UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



El diagrama de equilibrio de fases LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ y su aplicación al diseño de materiales para el almacenamiento térmico de energía por calor sensible

T E S I S D O C T O R A L

Presentada para optar al título de Doctor por:

Adrián Caraballo Franco
Ingeniero Químico

Madrid, 2024

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales

Doctorado en Ingeniería Ambiental, Química y de los Materiales

El diagrama de equilibrio de fases LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ y su aplicación al diseño de materiales para el almacenamiento térmico de energía por calor sensible

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor por:

Adrián Caraballo Franco
Ingeniero Químico

Bajo la dirección de:
Dr. Santos Galán Casado
Dr. Ángel Caballero Cuesta

Madrid, 2024

Título: El diagrama de equilibrio de fases LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ y su aplicación al diseño de materiales para el almacenamiento térmico de energía por calor sensible

Autor: Adrián Caraballo Franco

Programa de Doctorado: Ingeniería Ambiental, Química y de los Materiales

Dirección de Tesis:

Dr. Santos Galán Casado, Profesor Titular en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid (Director)

Dr. Ángel Caballero Cuesta, Investigador Científico en el Instituto de Cerámica y Vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Revisores Externos:

Tribunal de Tesis:

Fecha de Defensa de Tesis:

A mi familia

Agradecimientos

Una Tesis es un proyecto a largo plazo en el que da tiempo a que numerosas personas participen del proceso y quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas que han contribuido de alguna manera en la realización de este trabajo de investigación.

Quiero agradecer a mis directores, Ángel Caballero y Santos Galán por su guía, apoyo y dedicación a lo largo de todo este proceso. Su experiencia y consejos fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Sin ellos, esta Tesis no habría sido posible.

Quiero dar las gracias a Pilar Pena, pues ella fue mi primera mentora en este camino y quien me animó a recorrerlo. Igualmente, a Sara Serena, por su constante orientación y soporte, una parte de esta Tesis es tuya también.

También quiero agradecer a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y al Instituto de Cerámica y Vidrio por brindarme los recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación. De este último, a Alberto Pérez y Luis Contreras por su colaboración y asistencia técnica.

Quiero darle las gracias a mi familia que siempre ha estado ahí sin tener que pedirlo. A mis padres, porque su educación y cariño han hecho de mí lo que soy hoy. A María, por su paciencia y afecto en todo momento. Y a mis hijos Ciro y Darío, mi fuente constante de alegría y motivación a lo largo de este viaje académico.

Finalmente, agradezco a todas las personas que de alguna manera contribuyeron a este proyecto, aunque no estén mencionadas aquí de manera específica. Su colaboración y apoyo fueron fundamentales en este camino hacia la culminación de esta Tesis.

Abstract

Renewable energies are one of the most important actions in the fight against climate change. The development of thermal energy storage materials that increase the operating temperature range and energy density is a line of research with enormous potential. The development of chloride-based molten salts is a relevant option due to their lower energy cost and higher operating temperature. Those based on sodium and potassium chlorides, and to a lesser extent lithium chloride, have been the subject of research. However, there are no studies of this type of salts containing strontium chloride and therefore it is essential to carry out research in this direction, especially when this compound is a strategic mineral for the European Union and of which Spain represents a third of the world production.

The study of the LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ system, in fact the pseudoternary system, (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$, by complete solid solution in the LiCl-NaCl system, aimed to define compositions where molten salts can be formulated. The well-established binary systems were critically reviewed, except for the KCl-$SrCl_2$ system which presents discrepancies in its definition, which determined its experimental evaluation. The ternary systems where $SrCl_2$ is present showed erroneous and inconsistent data and were experimentally evaluated to build a reliable database for thermodynamic modeling. The pseudobinary system (LiNa)Cl_{ss}-$SrCl_2$ and the LiCl-KCl-$SrCl_2$ system were redefined and certain inconsistencies in the NaCl-KCl-$SrCl_2$ system were corrected.

The configuration of the system (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$ was established, being divided into two pseudoternary subsystems (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ and (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl and their experimental evaluation allowed to define the areas where the liquid phase is formed at the lowest temperature.

The thermodynamic description of the system was carried out using the CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) methodology and Thermo-Calc software. The adjustment of the interaction parameters of the re-evaluated systems allowed to build a consistent database, named *LiNaKSr-Cl*, to reliably model the pseudoternary system and the subsystems that comprise it. A regular or subregular sublattice model and the Muggianu geometric model were applied, obtaining the first thermodynamic model of the (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$ system. The establishment of isoplethal sections allowed to determine, in the (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 subsystem, the minimum global temperature of liquid phase formation, 325.1 °C at a mass composition of: 46.1 % LiCl, 11.1 % NaCl, 35.2 % KCl and 7.6 %

$SrCl_2$.

Two new compositions were defined as a compromise between maximizing their energy density, using the General Solution Model (GSM), specific heat, obtained by the thermodynamic model used for the phase diagram, and minimizing their energy cost. The optimization yielded two new compositions (in mass), 32.3 % LiCl 13.1 % NaCl 49.6 % KCl and 5.0 % $SrCl_2$ and 24.8 % LiCl 9.5 % NaCl 53.4 % KCl and 12.3 % $SrCl_2$, which melted at 350 °C and incorporated maximum and minimum values of $SrCl_2$.

The three compositions obtained presented properties equal to or improved from those of their chloride-based commercial competitors at a substantially lower specific cost. These salts have an operating temperature of around 150 degrees Celsius higher, at a cost between 2.5 and 4 times lower than the reference salt based on nitrates, although in exchange they have an energy density 50 % lower. Finally, from the point of view of industrial application of these salts, a wide range of compositions has been defined, which not only take into account technical considerations but also economic and opportunity factors at each moment.

Resumen

Las energías renovables suponen una de las acciones de mayor relevancia en la lucha contra el cambio climático. El desarrollo de materiales de almacenamiento térmico de energía por calor sensible que aumenten el rango de temperaturas de operación y la densidad energética es una línea de investigación de enorme potencial. El desarrollo de sales fundidas basadas en cloruros es una opción relevante por su menor coste energético y su mayor temperatura de operación. Las basadas en cloruros de sodio y de potasio, y en menor grado las de cloruro de litio, han sido objeto de investigaciones. Sin embargo, no hay estudios de este tipo de sales que contengan cloruro de estroncio y por tanto es esencial la realización de investigaciones en esta dirección, maxime cuando este compuesto, es un mineral estratégico para la Unión Europea y del que España representa un tercio de la producción mundial.

El estudio del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ de hecho el sistema pseudoternario, (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$, por la solución sólida completa en el sistema LiCl-NaCl, tuvo como objetivo definir composiciones donde se puedan formular sales fundidas. Se revisaron críticamente los sistemas binarios, bien establecidos, a excepción del sistema KCl-$SrCl_2$ que presenta discrepancias en su definición, lo que determinó su evaluación experimental. Los sistemas ternarios donde el $SrCl_2$ está presente mostraban datos erróneos e inconsistentes y se evaluaron experimentalmente para construir una base de datos fiable para el modelado termodinámico. El sistema pseudobinario (LiNa)Cl_{ss}-$SrCl_2$ y el sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$, fueron redefinidos y en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ se corrigieron ciertas inconsistencias.

Se estableció la configuración del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$, quedando dividido en dos subsistemas pseudoternarios (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl y su evaluación experimental permitió definir las áreas donde se forma fase líquida a la menor temperatura.

La descripción termodinámica del sistema se realizó usando la metodología CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) y software Thermo-Calc. El ajuste de los parámetros de interacción de los sistemas reevaluados permitió construir una base de datos consistente para modelizar de manera fiable el sistema pseudoternario y los subsistemas que lo conforman denominada *LiNaKSr-Cl*. Se aplicó un modelo de subredes, regular o subregular y el modelo geométrico Muggianu obteniendo la primera modelización termodinámica del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$. El establecimiento de secciones isopletales permitieron determinar, en el subsistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5, la temperatura mínima global de formación de fase líquida, 325 °C a una composición másica del: 46.1 % LiCl, 11.1 %

NaCl, 35.2 % KCl y 7.6 % $SrCl_2$.

Se definieron dos nuevas composiciones como resultado del compromiso entre la maximización de su densidad energética, utilizando el Modelo de Solución General (GSM), el calor específico, obtenido mediante el modelo termodinámico usado para el diagrama de fases y la minimización de su coste energético. La optimización devolvió dos nuevas composiciones, 32.3 % LiCl 13.1 % NaCl 49.6 % KCl y 5.0 % $SrCl_2$ y 24.8 % LiCl 9.5 % NaCl 53.4 % KCl y 12.3 % $SrCl_2$, % másico, que fundían a 350 °C y que incorporaban valores máximos y mínimos de $SrCl_2$.

