kreislauf zu berücksichtigen. Wie erwartet kann man aus der Abbildung erkennen, dass der Temperaturanstieg mit der Intensität der Sonneneinstrahlung zunimmt. Mit anderen Worten, die Effizienz der photothermischen Energieumwandlung im Nanofluid steigt mit der Strahlungsintensität. Anstelle des 2,5 m langen Berechnungsbereichs wurden hier zusätzlich Simulationen für 1 m, 1,5 m und 2 m durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Temperaturanstiegsraten für eine bestimmte Sonnenintensität unabhängig von der Länge des Berechnungsbereichs sind, da die Strömung im geschlossenen Kreislauf fließt und die Temperaturanstiegsrate im Nanofluid nur von der Zeit abhängt, die das Nanofluid der Sonnenstrahlung ausgesetzt ist.

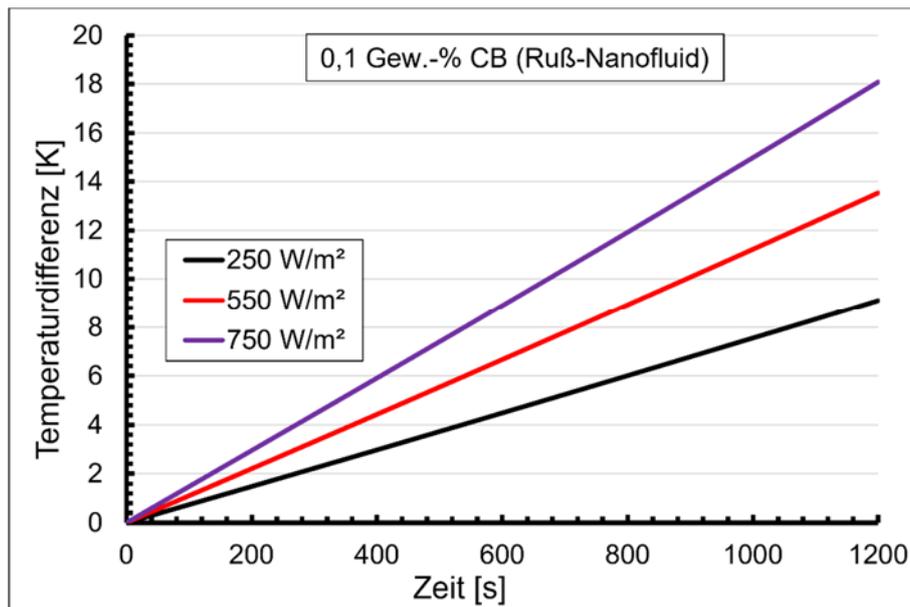


Abbildung 4-32: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Intensität der Sonnenstrahlung auf die photothermische Energieumwandlung in einem 0,1 Gew.-% Ruß-Nanofluid in einem Plexiglasrohr

4.4.3.4 Einfluss von Partikelkonzentration und Geschwindigkeit auf den Druckverlust (Pumpleistung)

Wenn das Nanofluid als Solarabsorberflüssigkeit in solarthermischen Anlagen oder anderen realen Anwendungen verwendet wird, muss das Nanofluid kontinuierlich im geschlossenen Kreislauf durch Pumpen umgewälzt werden. Die erforderliche Pumpleistung für die Flüssigkeitszirkulation hängt vom Druckabfall über den gesamten Weg ab, und dieser Druckabfall ist abhängig vom Massenstrom (oder der Geschwindigkeit) und der Viskosität des

Nanofluids. Das Vorhandensein von dispergierten Nanopartikeln im Nanofluid erhöht in der Regel die Viskosität des Trägerfluids im Vergleich zum reinen Fluid. Um die Auswirkung der Partikelkonzentration und der Geschwindigkeit des Nanofluids auf den Druckabfall zu analysieren, wurden die Simulationen für verschiedene Partikelkonzentrationen bei 0,0236 m/s Strömungsgeschwindigkeit und für verschiedene Geschwindigkeiten der Fluide bei 0,1 Gew.-% durchgeführt, wie in Abbildung 4-33 und Abbildung 4-34 gezeigt. Bei diesen Simulationen betrug die Größe des Berechnungsgebiets 1 m. Aus Abbildung 4-33 ist ersichtlich, dass der Druckabfall pro Längeneinheit mit der Partikelkonzentration zunimmt, da die Erhöhung der Partikelkonzentration die Viskosität des Nanofluids erhöht. Ebenso steigt der Druckabfall pro Längeneinheit erwartungsgemäß mit der Strömungsgeschwindigkeit (Abbildung 4-34).

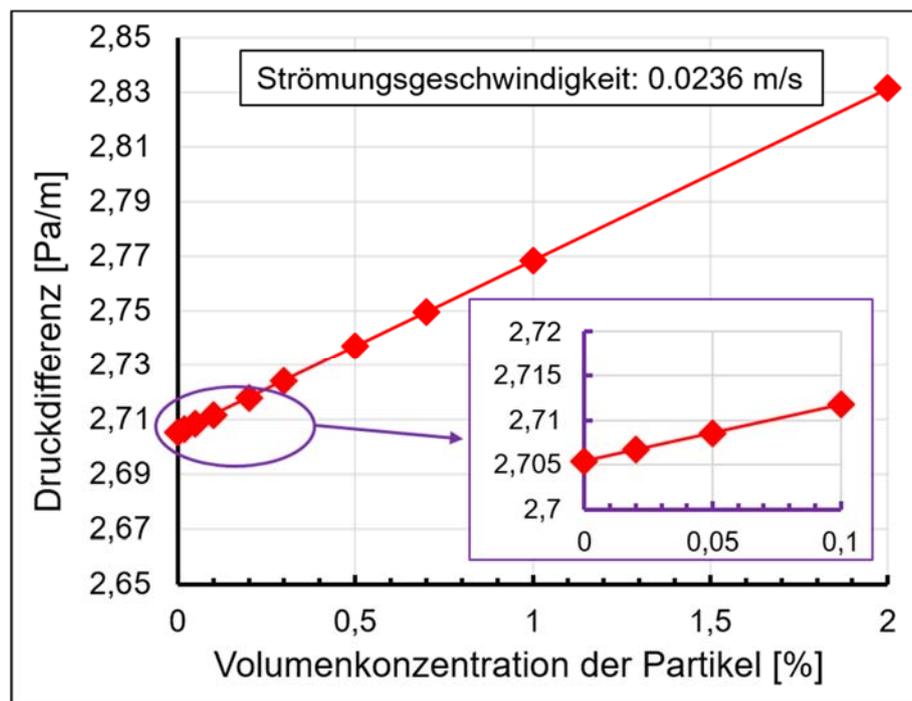


Abbildung 4-33: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Partikelkonzentration im Nanofluid auf den Druckabfall im Rohr

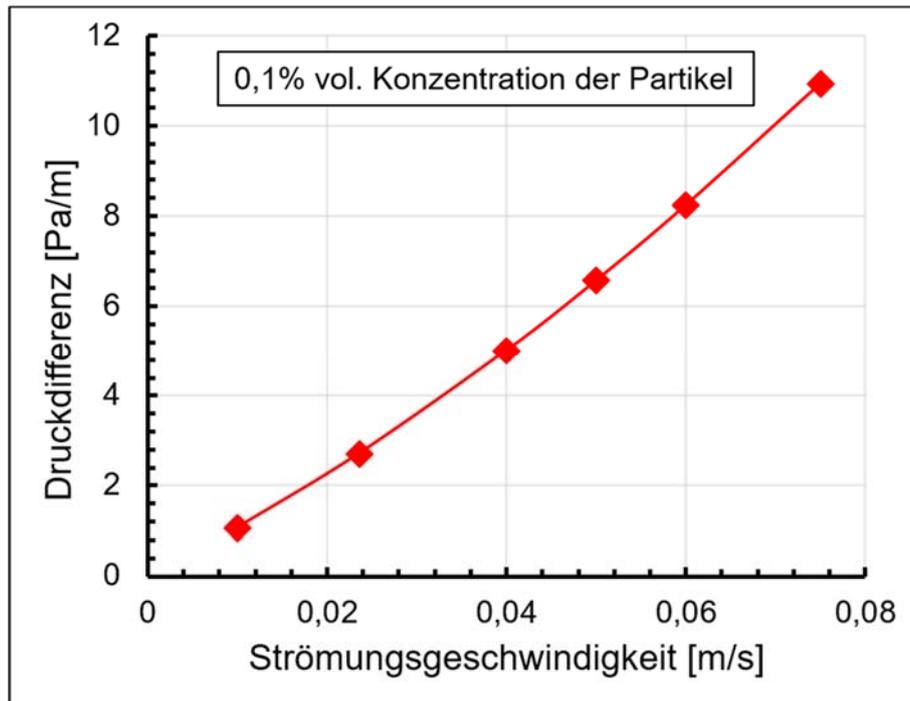


Abbildung 4-34: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeiten des Nanofluids auf den Druckabfall über das Rohr

5 TABELLARISCHE GEGENÜBERSTELLUNG DER DURCHFÜHRTEN ARBEITEN UND DES ERGEBNISSES MIT DEN ZIELEN

Arbeitspaket 1 (AP1): Partikelherstellung	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
AP1.1 Gasphasensynthese: Herstellung von Zementit (Fe_3C -Nanomaterialien) Variation von Phasenzusammensetzung und Morphologie Verwendung von Rußen als Alternativmaterial aus Verbrennungsprozessen	Zementit Nanopartikel konnten erfolgreich in der Gasphase hergestellt werden. Die Partikel liegen in Mischung mit Eisenoxiden und reinem Eisen vor. Ein maximaler Massenanteil von $\sim 70\%$ konnte erzielt werden. Weitere Bestandteile des Pulvers bestehen aus Eisenoxiden, welche sich vermutlich aus Eisenpartikeln, die während der Synthese entstanden gebildet haben. Bei Kontakt mit Sauerstoff fand im Folgenden die Oxidation statt. Vorliegendes reines Eisen ist vermutlich mit einer Oxidhülle versehen, welche die weitere Oxidation verhindert. Die Synthese von Zementit konnte somit erfolgreich durchgeführt werden. Kommerziell verfügbarer Ruß wurde beschafft und im weiteren Projektverlauf untersucht. <i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i>
AP1.2 Partikelcharakterisierung Elektronenmikroskopische Untersuchungen: REM + TEM BET-Messungen zur Bestimmung der spezifischen	Die Eisenkohlenstoffe (Zementitmaterialien und Ruße) wurden erfolgreich mittels Elektronenmikroskope und BET-Messungen charakterisiert. <i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i> Die geplanten SMPS Messungen im Abgasstrom des Reaktors konnten aufgrund einer zu hohen