Las tres composiciones obtenidas presentaban propiedades iguales o mejoradas a las de sus competidores comerciales a base de cloruros a un coste especifico sustancialmente inferior. Estas sales presentan una temperatura de operación del orden de 150 °C superior, a un coste entre 2.5 a 4 veces inferior a la sal de referencia a base de nitratos, aunque a cambio presentan una densidad energética un 50 % inferior. Finalmente, desde el punto de vista de aplicación industrial de estas sales se ha definido un amplio rango de composiciones, que no solo tengan en cuenta las consideraciones técnicas sino también factores económicos y de oportunidad de cada momento.

Tabla de Contenido

Agradecimientos v
Abstract vi
Resumen viii
Tabla de Contenido x
Lista de Figuras xiv
Lista de Tablas xxiv

1. Introducción **1**
1.1. La cuestión energética y el cambio climático 1
1.2. Tecnología termosolar 6
1.2.1. Tipos de tecnología termosolar 9
1.3. Sistemas de almacenamiento térmico de energía 14
1.4. Materiales para el almacenamiento térmico de energía por calor sensible . . . 16
1.4.1. Sales fundidas basadas en fluoruros 18
1.4.2. Sales fundidas basadas en carbonatos 18
1.4.3. Sales fundidas basadas en nitratos 19
1.4.4. Sales fundidas basadas en cloruros 21
1.5. Criterios de selección de un material de almacenamiento térmico de energía . 23

2. Objetivos **29**

3. Diagramas de equilibrio de fases **33**
3.1. Fundamentos y aplicación de los diagramas de equilibrio de fases 33
3.2. Métodos de estudio de los diagramas de equilibrio de fases 35
3.2.1. Métodos experimentales 36
3.2.2. Métodos termodinámicos. La metodología CALPHAD 39
3.3. Representación y estudio de diagramas de equilibrio de fases de sistemas cuaternarios 44

3.3.1. Método de intersección 48
3.4. *General Solution Method* (GSM) para la estimación de propiedades físico-químicas 50

4. Revisión bibliográfica del diagrama de equilibrio de fases LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 53
4.1. Sistemas binarios 53
4.1.1. Sistema LiCl-NaCl 53
4.1.2. Sistema LiCl-KCl 55
4.1.3. Sistema LiCl-$SrCl_2$ 56
4.1.4. Sistema NaCl-KCl 58
4.1.5. Sistema NaCl-$SrCl_2$ 60
4.1.6. Sistema KCl-$SrCl_2$ 61
4.2. Sistemas ternarios 65
4.2.1. Sistema LiCl-NaCl-KCl 65
4.2.2. Sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ 66
4.2.3. Sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ 68
4.2.4. Sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ 70
4.3. Sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 74
4.4. Conclusiones 74

5. Evaluación experimental del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 77
5.1. Metodología experimental 78
5.1.1. Técnicas de caracterización mineralógica y estructural 78
5.1.2. Caracterización de las materias primas 79
5.1.2.1. Cloruro de litio 79
5.1.2.2. Cloruro de sodio 81
5.1.2.3. Cloruro de potasio 83
5.1.2.4. Cloruro de estroncio 84
5.2. Resultados experimentales 86
5.2.1. Evaluación experimental del diagrama de equilibrio de fases KCl-$SrCl_2$ 86
5.2.1.1. Preparación y procesado de las muestras 87
5.2.1.2. Composición KSr-1 89
5.2.1.3. Composición KSr-2 92
5.2.1.4. Composición KSr-3 97
5.2.1.5. Composición KSr-4 102
5.2.1.6. Conclusiones de la evaluación experimental del sistema KCl-$SrCl_2$ 105

5.2.2. Evaluación experimental de los sistemas ternarios que contienen $SrCl_2$ 106
5.2.2.1. Evaluación experimental del sistema ternario LiCl-NaCl-$SrCl_2$ 107
5.2.2.2. Evaluación experimental del sistema ternario LiCl-KCl-$SrCl_2$ 115
5.2.2.3. Evaluación experimental del sistema ternario NaCl-KCl-$SrCl_2$ 125
5.2.3. Análisis del sistema ternario LiCl-NaCl-KCl 142
5.2.4. Evaluación experimental del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 146
5.2.4.1. Compatibilidades en estado sólido del sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ 147
5.2.4.2. Relaciones de fusión y puntos invariantes del sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ 153
5.2.4.3. Conclusiones de la evaluación experimental del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 164

6. Evaluación termodinámica del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 167
6.1. El método CALPHAD 167
6.2. Modelización termodinámica 174
6.2.1. Datos experimentales y modelos termodinámicos 174
6.2.2. Base de datos termodinámicos 177
6.3. Cálculo termodinámico de los sistemas binarios 182
6.3.1. Sistema LiCl-NaCl 182
6.3.2. Sistema LiCl-KCl 186
6.3.3. Sistema LiCl-$SrCl_2$ 188
6.3.4. Sistema NaCl-KCl 191
6.3.5. Sistema NaCl-$SrCl_2$ 193
6.3.6. Sistema KCl-$SrCl_2$ 197
6.3.7. Conclusiones de la modelización termodinámica de los sistemas binarios 200
6.4. Cálculo termodinámico de los sistemas ternarios 203
6.4.1. Sistema LiCl-NaCl-KCl 203
6.4.2. Sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ 205
6.4.3. Sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ 207
6.4.4. Sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ 209
6.4.5. Conclusiones de la modelización termodinámica de los sistemas ternarios 211
6.5. Modelización termodinámica del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. 212
6.5.1. Establecimiento de los sistemas LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5 y LiCl-NaCl-K_2SrCl_4 216
6.5.2. Volúmenes primarios de cristalización del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 221

6.5.3. Análisis del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. Establecimiento de las áreas optimas de formulación del material de almacenamiento térmico de energía 228
6.5.4. Conclusiones de la modelización termodinámica del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 239

7. Diseño del material de almacenamiento térmico de energía 241
7.1. Estimación de propiedades físico-químicas del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. 242
7.1.1. Densidad del líquido del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 242
7.1.1.1. Compuestos puros 243
7.1.1.2. Sistemas binarios 246
7.1.1.3. Sistemas ternarios 249
7.1.1.4. Sistema cuaternario 252
7.1.2. Calor específico del líquido del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 252
7.1.2.1. Compuestos puros 253
7.1.2.2. Sistemas binarios 254
7.1.2.3. Sistemas ternarios 254
7.1.2.4. Sistema cuaternario 256
7.2. Cálculo del material de almacenamiento térmico de energía 256
7.2.1. Optimización de los parámetros de diseño en el sistema $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5 258
7.2.2. Propuesta de materiales de almacenamiento térmico de energía en el sistema $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5 265
7.3. Conclusiones del diseño del material de almacenamiento térmico de energía . 267

8. Conclusiones 269

9. Futuras líneas de investigación 273

Referencias 275

Anexos 297

Lista de Figuras

1.1. Consumo de energía primaria por fuente en 2021 2
1.2. Emisiones mundiales de CO_2 en el periodo 1960-2022 3
1.3. Radiación solar directa anual mundial, en kW/m^2 al año 6
1.4. Capacidad instalada mundial tecnología termosolar periodo 2010-2020 8
1.5. Planta con tecnología cilindro-parabólica instalada en Solana, Arizona (Estados Unidos) con 280 MW eléctricos instalados 10
1.6. Planta con tecnología Fresnel lineal instalada en Seyne-sur-mer (Francia) con 250 kW eléctricos instalados 11
1.7. Planta con tecnología de torre central instalada en Sevilla (España) con 10 MW eléctricos instalados 12
1.8. Planta con tecnología de discos parabólicos instalada en Xiagang (China) con 25 kW eléctricos instalados 13
1.9. Tipos de almacenamiento térmico de energía 15

3.1. Sistema de representación de composiciones cuaternarias en un tetraedro . . 45
3.2. Representación esquemática de un sistema cuaternario de carácter eutéctico mostrando los campos primarios de cristalización, las superficies eutécticas binarias (rojo), las líneas eutécticas ternarias (verde) y el punto invariante cuaternario E 46
3.3. Representación esquemática, en azul, de superficies isotermas del volumen primario de cristalización del componente A 46
3.4. Representación esquemática de los subsistemas cuaternarios que conforman el sistema cuaternario A-B-C-D, como consecuencia de la existencia de los compuestos binarios C_2D y CD_2 48
3.5. Método de intersección para el estudio de un diagrama de equilibrio cuaternario 49

4.1. Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl propuesto por Bukhalova 54
4.2. Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-KCl según Basin 55

4.3. Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-$SrCl_2$ propuesto por Sandonnini 57
4.4. Superficie de liquidus del sistema NaCl–KCl propuesto por Sangster 58
4.5. Subsolidus del diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl–KCl propuesto por Bunk 59
4.6. Diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl-$SrCl_2$ según Vortisch 60
4.7. Diagrama de equilibrio de fases del sistema KCl-$SrCl_2$ propuesto por Fink . . 62
4.8. Diagrama de equilibrio de fases del sistema KCl-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova 62
4.9. Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl-KCl según Storonkin . 66
4.10. Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova 67
4.11. Diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ según Scholich . 69
4.12. Diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ según Prokhorov 70
4.13. Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova 71

5.1. Difractograma del cloruro de litio 80
5.2. Análisis mediante ATD-TG del cloruro de litio 81
5.3. Difractograma del cloruro de sodio 82
5.4. Análisis mediante ATD-TG del cloruro de sodio 82
5.5. Difractograma del cloruro de potasio 83
5.6. Análisis mediante ATD-TG del cloruro de potasio 84
5.7. Difractograma del cloruro de estroncio 85
5.8. Análisis mediante ATD-TG del cloruro de estroncio 85
5.9. Composiciones formuladas en el sistema KCl-$SrCl_2$ propuesto por Fink . . . 87
5.10. Difractogramas de difracción de rayos-x de la composición KSr-1 90
5.11. Análisis mediante DSC de la muestra KSr-1 en el primer ciclo de calentamiento 91
5.12. Análisis mediante DSC de la muestra KSr-1 en el enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento 92
5.13. Difractogramas de difracción de rayos-x de la composición KSr-2 93
5.14. Análisis mediante DSC de la muestra KSr-2 en el primer ciclo de calentamiento 95
5.15. Análisis mediante DSC de la muestra KSr-2 en el enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento 96
5.16. Difractogramas de difracción de rayos-x de la composición KSr-3 98
5.17. Análisis mediante DSC de la muestra KSr-3 en el primer ciclo de calentamiento 99
5.18. Análisis mediante DSC de la muestra KSr-3 en el enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento 101

5.19. Análisis mediante ATD/TG de la muestra KSr-4 en el ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 102
5.20. Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario KCl-$SrCl_2$ 104
5.21. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ considerando las soluciones sólidas a 227 °C en el sistema LiCl-NaCl (500 K) 108
5.22. Composición evaluada en el sistema $(LiCl)_2$-$(NaCl)_2$-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova 110
5.23. Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiNaSr-29: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 111
5.24. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaSr-29: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 111
5.25. Difractograma de la muestra LiNaSr-29 112
5.26. Difractograma de la muestra LiNaSr-29 tras un mes al aire 113
5.27. Macroestructura de la composición LiNaSr-29 114
5.28. Macroestructura a mayor magnificación de la composición LiNaSr-29 114
5.29. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ sin considerar las soluciones sólidas a 320 °C 116
5.30. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ considerando las soluciones sólidas a 320 °C 116
5.31. Composiciones evaluadas en el sistema $(LiCl)_2$-$(KCl)_2$-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova 117
5.32. Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-27: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 118
5.33. Análisis mediante ATD de la muestra LiKSr-27: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 119
5.34. Difractograma de la muestra LiKSr-27 120
5.35. Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-10: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 121
5.36. Análisis mediante ATD de la muestra LiKSr-10: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 121
5.37. Difractograma de la muestra LiKSr-10 122
5.38. Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-7: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 123
5.39. Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-7: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 123

5.40. Difractograma de la muestra LiKSr-7 124
5.41. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas inferiores a 414 °C 127
5.42. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas superiores a 414 °C 128
5.43. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 380 °C considerando las soluciones sólidas 128
5.44. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 450 °C considerando las soluciones sólidas 129
5.45. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C considerando una solución sólida equimolar en el sistema NaCl-KCl 130
5.46. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C considerando una solución sólida rica en sodio en el sistema NaCl-KCl . . . 131
5.47. Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C considerando una solución sólida rica en potasio en el sistema NaCl-KCl . . 131
5.48. Composiciones evaluadas en el sistema NaCl–KCl–$SrCl_2$ propuesto por Prokhorov 132
5.49. Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C donde se ha representado la composición NaKSr-22 133
5.50. Difractograma de la muestra NaKSr-22 134
5.51. Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-22: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 135
5.52. Análisis mediante ATD de la muestra NaKSr-22: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 136
5.53. Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C donde se ha representado la composición NaKSr-29 137
5.54. Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-29: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 138
5.55. Análisis mediante ATD de la muestra NaKSr-29: segundo calentamiento . . 138
5.56. Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-46: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 139
5.57. Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-46: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 140
5.58. Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-48: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 141
5.59. Estructuras cristalinas de los cloruros de potasio, sodio y litio 142
5.60. Estructura cristalina del cloruro de estroncio 143

5.61. Compatibilidades en estado sólido en el sistema LiCl-NaCl-KCl a 227 °C (500 K) 143
5.62. Compatibilidades en estado sólido en el sistema LiCl-NaCl-KCl a 340 °C . . 144
5.63. Sección isotermal del sistema LiCl-NaCl-KCl a 350 °C 145
5.64. Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas inferiores a la de estabilidad del compuesto K_2SrCl_4 148
5.65. Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas donde el compuesto K_2SrCl_4 es estable 148
5.66. Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 230 °C considerando soluciones sólidas parciales. El compuesto K_2SrCl_4 no es estable 149
5.67. Desglose de las áreas de compatibilidad en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 230 °C considerando las soluciones sólidas parciales 149
5.68. Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 300 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl 150
5.69. Desglose de las áreas de compatibilidad en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 300 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl 151
5.70. Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 450 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl y en donde el compuesto K_2SrCl_4 es estable 151
5.71. Desglose de las áreas de compatibilidad en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 450 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl 152
5.72. Difractograma de la muestra LiNaKSr-3 154
5.73. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-1: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 155
5.74. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-1: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 156
5.75. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-2: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 157
5.76. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-2: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 158
5.77. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-3: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 159

5.78. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-3: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 160
5.79. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-4: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 161
5.80. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-4: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 161
5.81. Difractograma de la muestra LiNaKSr-5 162
5.82. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-5: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 163
5.83. Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-6: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) 163

6.1. Esquema de la metodología CALPHAD 168
6.2. Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl a 740 °C 183
6.3. Energía de Gibbs de la fase cúbica del sistema LiCl-NaCl a 500 °C 183
6.4. Cálculo termodinámico de la actividad del NaCl en la fase líquida del sistema LiCl-NaCl a 827 °C 184
6.5. Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-NaCl 185
6.6. Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema LiCl-KCl a 740 °C 187
6.7. Cálculo termodinámico de la actividad del LiCl de la fase líquida del sistema LiCl-KCl a 827 °C 187
6.8. Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-KCl 188
6.9. Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema LiCl-$SrCl_2$ a 900 °C 189
6.10. Energía de Gibbs de exceso de la fase líquida del sistema LiCl-$SrCl_2$ a 825 °C 190
6.11. Cálculo termodinámico de la actividad del LiCl de la fase líquida del sistema LiCl-$SrCl_2$ a 825 °C 190
6.12. Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-$SrCl_2$ 191
6.13. Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema NaCl-KCl a 810 °C 192
6.14. Entalpía de mezcla de la fase cúbica del sistema NaCl-KCl a 670 °C 193
6.15. Diagrama de fases calculado del sistema NaCl-KCl 194
6.16. Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema NaCl-$SrCl_2$ a 894 °C 195
6.17. Energía de Gibbs de exceso de la fase líquida del sistema NaCl-$SrCl_2$ a 825 °C 195
6.18. Cálculo termodinámico de la actividad del $SrCl_2$ de la fase líquida del sistema NaCl-$SrCl_2$ a 894 °C 196
6.19. Diagrama de fases calculado del sistema NaCl-$SrCl_2$ 197
6.20. Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema KCl-$SrCl_2$ a 894 °C 199
6.21. Energía de Gibbs de exceso de la fase líquida del sistema KCl-$SrCl_2$ a 894 °C 199

6.22. Cálculo termodinámico de la actividad de $SrCl_2$ en la fase líquida del sistema KCl-$SrCl_2$ a 894 °C 200
6.23. Diagrama de fases calculado del sistema KCl-$SrCl_2$ 201
6.24. Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-NaCl-KCl 204
6.25. Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ 206
6.26. Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ 208
6.27. Diagrama de fases calculado del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ 210
6.28. Esquema de un sistema cuaternario de tipo eutéctico simple 214
6.29. Esquema de un sistema cuaternario de tipo eutéctico donde los componentes A y D presentan una solución sólida completa 215
6.30. Sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ donde se han representado los sistemas ternarios en estructura planar al abrir el tetraedro por el vértice del NaCl 216
6.31. Representación tetraédrica cerrada del diagrama de equilibro de fases cuaternario NaCl-LiCl-KCl-$SrCl_2$ 217
6.32. Sistemas pseudobinarios calculados LiCl-KSr_2Cl_5 (izquierda) y NaCl-KSr_2Cl_5 (derecha) 219
6.33. Sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5 219
6.34. Sistemas pseudobinarios calculados LiCl-K_2SrCl_4 (izquierda) y NaCl-K_2SrCl_4 (derecha) 220
6.35. Sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4 220
6.36. Sistema cuaternario NaCl-LiCl-KCl-$SrCl_2$ 221
6.37. Volumen primario de cristalización del $SrCl_2$ 222
6.38. Volumen primario de cristalización del KSr_2Cl_5 223
6.39. Volumen primario de cristalización del K_2SrCl_4 225
6.40. Volumen primario de cristalización de la solución sólida $(LiNaK)Cl_{ss}$ 226
6.41. Secciones a planos de contenido constante 229
6.42. Cálculo termodinámico al 5 %mol NaCl del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ . . 230
6.43. Cálculo termodinámico al 11.1 %mol NaCl del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 230
6.44. Cálculo termodinámico al 15 %mol NaCl del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. 231
6.45. Cálculo termodinámico al 4 %mol $SrCl_2$ del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. 232
6.46. Cálculo termodinámico al 7.6 %mol $SrCl_2$ del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. 232
6.47. Cálculo termodinámico al 9 %mol $SrCl_2$ del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. 233
6.48. Representación esquemática de la sección isopletal definida por el corte de dos planos o secciones del sistema cuaternario 234