Partikeloberfläche durchgeführt werden. SMPS Messungen im Gasstrom strukturelle Untersuchung mittels Röntgenbeugung (XRD)	Partikelanzahlkonzentration $> 10^6$ Partikel/cm ³ (Messgrenze) nicht durchgeführt werden. <i>Das angestrebte Ziel wurde nicht erreicht, wirkt sich jedoch nicht auf die finalen Ergebnisse des Projektes aus.</i>
Arbeitspaket 2 (AP2): Dispersionsherstellung	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
AP2.1 Auswahl Trägerflüssigkeit Verwendung von wässrigen Trägerflüssigkeiten mit Additiven Evaluation der Verwendung anderer Trägerflüssigkeiten unter Berücksichtigung der Material- und Flüssigkeitseigenschaften (Polarität)	Es wurden wässrige Medien mit additiven versetzt und daraus Dispersionen hergestellt. Zum Einsatz kamen: Additiv Disperbyk-2018 (BYK – Chemie GmbH) Additiv Polyvinylpyrrolidon PVP40 (Sigma-Aldrich) Unter Verwendung beider Additive wurden Dispersionen mit beiden Partikelarten (Zementit und Ruß) in AP 2.2 hergestellt <i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i>
AP2.2 Partikeltransfer in Trägerflüssigkeiten Überführung der Partikel in Trägerflüssigkeiten, unterschiedlichen Konzentrationen bzw. Masseverhältnissen (ii) Ultraschallverfahren und (iii) Microfluidizer®19.	Aus den Nanomaterialien und mit additiv versetzten wässrigen Medien wurden Dispersionen mittels: Ultraschall-Homogenisator SONOPULS HD 2200 (Bandelin electronic GmbH & Co. KG), Microfluidizer LM20 (Siemens AG), Dispermat (VMA-Getzmann GmbH) hergestellt. <i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i>
AP3.3 Dispersionscharakterisierung Messungen der Partikelgeometrie und -morphologie (DLS, REM) nach der Überführung geben Auskunft über den Agglomerationsgrad. Die Eigenschaften der hergestellten Dispersionen mit unterschiedlichen Feststoffbeladungen wurden durch DLS-Messungen und Absorptionsmessungen (DLS bzw. UV-VIS) bestimmt.	Die hergestellten Dispersionen wurden durch DLS Messungen untersucht. Dabei wurden sowohl additive als auch Beladungsgrad kontinuierlich angepasst, um stabile prozessierbare Dispersionen zu generieren. UV-VIS Messungen wurden zur Bestimmung der optimalen Massenkonzentration in der Trägerflüssigkeit für die effiziente Absorption der Sonnenenergie genutzt. Für Zementitpartikel und Carbon Black wurde so ein optimaler Beladungsgrad ermittelt und stabile Dispersionen hergestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Stabilisierung von Eisenkohlenstoffpartikeln deutlich schwieriger als die von Carbon Black ist. <i>Das angestrebten Ziele wurde erreicht.</i>
Arbeitspaket 3 (AP3): Partikelfunktionalisierung	
Forschungseinrichtung 1	

Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Erhöhung der Stabilität der Dispersion durch die Zugabe von Additiven zur Trägerflüssigkeit (z.B. Tenside), Zugabe von Funktionalisierungs-reagenzien in die Trägerflüssigkeit als Additive Zugabe von Funktionalisierungs-reagenzien in Abgas des Reaktors	In die wässrigen Trägermedien wurden die o.a. Additive hinzugefügt. Die Ergebnisse aus AP 3.3. belegen den Erfolg der Funktionalisierung durch Additive. <i>Die angestrebten Ziele wurden erreicht.</i> Die Zugabe von Additiven im Abgasstrom des Reaktors wurde nicht umgesetzt werden, da diese ausschließlich für Zementit möglich gewesen wäre. Die Ergebnisse für Carbon Black zeigen allerdings, dass technische Anwendungslösung mit Carbon Black als Partikelmaterial im Wasser kostengünstiger ist. In diesem Zusammenhang wurden die dadurch frei gewordenen Personalkapazitäten in AP 5 transferiert. <i>Das angestrebte Ziel wurde aufgrund einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nicht weiter verfolgt.</i>
Arbeitspaket 4 (AP4): Rohrleitungsexperimente	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Aufbau von zwei identischen Versuchsstände bestehend aus Rohrleitungssystemen und Flüssigkeitspumpen	Die vorgesehenen Versuchsstände wurden aufgebaut. Ein System wurde ohne Partikelbeladung mit herkömmlicher Technologie und der zweite Aufbau mit der neu zu entwickelnden partikelbeladenen Trägerflüssigkeit bestückt.
Durchführung von Experimenten mit Halogenlampen unter Laborbedingungen	Die Laboruntersuchungen wurden umfassend durchgeführt.
Durch Experimente wurde die Auswirkung der Partikelbeladung der Trägerflüssigkeit auf den Pumpvorgang wie auch das Partikelverhalten innerhalb der Flüssigkeit untersucht.	Das Pumpverhalten und die Auswirkungen auf die Stabilität der Dispersion wurden experimentell und numerisch untersucht.
DLS-Messungen der verwendeten Dispersionen	DLS Messungen wurden durchgeführt
Dispersion aus Nanomaterial und Trägerflüssigkeit im direkten Vergleich mit der reinen Trägerflüssigkeit getestet, um die auf dem Nanomaterial begründeten Unterschiede der der Strahlungsabsorption zu erkennen.	Die Strahlungsabsorption wurde im Rohrleitungssystem untersucht und mit reinem Wasser und einem konventionellen System verglichen. Die postulierten Unterschiede konnten deutlich nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass sowohl die Umwandlung der Sonnenstrahlung in Wärme über eine schwarze Beschichtung als auch die intrinsische Wandlung geeignet sind, um Flüssigkeiten zu erwärmen. Insbesondere gelingt mit beiden System die schnelle Aufheizung.

	<i>Die angestrebten Ziele innerhalb des AP wurden erreicht.</i>
Arbeitspaket 5 (AP5): Numerische Strömungssimulationen	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Implementierung des Einphasenmodells für das Nanofluid	<p>Einphasiges physikalisches Modell (Euler-Modell) für die Nanofluidströmung ist in OpenFOAM® implementiert, indem:</p> <ul style="list-style-type: none"> Die thermophysikalischen Eigenschaften des Nanofluids als Kombination der Eigenschaften des Basisfluids und des Nanomaterials durch verschiedene theoretische und empirische Modelle berechnet werden <p>Die Auswirkungen der Thermophorese und der Brownschen Diffusionsmechanismen auf die Strömung, die Wärmeübertragung und die Konzentration der Nanopartikel berücksichtigt werden.</p>
Weiterentwicklung des Euler-Modells durch Implementierung der Wärmeabsorption von Sonnenstrahlung durch Nanomaterialien.	<p>Das Eulersche Nanofluidmodell wurde für die photothermische Energieumwandlung durch die Nanopartikel weiterentwickelt. Dies wurde erreicht, indem</p> <ul style="list-style-type: none"> die Strahlungstransportgleichung für die Berechnung der Strahlungsverteilung implementiert wurde und die entsprechenden Absorptions- und Emissionskomponenten mit der Temperaturgleichung gekoppelt wurden.
Implementierung der numerischen Darstellung des Nanofluids als Zweiphasenmodell (Euler-Lagrange) zur Untersuchung des räumlichen und zeitlichen Verhaltens der Partikel-Fluid-Wechselwirkung	<p>Die Kopplung des kontinuierlichen fluiden Mediums (Euler) mit der diskreten Partikelphase (Lagrange) ist erfolgreich implementiert, wobei die Wechselwirkungen der einzelnen Partikel mit dem Fluid und ihre Trajektorien auf der Grundlage der Kräftebilanz berechnet werden.</p> <p>Dieses Modell wurde jedoch nicht für die photothermische Energieumwandlung durch einzelne Partikel weiterentwickelt, da die Simulationen mit diesem Ansatz für 0,1% volumetrische Partikel aufgrund der extremen Rechenzeiten und -ressourcen nicht durchführbar sind.</p>
Validierung des Eulerschen Nanofluidmodells	Das Modell wurde sowohl mit dem Experiment unter Laborbedingungen als auch mit dem Rohrleitungsexperiment validiert.

Durchführung von Simulationen mit verschiedenen Parametern	<p>Mit dem validierten Eulerschen Nanofluidmodell wurden Simulationen für verschiedene Strahlungsintensitäten durchgeführt, und die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur der Nanofluiden mit der Strahlungsintensität steigt.</p> <p>Simulationen mit verschiedenen Partikelkonzentrationen haben gezeigt, dass eine höhere Partikelkonzentration zu einem höheren Druckabfall aufgrund des Anstiegs der Viskosität und damit zu einer höheren Pumpleistung führt.</p> <p>Ebenso haben die Simulationen mit verschiedenen Geschwindigkeiten gezeigt, dass eine höhere Geschwindigkeit zu einem höheren Druckabfall und damit zu einer höheren Pumpleistung führt.</p>
	<i>Die angestrebten Ziele innerhalb des AP wurden erreicht.</i>

6 ANGABEN ZU DEN AUS DER ZUWENDUNG FINANZIERTEN AUSGABEN FÜR PERSONENMONATE DES WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN PERSONALS

Für die Bearbeitung des Vorhabens wurden 23 PM HPA A eingesetzt.

7 ERLÄUTERUNG DER NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT

In der Forschungseinrichtung waren das eingesetzte Personal und die geleisteten Arbeiten entsprechend dem Arbeitsplan angemessen und für den erzielten Projektfortschritt notwendig. Die durchgeführten Arbeiten erfolgten weitgehend planmäßig und entsprechend der im Projektantrag formulierten Zielstellungen. Allerdings wurde aufgrund einiger Verzögerungen eine ausgabenneutrale Verlängerung beantragt und bewilligt.