6.49. Sección isopletal calculada del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ al 11.1 % mol de NaCl y 7.6 % mol de $SrCl_2$ 234
6.50. Análisis mediante ATD de la composición 46.1 % LiCl, 35.2 % KCl, 11.1 % NaCl y 7.6 % $SrCl_2$: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) . . . 235
6.51. Variación del área superficial de la composición en función de la temperatura 236
6.52. Análisis del comportamiento a la fusión de la muestra seleccionada mediante microscopia de calefacción 237

7.1. Densidad del LiCl líquido en función de la temperatura 244
7.2. Densidad del NaCl líquido en función de la temperatura 244
7.3. Densidad del KCl líquido en función de la temperatura 245
7.4. Densidad del $SrCl_2$ líquido en función de la temperatura 245
7.5. Densidad de la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl en función de la temperatura 246
7.6. Densidad de la fase líquida en el sistema LiCl-KCl en función de la temperatura 247
7.7. Densidad de la fase líquida en el sistema LiCl-$SrCl_2$ en función de la temperatura 247
7.8. Densidad de la fase líquida en el sistema NaCl-KCl en función de la temperatura 248
7.9. Densidad de la fase líquida en el sistema NaCl-$SrCl_2$ en función de la temperatura 248
7.10. Densidad de la fase líquida en el sistema KCl-$SrCl_2$ en función de la temperatura 249
7.11. Diagrama de isodensidad de la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl-KCl propuesto por Fellner 250
7.12. Diagrama de isodensidad calculado para la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl-KCl 250
7.13. Diagrama de isodensidad de la fase líquida en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ propuesto por Fellner 251
7.14. Diagrama de isodensidad calculado para la fase líquida en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ 251
7.15. Calor específico del líquido de los compuestos puros en función de la temperatura 253
7.16. Calor específico de la fase líquida en el sistema LiCl-KCl en función de la temperatura 254
7.17. Calor específico de la fase líquida en el sistema NaCl-KCl en función de la temperatura 255
7.18. Calor específico de la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl-KCl en función de la temperatura 255
7.19. Sección isopletal del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ al 2 %mol $SrCl_2$ 259
7.20. Sección isopletal del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ al 13 %mol $SrCl_2$ 259
7.21. Análisis comparativo de la densidad energética másica 263

7.22. Análisis comparativo de la densidad energética volumétrica 264
7.23. Análisis comparativo del coste energético 264

Lista de Tablas

1.1. Tipos de almacenamiento energético, coste y eficiencia 5
1.2. Análisis comparativo de tecnologías termosolares 13
1.3. Ventajas e inconvenientes de los sistemas de almacenamiento térmico de energía 17
1.4. Composición y propiedades de sales fundidas basadas en fluoruros 18
1.5. Composición y propiedades de la sal fundida basada en carbonatos de litio, sodio y potasio 19
1.6. Composición y propiedades de sales fundidas basadas en nitratos 21
1.7. Composición y propiedades de las sales fundidas basadas en cloruros 22
1.8. Coste específico e indicadores de parámetros clave de las sales fundidas basadas en nitratos, cloruros, fluoruros y carbonatos estudiadas 25

4.1. Puntos invariantes bibliográficos de los subsistemas binarios 64
4.2. Puntos invariantes bibliográficos de los subsistemas ternarios 73
4.3. Puntos invariantes bibliográficos del sistema cuaternario 74

5.1. Puntos de fusión de los cloruros de litio, sodio, potasio y estroncio 80
5.2. Composiciones estudiadas en el diagrama KCl-$SrCl_2$ 86
5.3. Fases cristalinas identificadas en la muestra KSr-1 89
5.4. Procesos de reacción identificados en la composición KSr-1 92
5.5. Fases cristalinas identificadas en la muestra KSr-2 94
5.6. Procesos de reacción identificados en la composición KSr-2 97
5.7. Fases cristalinas identificadas en la muestra KSr-3 99
5.8. Procesos de reacción identificados en la composición KSr-3 100
5.9. Compatibilidades en estado sólido de la composición KSr-3 101
5.10. Compatibilidades de fases en estado sólido en el sistema KCl-$SrCl_2$ 105
5.11. Composiciones estudiadas en los sistemas ternarios que contienen $SrCl_2$ . . . 106
5.12. Composiciones estudiadas en el sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ 118
5.13. Composiciones estudiadas en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ 132

5.14. Composiciones estudiadas en el sistema cuaternario NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ . . 154

6.1. Parámetros termodinámicos de las fases sólidas del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol) 178
6.2. Parámetros termodinámicos de las fases líquidas del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol) 179
6.3. Parámetros de interacción binarios para la fase cúbica del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol) 180
6.4. Parámetros de interacción binarios para la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol) 181
6.5. Parámetros de interacción ternarios de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol) 181
6.6. Comparación del punto azeotrópico Líquido $\leftrightarrow$ (LiNa)Cl_{ss} en el sistema LiCl-NaCl185
6.7. Comparación del punto invariante eutéctico $L_e \leftrightarrow LiCl_{ss} + NaCl_{ss}$ en el sistema LiCl-KCl 186
6.8. Comparación del punto invariante eutéctico $L_e \leftrightarrow LiCl + SrCl_2$ en el sistema LiCl-$SrCl_2$ 189
6.9. Comparación del punto azeotrópico Líquido $\leftrightarrow$ (NaK)Cl_{ss} en el sistema NaCl-KCl192
6.10. Comparación del punto invariante eutéctico $L_e \leftrightarrow NaCl + SrCl_2$ en el sistema NaCl-$SrCl_2$ 196
6.11. Valores termodinámicos experimentales y calculados para K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 (en kJ/mol) 198
6.12. Comparación de los puntos invariantes en el sistema KCl-$SrCl_2$ 201
6.13. Disociación del compuesto K_2SrCl_4 en el sistema KCl-$SrCl_2$ 202
6.14. Comparación del punto singular en sistema LiCl-NaCl- KCl 204
6.15. Comparación del punto singular en el sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ 206
6.16. Comparación de los puntos invariantes en el sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ 209
6.17. Comparación de los puntos invariantes en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ 211
6.18. Comparación de los puntos invariantes bibliográficos en el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 238

7.1. Volumen molar de los componentes puros, en g/cm^3 244
7.2. Parámetros de interacción binarios para la densidad de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 249
7.3. Comparación de los datos experimentales según Fellner y los calculados para la densidad de la fase líquida de los sistemas ternarios LiCl-NaCl-KCl y NaCl-KCl-$SrCl_2$ 252

7.4. Parámetros de diseño de los compuestos puros del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 258
7.5. Coste de los compuestos puros del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ 258
7.6. Formulaciones establecidas a partir del estudio del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 como posibles alternativas de material de almacenamiento de energía. Se incluyen en esta tabla a efectos comparativos las sales de referencia en cloruros (KMgCl) y nitratos (*Sal Solar*) 261
7.7. Composición, densidad y coste energético de las formulaciones propuestas como material de almacenamiento de energía en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 266
7.8. Propiedades de las formulaciones propuestas como material de almacenamiento térmico de energía del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 266
7.9. Composición, densidad y coste energético de las formulaciones propuestas como material de almacenamiento de energía en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 266

Capítulo 1

Introducción

1.1. La cuestión energética y el cambio climático

La energía es un ingrediente critico en toda actividad humana, en su desarrollo, en sus necesidades y en su bienestar. A pesar de ello, en 2021 más de setecientos millones de personas continuaban sin acceso a la electricidad y dos mil cuatrocientos millones dependían de fuentes tradicionales de energía [1, 2]. El séptimo objetivo de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas indica el derecho al acceso a una energía sostenible, segura y asequible, siendo uno de los principales retos en su consecución, que se alcance con una mayor implementación de energías renovables [3] . Sin embargo, los países en vías de desarrollo tienden a depender en gran medida de los combustibles fósiles, mientras que las naciones industrializadas han avanzado en la implementación de fuentes de energía renovable, siendo la Unión Europea la líder en este aspecto [4, 5]. Las razones de esta pauta son complejas; una concepción de la generación energética tradicionalmente ligada al carbón y el petróleo, la localización geográfica de estos recursos relativamente cerca de regiones en vías de desarrollo, un acceso limitado a las tecnologías renovables y una necesidad de redes de distribución energética más robustas [3, 4]. El alcance del objetivo supone por tanto un reto geopolítico, al tener que garantizar de manera segura y fiable el abastecimiento de energía global, y al mismo tiempo desarrollar e implementar las fuentes de energía alternativas y sostenibles en las regiones menos desarrolladas.

La demanda global de energía creció un 5.8 % en el periodo 2020-2021 hasta alcanzar 595

Exajulios (EJ) en 2021, siendo China (157.65 EJ), Estados Unidos (92.97 EJ) y la Unión Europea (82.38 EJ) los mayores consumidores [5]. No obstante, los países en vías de desarrollo fueron los que más contribuyeron al crecimiento de la demanda de energía en la última década, reflejando una economía global expansiva, una rápida industrialización, un crecimiento poblacional centrado en las ciudades y un mayor acceso a las redes de distribución de energía [4, 5]. Las energías renovables (solar, eólica, biomasa e hidráulica) contribuyeron con 80 EJ en el periodo 2019-2021, continuando la tendencia de la última década, pero el consumo de combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón) seguía siendo mayoritario, representando en 2021 el 81.2 % del total como puede verse en la figura 1.1.

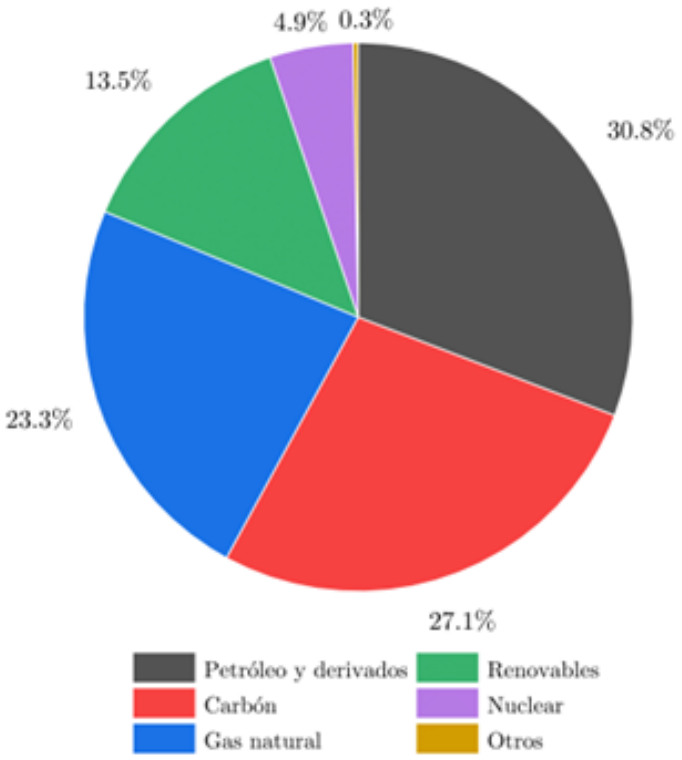


Figura 1.1: Consumo de energía primaria por fuente en 2021 [5]

Por otro lado, uno de los principales desafíos a los que se enfrenta la humanidad hoy día es el cambio climático: los niveles de CO_2 en la atmósfera han aumentado en más del 33 % desde la revolución industrial a finales del siglo XVIII [6]. Las emisiones antropogénicas totales acumuladas de gases de efecto invernadero desde el comienzo de la industrialización se estiman en 1.72 - 2.35 Teratoneladas (Tt) de CO_2 [7]. Como puede observarse en la figura 1.2, las emisiones de CO_2 crecieron en la última década un 10.6 % y en 2022 alcanzaron las 36.6 $\pm$ 1.8 Gigatoneladas (Gt) de CO_2 [8]. Por fuente, el carbón resultó ser el principal emisor

desde mediados de los 2000 superando al petróleo y seguido por el gas natural [8]. En cuanto a regiones, China fue el mayor emisor mundial (27 % del total), con la Unión Europea en retroceso desde la última década representando el 10 % global [6, 9]. Como consecuencia, la concentración de CO_2 en la atmósfera no ha parado de crecer desde que hay registros, llegando en 2022 hasta las 417.2 ppm [8].

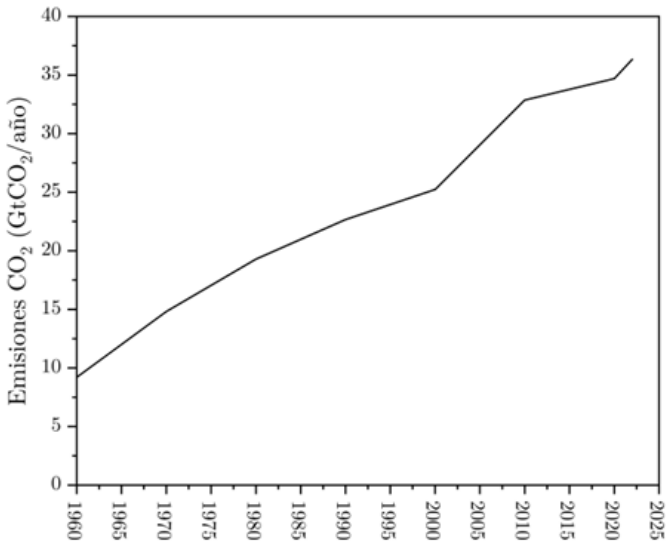


Figura 1.2: Emisiones mundiales de CO_2 en el periodo 1960-2022 [8]

La toma de conciencia del cambio climático a nivel político tuvo su inicio en la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático de 1992 celebrada en Kyoto, cuyas conclusiones revelaron que el calentamiento global está causado por la acción humana, en su mayor parte debido a las emisiones de CO_2 derivadas de la utilización masiva de combustibles fósiles. Entre otras propuestas, se establecieron unas metas de emisión en base al desarrollo y el producto interior bruto per cápita de cada país [10]. Tiempo después, en la conferencia de Doha de 2012 se adoptó la enmienda de Doha, que establece un segundo periodo de compromiso del Protocolo de Kyoto (2013 - 2020), y, tras la conferencia de Paris en 2015, se adoptaron una serie de medidas globales para estabilizar el aumento de la temperatura global por debajo de 1.5 °C respecto a los niveles preindustriales [10].

La gestión de las acciones para contrarrestar el cambio climático plantea desafíos difíciles para los sistemas de gobernanza global, en especial el desarrollo de una respuesta efectiva, coordinada y oportuna, entre los que cabe mencionar la alteración de las prácticas de producción y consumo actuales en sectores clave como la energía, la agricultura y el transporte. Sin embargo, los programas y medidas adoptadas hasta la fecha no parecen haber cambiado

la situación ni por tanto atajar efectivamente el problema.

La búsqueda de alternativas sostenibles enfocadas hacia la una mayor descarbonización del consumo de energía mediante el uso de fuentes de energía renovables y la reducción del consumo energético parecen las opciones más prometedoras para abordar la cuestión energética y el cambio climático [11].

Las fuentes de energía renovables representan una de las soluciones para alcanzar un suministro de energía satisfactorio manteniendo un impacto ambiental limitado. Según la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA), durante la última década se ha producido una reducción en los costes, un aumento de la inversión y una continua innovación tecnológica que han permitido un rápido y sostenible crecimiento del conjunto de fuentes de energías renovables del 130 % [12].

Los recursos renovables presentan una intermitencia y complementariedad natural; el recurso eólico muestra su predominio en invierno y primavera teniendo un comportamiento relativamente homogéneo en función de la hora del día, mientras que el recurso solar tiene una distribución de la generación concentrada en los meses centrales del año, exclusivamente en las horas diurnas y con un peso mayor en las horas centrales del día [13]. Resulta por tanto clave el almacenamiento energético mediante la captura del exceso de energía cuando sea posible y su uso cuando el recurso renovable (sol, viento) no esté presente, permitiendo disponer de un suministro estable capaz de hacer frente a la demanda. Se han propuesto e implementado diferentes alternativas de almacenamiento de energía, que básicamente se dividen en dos grandes variantes: el almacenamiento eléctrico y el almacenamiento térmico, algunos de cuales se presentan en la tabla 1.1 junto con su coste unitario de almacenamiento energético y eficiencia [14-18].

Tabla 1.1: Tipos de almacenamiento energético, coste y eficiencia [14-18]

		Coste energético ($ / kW h)	Eficiencia (%)
Almacenamiento eléctrico			
	Batería de plomo	333	80
	Batería de ión litio	600	85
	Supercapacitores	10000	95
	Batería inercial	1600	95
	Bombeo hidroeléctrico	75	85
	Aire comprimido	55	60-80
Almacenamiento térmico			
	Doble tanque indirecto	89	97
	Doble tanque directo	50	97
	Tanque termoclino	34	97

En la actualidad, solo una de las alternativas de almacenamiento de energía eléctrica se utiliza a gran escala por encima de 100 Megavatios (MW) en una sola unidad, el asociado a la energía hidroeléctrica por bombeo, representando cerca del 96 % de la capacidad global de almacenamiento de energía [19]. Las potencias nominales de estas plantas oscilan entre 1 MW y 3 Gigavatios (GW) con unas eficiencias de hasta el 85 % [20]. Pese a ser una buena solución tecnológicamente madura, presenta ciertas limitaciones: su densidad de energía relativamente baja que requiere mucho espacio disponible (se requieren dos embalses y presas), un tiempo de puesta en servicio de alrededor de diez años, un alto impacto ambiental debido a la alteración de cauces fluviales y de los ecosistemas de la zona, y un impacto social debido a la reubicación de poblaciones dentro de la zona de creación de los embalses.