8 DARSTELLUNG DES WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN UND WIRTSCHAFTLICHEN NUTZENS DER ERZIELTEN ERGEBNISSE INSBESONDERE FÜR KMU SOWIE IHRES INNOVATIVEN BEITRAGS UND IHRER INDUSTRIELLEN ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN

8.1 SOLARTHERMIE

Als größter Endenergieverbrauchssektor Deutschlands kommt dem Wärmemarkt mit rund 57% Anteil eine bedeutende Rolle zu, wobei allein 66% auf Heizung und Warmwasserversorgung privater Haushalte entfallen. Im internationalen Umfeld ist die solarthermische Nutzung insbesondere im Bereich von Prozesswärme aus solarthermischen Kraftwerken von Interesse. In gemäßigten Klimata wie in Deutschland aber wegen fehlender direkter Sonnenstrahlung nicht für den kommerziellen Betrieb solarthermischer Kraftwerke geeignet ist [38]. Innerhalb der EU ist Deutschland mit 38% neu installierter Kollektorfläche

der größte Solarthermiemarkt (Stand 2009) [39]. Laut Umweltbundesamt werden 2% (entsprechen 8,9 TWh) der aus erneuerbaren Energieträgern bereitgestellten Wärme mittels Solarthermie erzeugt. So wird erwartet, dass der Einsatz erneuerbarer Energien u.a. im Bereich der Wärmeversorgung zu signifikanten Einsparungen von Heizöl führt.

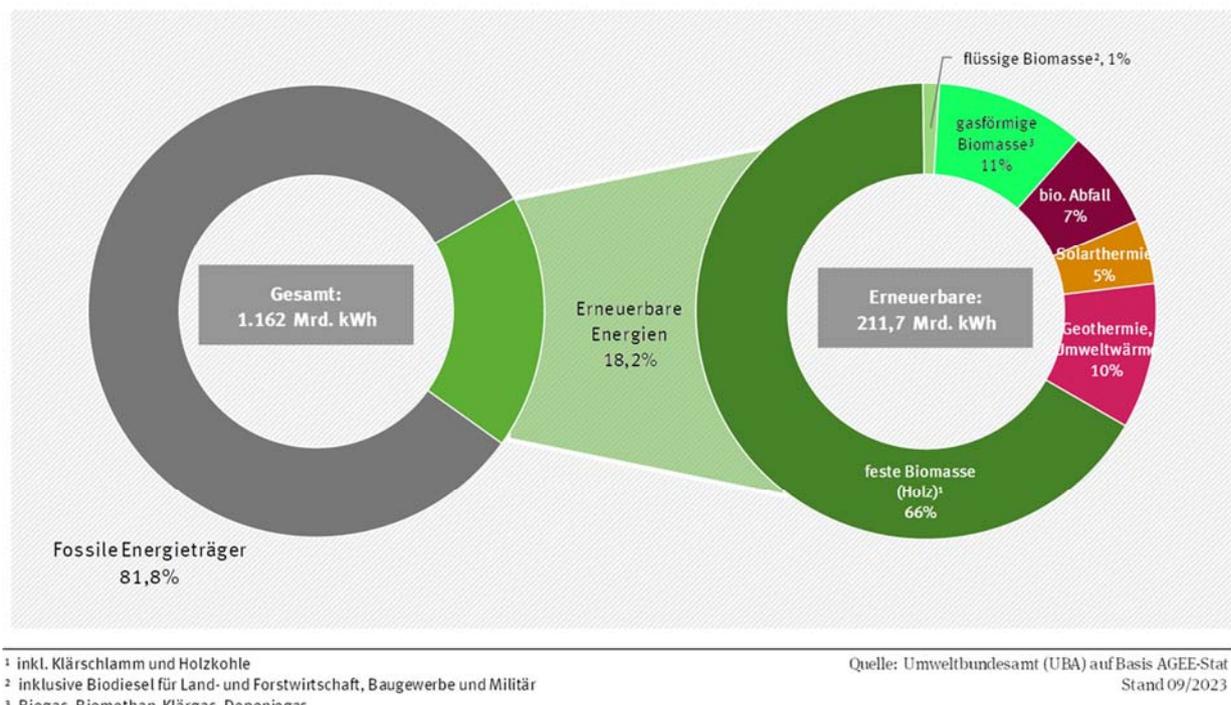


Abbildung 4-35: Statistik zum Anteil der erneuerbaren Energienutzung zur Wärme- und Kälteerzeugung des Umweltbundesamt (UBA) [40]

Abbildung 4-35 zeigt den 2023 aus erneuerbaren Energien in Deutschland gedeckten Wärmebedarf. Der Hauptanteil (ca. 66%) wird dabei durch biogene Festbrennstoffe erzeugt. Der Solarthermie fallen rund 5% zu, wobei dieser Wert in der gleichen Größenordnung liegt wie Geothermie, Biogas und biogene Anteile des Abfalls. Der signifikante Unterschied dieser drei Energiequellen zum biogenen Festbrennstoff ist jedoch die Art der Energiegewinnung. Während Solarthermie und Geothermie ausschließlich natürliche Quellen nutzen, werden insbesondere bei der Erzeugung von biogenen Brennstoffen sogenannte Energiepflanzen, auch von landwirtschaftlichen Flächen mit Intensivanbau genutzt. Der Anbau von Energiepflanzen auf begrenzten Flächen konkurriert mit der Nahrungsmittelproduktion und der Notwendigkeit des Schutzes natürlicher Ökosysteme. Dies gilt aufgrund der energieintensiven Anbaupraktiken auch für die Erzeugung von Agrartreibstoffen aus Mais und Weizen in den USA und aus Raps in Deutschland, für deren Anbau in den USA bereits ein Fünftel und in Deutschland zwölf Prozent des Ackerlandes genutzt werden.