Por otra parte, teniendo en cuenta que la mayoría de las aplicaciones de producción de energía se basan en máquinas y ciclos térmicos, el almacenamiento de energía en forma de calor resulta atractivo mediante su uso junto a la tecnología termosolar, permitiendo una gestionabilidad de la energía del mismo modo que la alternativa anteriormente mencionada con unos costes económicos, ecológicos y sociales menores [12]. En este caso, las eficiencias son superiores y la disponibilidad fluctuante de la fuente renovable (solar fundamentalmente) puede desacoplarse en tiempo real de la demanda de energía. Es más, el almacenamiento de energía en forma de calor no solo es aplicable a la generación eléctrica, sino en industrias con procesos térmicos muy intensivos que pierden parte de su energía en forma de calor residual, como por ejemplo a través de la emisión de gases a relativamente altas temperatura, para recuperarla y reutilizarla sustituyendo parte del suministro de la energía primaria, reduciendo costes y emisiones de gases de efecto invernadero asociados.

En resumen, el escenario energético y el reto del cambio climático indican que se ha de profundizar en la explotación de las energías renovables, ganando cuota sobre la proveniente de combustibles fósiles. No obstante, para compensar la intermitencia natural de estas fuentes se necesitan mecanismos de almacenamiento para desacoplar la producción y la demanda energética. Entre las alternativas disponibles mencionadas, el almacenamiento térmico y su aplicación a la tecnología termosolar es, hoy en día, una de las de mayor proyección.

1.2. Tecnología termosolar

El Sol constituye la principal fuente de energía renovable de la Tierra, pudiendo describirse simplificadamente como un emisor de radiación de alrededor de 3.86 × 1023 Kilovatios (kW) a una temperatura equivalente de cuerpo negro de 5250 °C [21]. Al flujo de energía solar radiante sobre una superficie perpendicular al vector solar cuando la Tierra se encuentra a su distancia media del Sol se le llama constante solar, cuyo valor es de 1367 W/m^2, compuesta por un 50 % de luz infrarroja, un 40 % de luz visible y un 10 % de luz ultravioleta [21]. Como norma general, para que la explotación de la energía solar sea rentable es necesario que la zona en que se instale supere los 2000 kW/m^2 al año, encontrándose estos valores en una extensa franja terrestre alrededor del ecuador llamada cinturón solar (ver figura 1.3) [22, 23].

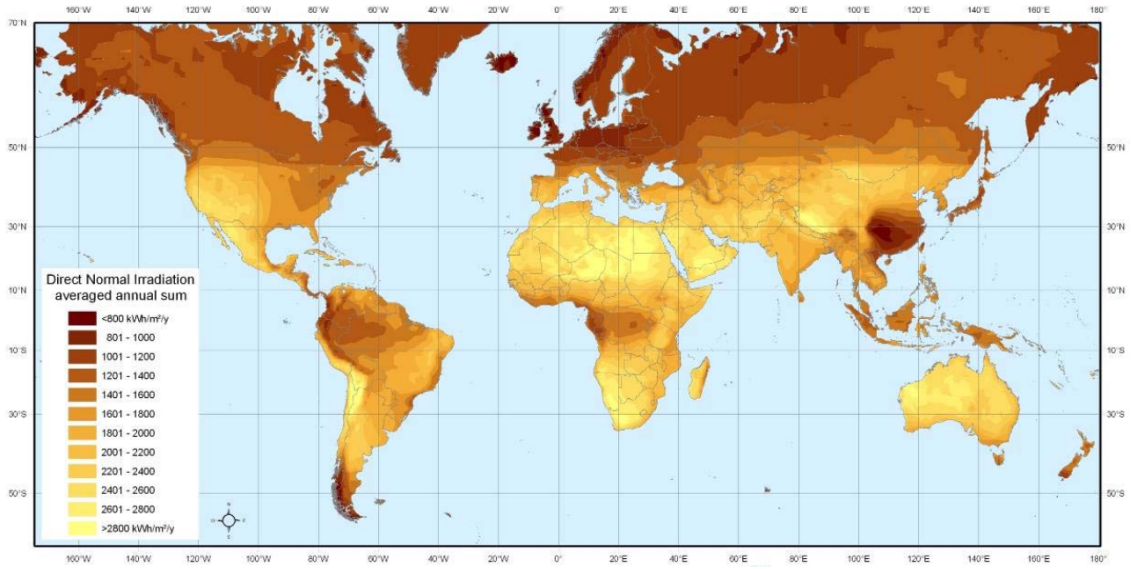


Figura 1.3: Radiación solar directa anual mundial, en kW/m^2 al año [24]

La energía solar es aquella que convierte la energía radiante procedente del Sol en energía

eléctrica. Esta conversión puede ser directa como ocurre en la energía solar fotovoltaica o indirecta como tiene lugar en la energía termosolar.

De manera general, una planta termosolar se define como aquella instalación que capta energía radiante procedente del Sol y la transforma en energía térmica para generar energía eléctrica. Una planta termosolar puede dividirse en tres partes claramente diferenciadas:

- Campo solar: Compuesto por los colectores solares, donde la radiación solar directa se capta y se convierte en energía térmica en forma del calor sensible y/o latente, siendo el fluido caloportador, usualmente aceite o vapor, el transmisor de esta energía hacia el bloque de potencia o el sistema de almacenamiento térmico de energía

- Bloque de potencia: Donde la energía térmica suministrada por el campo solar o el sistema de almacenamiento térmico de energía se convierte en electricidad, generalmente mediante un ciclo de vapor Rankine convencional

- Sistema de almacenamiento térmico de energía: Permite gestionar la producción de electricidad separando el período de recolección solar del período de generación eléctrica. Contiene un material, usualmente una sal fundida, que mediante el cambio de su temperatura o fase capta la energía del fluido caloportador y permite conservarla por un periodo de tiempo y/o cederla al bloque de potencia según necesidad

El nacimiento de la tecnología termosolar como industria moderna se produjo en los años ochenta del siglo XX en California (Estados Unidos). En 1982, el Departamento de Energía de dicho país comenzó a operar *Solar One*, un proyecto de demostración de tipo cilindro-parabólico de 10 MW. En este proyecto se probó su viabilidad tecnológica, utilizando un fluido caloportador para producir vapor que accionaba una turbina convencional que generaba electricidad [25]. Esta planta, con más de 2 km de área de espejos sentó las bases para el establecimiento de la tecnología y su posterior explotación comercial. En 1996, se construyó otra planta piloto de tipo torre central llamada *Solar Two* con almacenamiento térmico de energía, que demostró como se puede operar produciendo electricidad incluso sin recurso solar continuo [25].

La fácil integración entre un sistema de almacenamiento térmico de energía y la tecnología termosolar convierten al conjunto en una alternativa relevante por su eficiencia y coste frente a otras tecnologías de generación de energía renovables al poder asegurar una interrumpibilidad y un desacoplamiento entre la producción y el suministro de electricidad. Así, con un correcto

dimensionamiento, se puede proporcionar a estas plantas una capacidad flexible durante todos los meses del año: en verano el campo solar es capaz de entregar energía suficiente para mantener el bloque de potencia funcionando a plena carga y al mismo tiempo almacenar energía, mientras que en invierno, dado que los colectores solares suelen ser instalados con su eje de rotación en orientación norte-sur y a que la radiación solar disminuye, la producción de energía térmica es menor y el almacenamiento térmico suele estar limitado [26-29].

La tecnología termosolar se ha desarrollado y madurado en la última década hasta unos niveles que la hacen atractiva y competitiva entre las otras energías renovables, si bien todavía existe margen de reducción de los costes [4, 30]. El crecimiento de capacidad instalada de esta tecnología experimentado en la última década alcanza como puede observarse en la figura 1.4 el 440 % llegando a 2021 a un valor de 6390 kW, siendo España el mayor contribuyente (2300 kW) y seguido por Estados Unidos (1500 kW), China (570 kW) y Marruecos (540 kW) [4].

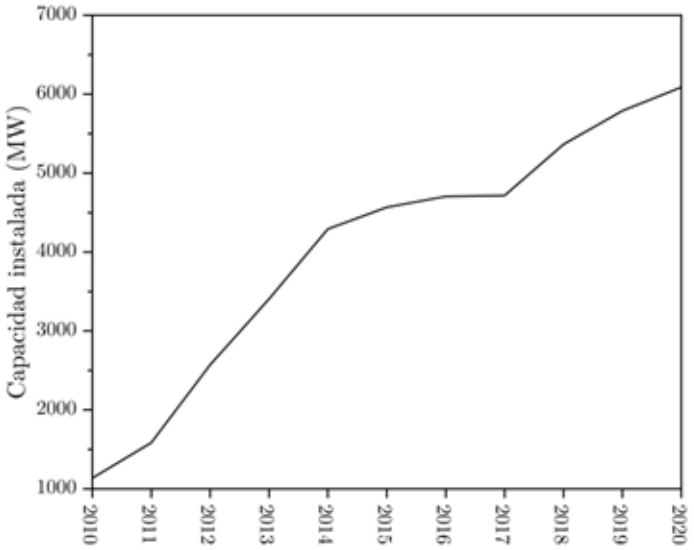


Figura 1.4: Capacidad instalada mundial tecnología termosolar periodo 2010-2020 [4]

Según la IRENA, la tecnología termosolar es además una de las tecnologías energéticas renovables con más perspectiva de crecimiento, previendo una cuota global en producción de electricidad del 4-11 % para 2050 [31, 32]. En términos de reducción de emisiones de CO_2, los últimos análisis de ciclo de vida publicados estiman su huella de carbono entre 26 - 48 gCO_2eq/kWh [33], representando de 25 a 50 veces menos que las del carbón [34] y siendo entre las energías renovables de las más limpias [35].

El mayor reto que tiene por delante la tecnología termosolar es su competitividad frente a

otras energías renovables. El principal indicador para medirlo es el coste nivelado de energía, entendido como la medida del ingreso promedio por unidad de electricidad generada que se requeriría para recuperar los costes de construcción y operación durante la vida útil de la planta, siendo en 2021 alrededor de 0.075 $/kWh, mayor, pero en el mismo orden de magnitud que el de la tecnología solar fotovoltaica [19]. No obstante, la tecnología no ha alcanzado su plena madurez todavía y existe margen de desarrollo. Así, en 2011 el departamento de energía de Estados Unidos lanzó la *Iniciativa SunShot* con el objetivo de hacer que la electricidad generada con tecnología termosolar fuera rentable y competitiva con la electricidad generada de manera convencional [36]. Para ello, identifica en su análisis de la tecnología las siguientes áreas de mejora: reducción de costes del campo solar, desarrollo de nuevos materiales de almacenamiento térmico de energía y fluidos caloportadores integrados más baratos y eficientes, y desarrollo de bloques de potencia que funcionen a una temperatura superior a los actuales [36].

1.2.1. Tipos de tecnología termosolar

Tecnología cilindro-parabólica

En esta tecnología los espejos cilindro-parabólicos producen un enfoque lineal de la radiación solar hacia un tubo receptor a lo largo de la línea focal de su parábola, como se puede observar en la figura 1.5). El montaje completo de espejos más receptor está ensamblado en una estructura que rastrea el movimiento diario del Sol sobre un eje, usualmente orientado en la dirección norte-sur. Se utiliza un fluido caloportador, generalmente un aceite térmico en base a mezclas de difenil éter y bifenilo, para recoger el calor desde los tubos receptores y transportarlo al bloque de potencia. Esta tecnología puede proporcionar energía térmica por debajo de 400 °C, ya que los fluidos caloportadores actuales se degradan por encima de esa temperatura, siendo ésta su principal limitación [37].

Históricamente las plantas basadas en esta tecnología han sido las más atractivas comercialmente y más ampliamente instaladas, pero a partir de 2019 esta tecnología ha cedido parte de su cuota a favor de las tecnologías de torre central, si bien las de menor capacidad continúan siendo en su mayoría cilindro-parabólica [38].



Figura 1.5: Planta con tecnología cilindro-parabólica instalada en Solana, Arizona (Estados Unidos) con 280 MW eléctricos instalados [39]

Tecnología Fresnel lineal

La tecnología Fresnel lineal, figura 1.6, es una tecnología en crecimiento que aún no está bien establecida, siendo muy similar a la cilindro-parabólica y compitiendo con ésta debido a su casi mismo rango de temperatura de operación [27, 40]. Utiliza una matriz de reflectores primarios móviles planos de perfil bajo cerca del suelo capaces de seguir al Sol durante el día, un conjunto de receptor fijo con uno o más tubos receptores lineales por los que fluye un fluido caloportador y un reflector secundario opcional cuya función es concentrar la radiación que se ha desviado de la trayectoria y minimizar las pérdidas por convección. El diseño del reflector de perfil bajo evita las cargas de viento, reduce las tensiones mecánicas y permite un diseño personalizado para cumplir diferentes objetivos.

Su rango de trabajo se circunscribe a temperaturas bajas y medias, utilizando agua o vapor como fluido caloportador. Si bien la tecnología cilindro-parabólica es más eficiente, sus principales ventajas frente a aquella son su simplicidad y sus bajos costes de inversión [41].



Figura 1.6: Planta con tecnología Fresnel lineal instalada en Seyne-sur-mer (Francia) con 250 kW eléctricos instalados [42]

Tecnología de torre central

En esta tecnología el campo solar consiste en una gran cantidad de captadores solares planos de hasta 180 m^2 denominados heliostatos, que están dispuestos alrededor de una torre central de hasta 100 m de altura que se van orientando según la posición del Sol y reflejan y concentran la radiación en el receptor. En él, que se encuentra en lo alto de la torre, circula el fluido caloportador que toma esta energía y la transfiere al bloque de potencia y/o al sistema de almacenamiento de energía térmica. Esta configuración permite flujos de calor mucho más altos que otras tecnologías termosolares, pudiéndose alcanzar temperaturas máximas superiores a 2600 °C [43]. En la figura 1.7 puede verse una instalación comercial típica.

El campo de heliostatos se puede colocar alrededor de la torre o solo en el lado norte, siendo el primer caso mejor para latitudes bajas y el segundo para latitudes medias. Al aumentar el espacio entre heliostatos disminuyen las pérdidas por sombreado y bloqueo, mientras que aumenta la atenuación atmosférica, por lo que el diseño debe ser un compromiso entre ambos.

Esta tecnología se considera la mejor opción para alcanzar las más altas eficiencias térmicas gracias a la alta tasa de concentración en el receptor y la alta temperatura alcanzada [45, 46]. Además, los espejos planos son simples y baratos de producir en masa y el hecho de que solo haya un receptor permite beneficiarse de las economías de escala. El diseño que mayores rendimientos obtiene actualmente utiliza sales de nitratos fundidas como fluido caloportador y de almacenamiento térmico de energía de forma simultánea, en un sistema directo de doble



Figura 1.7: Planta con tecnología de torre central instalada en Sevilla (España) con 10 MW eléctricos instalados [44]

tanque. Este esquema permite alcanzar una temperatura máxima de operación de 565 °C y generar vapor a 100 – 150 bar en el bloque de potencia [47].

El análisis de la *Iniciativa SunShot* mencionado anteriormente indica que, aunque la tecnología de torre central con sales fundidas como fluidos de almacenamiento térmico de energía y de caloportación no sea el único camino posible para la nueva generación de plantas termosolares, su flexibilidad operativa, la eficiencia del almacenamiento de energía y la familiaridad de la industria con este diseño lo convierten en una de las opciones más atractivas. Sin embargo, el diseño del receptor y del campo de heliostatos, así como la implementación del seguimiento solar y la utilización de fluidos caloportadores adecuados son tareas difíciles que hacen más compleja esta tecnología que las anteriores [36].

Esta tecnología ha recibido en los últimos tiempos mayor interés que el resto; En 2019, pese a que se construyeron y diseñaron más plantas con tecnología cilindro-parabólica, la capacidad instalada de las plantas con tecnología de torre central es el doble de éstas, 89 y 207 MW h respectivamente [38].

Tecnología de discos parabólicos

Esta tecnología, mostrada en la figura 1.8, consiste en un plato parabólico capaz de seguir al Sol para mantener la convergencia de radiación entrante en su punto focal, pudiendo alcanzar relaciones de concentración solar muy altas y temperaturas del entorno de los 1500 °C [48]. La conversión de electricidad se realiza mediante un motor térmico tipo Stirling.



Figura 1.8: Planta con tecnología de discos parabólicos instalada en Xiagang (China) con 25 kW eléctricos instalados [49]

El principio básico del funcionamiento de este motor es calentar y enfriar un medio de trabajo (aire, helio, hidrógeno o líquido) alternativamente: al calentar, se incrementa el volumen que desplaza una parte del motor, y al enfriar, se reduce su volumen y el motor vuelve a la posición inicial, generándose energía mecánica en el proceso [50, 51]. Este tipo de máquina térmica es un magnífico conversor de energía y en particular resulta muy eficiente para transformar la energía radiante solar en energía eléctrica usando un alternador o dinamo como elemento intermedio. Además, esta configuración tiene la ventaja de que cada plato puede funcionar por separado, lo que hace que esta tecnología sea completamente modular. Sin embargo, todavía es una tecnología en desarrollo y su alto coste de inversión en comparación con las otras tecnologías termosolares la hace poco atractiva hasta la fecha [52].

En la tabla 1.2 se recogen las características más relevantes de las cuatro tecnologías [44, 48, 53, 54].