Der BVMW sieht den Mittelstand als „Motor der Energiewende, denn es sind vor allem mittelständische Unternehmen, die für Innovationen im Energiebereich sorgen und tagtäglich vor Ort den Umbau der Energieversorgung durch ihre Produkte und Dienstleistungen vorantreiben“ [41]. Aus diesem Grund ist eine hohe wirtschaftliche Bedeutung des vorliegenden Vorhabens für KMU zu erwarten. Im Speziellen ist eine positive wirtschaftliche Auswirkung für Akteure im Bereich der Herstellung von Partikel sowie

Solarabsorberflüssigkeiten, Herstellung von Komponenten sowie Fertigung von Solarthermieanlagen, Installation von solarthermischen Systemen (Individuallösungen) und Pumpen bzw. Pumpsystemen (Elektriker) zu erwarten. Untermauert wird die Erwartung eines positiven Effekts durch die Bereitschaft entsprechender Unternehmen, im projektbegleitenden Ausschuss mitzuwirken.

8.2 NANOTECHNOLOGIE

Die Herstellung von Nanofluiden basiert einerseits auf der Nutzung geeigneter Trägerflüssigkeiten und andererseits auf der Herstellung hochspezifischer Nanopartikel, die als Feststoff in die Fluide eingebracht werden. Für die Anwendung der vorgesehenen Nanomaterialien in Fluiden für die Solarthermie ist nicht unbedingt mit dem Einsatz im Tonnenmaßstab zu rechnen, voraussichtlich reichen für die angestrebte Effizienzsteigerung bereits Partikelmengen im kg-Maßstab. Im Rahmen des Vorhabens konnte gezeigt werden, dass insbesondere die Zugabe von sehr günstigen Kohlenstoffpartikeln eine Effizienzsteigerung des Wärmetransfers ermöglicht. Als sehr positiv ist die schnelle Änderung der Temperatur während des Aufheizprozesses zu bewerten, da dies die Verweildauer im Röhrensystem verkürzt und somit einen schnellen Energietransfer in Puffersysteme ermöglicht. Ein optimaler Betriebspunkt für jeweilige Kollektorsysteme hinsichtlich durchfluss und Röhrendurchmesser kann durch Ingenieurbüros ermittelt werden. Für die Synthesereaktoren werden jeweils spezifische Teilkomponenten benötigt, die typischerweise von KMU gefertigt werden. Das vorliegende Vorhaben wird die Optimierung dieser Bauteile ermöglichen und damit einen neuen Markt für den Anlagenbau im Bereich der Nanopartikelsynthese eröffnen. Die Aufbauarbeiten werden voraussichtlich durch spezialisierte kleine Unternehmen umgesetzt, sowie die Anpassung bestehender Systeme numerisch von KMU z.B. Ingenieurbüros unterstützt. Auch für diese KMU sind keine wesentlichen Investitionskosten zu erwarten, so dass die Umsetzung der Synthese von hochspezifischen Materialien finanzierbar bleiben wird.

Auch bei den Herstellern der eigentlichen Solarthermieanlagen handelt es sich in vielen Fällen um KMU. Diese profitieren durch die angestrebte Effizienzsteigerung vom vorliegenden Vorhaben, ohne dass sie nennenswert in ihren bestehenden Herstellungsprozess eingreifen müssen. Mit den erreichten Forschungsergebnissen sind die Erschließung neuer weiterer Marktsegmente im Bereich solarthermischer Energiebereitstellung sowie die Nutzung der Ergebnisse in angrenzenden Marktsegmenten (z.B. Abwärmenutzung, thermische Energiespeicher) denkbar.

9 FORTSCHREIBUNG DES MIT DEM ANTRAG VORGELEGTE PLANES ZUM ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE Jahrestreffen (Teilnehmer aus Forschung und Anwendung)	März 2020
Bericht	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE Newsletter und IUTA Tätigkeitsbericht (Auflage ca. 1500 bzw 400)	Jährlich
Vortrag	Transfer der Ergebnisse bei internationalen Konferenzen	Teilnahme an <ul style="list-style-type: none"> - MRS Fall Meeting, Boston (virtuell) - AAAPM, Los Angeles 	07.12.2021 11.08.2023
Vortrag	Transfer der Ergebnisse bei nationalen Konferenzen	Teilnahme an <ul style="list-style-type: none"> - NRW-Nanokonferenz - NRW-Nanokonferenz 	21.-23.04.2021 23./24.05.2023
Publikation	Veröffentlichung der Ergebnisse in intern. Fachzeitschriften	z.B. Experiments in Fluids, Chemical Engineering Science, Advanced Sustainable Systems	Ab 2024
Internetpräsenz	Rasche & umfassende Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA	Seit Quartal III 2020
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Fortlaufende Diskussion der Forschungsergebnisse mit den Mitgliedern des PA	Vorstellung des Projekts und Diskussion der geplanten Arbeiten Vorstellung des Projekts und der ersten erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens Vorstellung der Ergebnisse und Diskussion Abschlusspräsentation und Diskussion der erzielten Ergebnisse	Entfallen wg Corona 03.11.2021 09.05.2023 Geplant: 26.09.2023 (keine Zusage der PA Mitglieder)

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE-Fortbildungsseminar	Ab Juli 2024
Ausstellung	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Nationale Messen (durch CENIDE)	Ab Juli 2024
Publikation	Veröffentlichung der Ergebnisse in internationalen Fachzeitschriften und internationalen Tagungen	z.B. Experiments in Fluids, Chemical Engineering Science, Advanced Sustainable Systems	Ab Juli 2024
Internetpräsenz	Rasche & umfassende Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA	30.03.2024

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. D. Cullity und C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, 2008.
- [2] M. Loster, *Total Primary Energy Supply – From Sunlight*.
- [3] U. T. R. Piria, *Solar Thermal Action Plan (STAP). European Solar Thermal Industry Federation (ESTIF). Kurzfassung. 26 Seiten.*http://www.estif.org/fileadmin/estif/content/policies/STAP/Solar_Thermal_Action_Plan_2007_A4.pdf. Zuletzt abgerufen am 26.07.2019..
- [4] B.D.E.W. Bundesverband der E.&W.: *Entwicklung des Wärmeverbrauchs in Deutschland* 16. März 2022. Zugriffen: 2. November 2022. [Online]. Verfügbar unter:https://www.bdew.de/media/documents/20220511_W%C3%A4rmeverbrauchsanalyse_Foliensatz_2022_final.pdf.
- [5] „Solarthermische Kraftwerke“. Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, 2022. Zugriffen: 1. November 2022. [Online]. Verfügbar unter:https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Dossier/foerdergebiete.html?cms_docId=69528.
- [6] V. Wesselak, T. Schabbach, T. Link und J. Fischer, *Handbuch Regenerative Energietechnik*, Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [7] I. Wole-osh, E. C. Okonkwo, S. Abbasoglu und D. Kavaz, „Nanofluids in Solar Thermal Collectors: Review and Limitations,“ *International Journal of Thermophysics*, Bd. 41, September 2020.
- [8] M. Sainz-Mañas, F. Bataille, C. Caliot, A. Vossier und G. Flamant, „Direct absorption nanofluid-based solar collectors for low and medium temperatures. A review,“ *Energy*, Bd. 260, p. 124916, 2022.
- [9] W. Chamsa-Ard, S. Brundavanam, C. C. Fung, D. Fawcett und G. Poinern, „Nanofluid Types, Their Synthesis, Properties and Incorporation in Direct Solar Thermal Collectors: A Review,“ *Nanomaterials*, Bd. 7, Nr. 6, p. 131, 2017.
- [10] K. S. Reddy, N. R. Kamnapure und S. Srivastava, „Nanofluid and nanocomposite applications in solar energy conversion systems for performance enhancement: a review,“ *International Journal of Low-Carbon Technologies*, Bd. 12, Nr. 1, pp. 1-23, 2017.
- [11] K. R. V. Subramanian, T. N. Rao und A. Balakrishnan, *Nanofluids and Their Engineering Applications*, 1st Edition Hrsg., Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [12] R. Saidur, T. C. Meng, M. Hasanuzzaman und A. Kamyar, „Evaluation of the effect of nanofluid-based absorbers on direct solar collector,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Bd. 55, Nr. 21-22, pp. 5899-5907, 2012.
- [13] L. Rayleigh, „On the diffraction of light by spheres of small relative index,“ *Proceedings of the Royal Society of London*, Bd. 614, pp. 219-225, 1914.

- [14] G. Mie, „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösunge,“ *Annalen der Physik*, Bd. 25, Nr. 3, pp. 377-445, 1908.
- [15] P. Bouguer, *Essai d'optique, Sur la gradation de la lumière*, Kessinger Publishing, 1729.
- [16] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, 1969.
- [17] B. F. Kock, *Zeitaufgelöste Laserinduzierte Inkandeszenz (TR-LII): Partikelgrößenmessung in einem Dieselmotor und einem Gasphasenreaktor*, Duisburg-Essen: Cuvillier Verlag, 2006.
- [18] „Refractive index of C (Carbon, diamond, graphite, graphene, carbon nanotubes) - Query-Pyrolytic,“ [Online]. Available: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Query-Pyrolytic>. [Zugriff am 9 12 2022].
- [19] W. D. Drotning, „Optical properties of solar-absorbing oxide particles suspended in a molten salt heat transfer fluid,“ *Solar Energy*, Bd. 20, Nr. 4, pp. 313-319, 1978.
- [20] „National Renewable Energy Laboratory - NREL: Reference Air Mass 1.5 Spectra,“ [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>. [Zugriff am 15 11 2022].
- [21] A. Gimeno-Furió, R. Martínez-Cuenca, R. Mondragón, A. F. V. Gasulla, C. Doñate-Buendía, G. Mínguez-Vega und L. Hernández, „Optical characterisation and photothermal conversion efficiency of a water-based carbon nanofluid for direct solar absorption applications,“ *Energy*, Bd. 212, p. 118763, 2020.
- [22] B. V. Balakin, M. Stava und A. Kosinska, „Photothermal convection of a magnetic nanofluid in a direct absorption solar collector,“ *Solar Energy*, Bd. 239, pp. 33-39, 2022.
- [23] „Carbon Black - Struktur und Eigenschaften,“ Universität Duisburg-Essen, [Online]. Available: https://duepublico2.uni-due.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005431/02Carbon_Black.pdf. [Zugriff am 10 11 2022].
- [24] T. Hülser, „*Strukturelle und magnetische Eigenschaften von Eisenkarbid- und Eisenoxid-Nanopartikeln*“. Zugegriffen: 1. November 2022. [Online]. Verfügbar unter: https://www.uni-due.de/imperia/md/images/aglorke/abschlussarbeiten/7_diplomarbeit_huelser.pdf.
- [25] „Zementit,“ Wikipedia, [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Zementit&oldid=216807518>. [Zugriff am 30 10 2021].
- [26] M. A. Khairul, K. Shah, E. Doroodchi, R. Azizian und B. Moghtaderi, „Effects of surfactant on stability and thermo-physical properties of metal oxide nanofluids,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Bd. 98, pp. 778-787, 2016.

- [27] „Technisches Datenblatt DisperByk-2018,“ BYK-Chemie GmbH, [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/produkte/additive-nach-namen/disperbyk-2018>. [Zugriff am 22 11 2022].
- [28] S. He, „Fertigung der ersten Ultraschall-Homogenisatoren mit Röhrentechnik,“ [Online]. Available: <https://www.igz.ch/downloads/5270/SONOPULS-d.pdf>. [Zugriff am 10 11 2022].
- [29] D. Burger, „Herstellung, Modifikation und Analyse sterisch stabilisierter, fluorierter Modellkolloide in wässriger Dispersion,“ 2015. [Online]. Available: <https://freidok.uni-freiburg.de/fedora/objects/freidok:10355/datastreams/FILE1/content>. [Zugriff am 6 12 2022].
- [30] M. Volk, „Experimentelle Ermittlung der Messunsicherheit bei Inline-Transmissionsmessungen von Solargläsern,“ Technische Hochschule Köln, Köln, 2020.
- [31] M. Tawfik, X. Tonnellier und C. Sansom, „Light source selection for a solar simulator for thermal applications: A review,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 90, pp. 802-813, 2018.
- [32] „C-ENERGY SUPER C65 Conductive Carbon Black,“ Nanografi Nano Technology, [Online]. Available: <https://nanografi.com/battery-equipment/c-nergy-super-c65-conductive-carbon-black/>. [Zugriff am 7 12 2022].
- [33] „Eisen(0)-pentacarbonyl >99.99% trace metals basis | Sigma-Aldrich,“ [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/>. [Zugriff am 10 12 2022].
- [34] „Ethen - kaufen, tauschen, bestellen oder füllen - Gasido.de,“ [Online]. Available: <https://www.gasido.de/industriegase/spezialgase/ethen-kaufen-bestellen-nachfullen>.
- [35] O. Mahian, L. Kolsi, M. Amani, P. Estelle, G. Ahmadi, C. Kleinstreuer, J. S. Marshall, M. Siavashi, R. A. Taylor, H. Niazmand, S. Wongwises, T. Hayat, A. Kolanjiyil, A. Kasaeian und I. Pop, „Recent advances in modeling and simulation of nanofluid flows - Part I: Fundamentals and theory,“ *Physics Reports*, Bd. 790, pp. 1 - 48, 2019.
- [36] J. Buongiorno, „Convective Transport in Nanofluids,“ *J. Heat Transfer*, Bd. 128, Nr. 3, pp. 240-250, 2006.
- [37] Solarwatt, [Online]. Available: <https://www.solarwatt.de/ratgeber/einstrahlungskarte>. [Zugriff am 28 02 2024].
- [38] R. Pitz-Paal, H. Gladen und W. Platzer, „Solarthermische Kraftwerke—Exportschlager ohne Heimatmarkt,“ *FVEE Themen „Forschung für globale Märkte erneuerbare Energien“*, Berlin, p. 79, 2009.
- [39] M. Futterlieb, *Solarthermische Wärmeerzeugung-Rahmenbedingungen und Förderstrategien im regenerativen Wärmesektor in Deutschland und Spanien*, Univerlag tuberlin, 2011.
- [40] U. (UBA), *Wärmeverbrauch aus erneuerbaren Energien [online] zugegriffen am 24.01.2024* <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen#wuerme>.

- [41] R. S. M. Ohoven, „Motor der Energiewende. Energiepolitische Forderungen des Mittelstands. Bundesverband mittelständische Wirtschaft (BVMW) e.V.“ *DER Mittelstand*, 2018.