Tabla 1.2: Análisis comparativo de tecnologías termosolares [44, 48, 53, 54]

Tecnología	Capacidad (MW)	Maduración tecnológica	Eficiencia (%)	Conversión anual (%)	Temperatura operación (°C)	Concentración solar	Superficie específica (m^2/MW)	Integración almacenamiento
Cilindro-parabólica	10 - 200	Alta	14 - 20	13 - 15	20 - 400	15 - 45	4 - 6	Si
Fresnel lineal	10 -200	Baja	18	9 -13	50 - 300	10 - 40	6 - 8	Si
Torre central	10 - 150	Alta	23 - 25	14 - 18	300 - 1000	150 - 1500	8 - 12	Si
Discos parabólicos	0.01 - 0.4	Baja	30	22 - 24	120 - 1500	100 - 1000	30 - 40	No

1.3. Sistemas de almacenamiento térmico de energía

Se entiende como sistema de almacenamiento térmico de energía aquel que permite captar energía térmica y cederla en otro momento. Para su aplicación a la tecnología termosolar, estos sistemas usualmente se diseñan para acumular la energía térmica cuando la producción de energía supera la demanda de ésta y liberarla en caso contrario o cuando sea necesaria, contribuyendo a equilibrar las curvas de oferta y demanda de energía.

Existen principalmente tres formas de almacenar energía térmica, que se describen a continuación y se muestran en la figura 1.9 junto a ejemplos de los materiales más típicos utilizados en la tecnología termosolar:

- Calor sensible: el aumento de la temperatura de una sustancia aumenta su contenido de energía; esta es liberada por el material a medida que se reduce su temperatura sin que haya cambio de fase. La cantidad de calor almacenado es proporcional a la masa, el calor específico y la variación de temperatura en el material de almacenamiento. Se puede hacer con medios sólidos, como hormigones de alta temperatura o líquidos, principalmente sales fundidas

- Calor latente: la variación de energía interna que involucra mecanismos isotermos o cuasi-isotermos también se puede aprovechar para almacenar calor. El mecanismo físico subyacente se basa en el cambio de fase. En tales procesos, la energía interna de un sistema termodinámico asociada a un cambio o transición de fase no se utiliza para variar de temperatura del sistema sino para reorganizar su estructura a nivel molecular o atómico. El calor latente asociado este cambio o transición de fase es el que se almacena en forma de calor

- Calor termoquímico: en los casos anteriores, la energía térmica se absorbe o libera sin cambiar la naturaleza química del material de almacenamiento. Eliminar este límite indica una tercera ruta para almacenar calor mediante reacciones químicas reversibles entre diferentes materiales. En ciertos procesos de reacción se genera una gran cantidad de calor cuando los materiales, los reactivos, se combinan para generar otros, los productos. Este calor se recupera cuando tiene lugar la reacción inversa.

Por otro lado, los sistemas de almacenamiento térmico de energía pueden clasificarse en dos

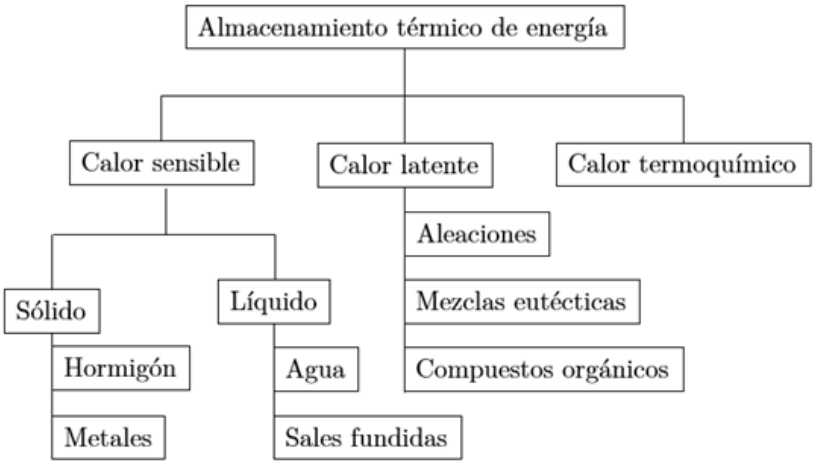


Figura 1.9: Tipos de almacenamiento térmico de energía

tipos: activos y pasivos. En el almacenamiento activo, el propio medio de almacenamiento fluye usualmente por convección forzada para absorber calor, etapa de carga, o para liberarlo, etapa de descarga, mientras que en el almacenamiento pasivo el medio de almacenamiento, a menudo sólido, se mantiene inmóvil y es calentado o enfriado por la circulación de un fluido caloportador.

Los sistemas activos se pueden subdividir en sistemas directos e indirectos. En el sistema activo directo, el propio medio de almacenamiento también sirve como fluido caloportador que capta la energía en el campo solar. En el más típico de los sistemas de este tipo, el de doble tanque de sal fundida, durante la fase de carga el fluido caloportador se almacena directamente en el tanque caliente ubicado a la salida del campo solar y durante la fase de descarga, el material del tanque caliente se bombea para generar vapor en el ciclo de potencia almacenándose posteriormente en un tanque frío e iniciar así el siguiente ciclo de carga y descarga [55]. Esta configuración tiene la ventaja de no necesitar intercambiador de calor entre fluido caloportador y el material de almacenamiento, ya que es el mismo, pero requiere materiales que cumplan al mismo tiempo con los requisitos solicitados al fluido caloportador y al de almacenamiento térmico, como es el caso de las sales fundidas.

En los sistemas activos indirectos, el fluido caloportador y el medio de almacenamiento térmico son diferentes. En este caso el sistema más típico vuelve a ser el de doble tanque de sales fundidas, pero a diferencia del ejemplo anterior, durante la fase de carga el material almacenado en el tanque frío se bombea hacia un intercambiador de calor donde es calentado por el fluido caloportador y luego almacenado en el tanque caliente. Durante la fase de descarga, la dirección de flujo del material de almacenamiento se invierte y el material de almacenamiento

cede su calor al fluido caloportador en el mismo intercambiador. Actualmente este sistema con sal fundida como material de almacenamiento y aceite sintético como fluido caloportador es la implementación más común; en 2019, de 69 plantas termosolares en construcción o desarrollo, 50 de ellas trabajan con este sistema [25].

En un sistema de almacenamiento pasivo el fluido caloportador circula a través del material de almacenamiento, que se mantiene en su lugar sin desplazarse, para calentarlo o enfriarlo. El sistema generalmente contiene un intercambiador de calor de haz tubular integrado en el material de almacenamiento. Un ejemplo de este tipo de configuración es el que utiliza hormigón como material de almacenamiento; la alta conductividad térmica de los materiales usados como fluido caloportador y un buen contacto entre el hormigón y el haz tubular permiten altas tasas de transferencia de calor.

La tabla 1.3 presenta los sistemas de almacenamiento descritos y sus principales ventajas e inconvenientes. La elección de una estrategia de implementación de un sistema de almacenamiento térmico es complicada, ya que el problema presenta muchas variables que deben optimizarse, incluyendo consideraciones técnicas y económicas. Así, no existe *a priori* una alternativa mejor que las demás, y la decisión ha de tomarse basándose en un análisis detallado de la fuente de calor, la demanda de energía y cualquier otro condicionante o limitación en la implementación del sistema.

Los materiales más utilizados a escala comercial como medio de almacenamiento son las sales fundidas de alta temperatura, estando el resto de opciones mencionadas anteriormente limitadas a escala laboratorio o planta piloto. En cuanto al tipo de almacenamiento, el sistema activo indirecto es el más utilizado, si bien en los últimos años se han empezado a aplicar sistemas activos directos también a escala comercial.

1.4. Materiales para el almacenamiento térmico de energía por calor sensible

Como se ha indicado en el apartado anterior, los materiales más utilizados para el almacenamiento térmico de energía a alta temperatura por calor sensible son las sales fundidas, pero estas han de cumplir una serie de requisitos que se describen a continuación:

Tabla 1.3: Ventajas e inconvenientes de los sistemas de almacenamiento térmico de energía

Sistema	Ventajas	Inconvenientes
Activo directo	No requiere fluido intermedio entre captación energía y el material de almacenamiento	Los fluidos han de cumplir con los requisitos solicitados al fluido caloportador y al almacenamiento térmico al mismo tiempo
Activo indirecto	El material del almacenamiento fluye solamente entre los tanques frío y caliente, evitando el campo solar y disminuyendo el riesgo de solidificación de sales	Intercambiador entre el fluido caloportador y almacenamiento térmico es necesario, encareciendo el coste
Pasivo	Disminución del coste debido al uso de un solo tanque y al de los materiales de relleno	Es necesario mantener una temperatura mínima del sistema para evitar la congelación de la sal. El mantenimiento de la estratificación térmica requiere un procedimiento de carga y descarga controlado

- La densidad energética ha de ser lo más alta posible para permitir un diseño compacto
- En los sistemas de almacenamiento de energía indirectos, los más comunes, es necesario que haya un buen coeficiente de transferencia de calor entre el material y el fluido caloportador, lo que permite optimizar la eficiencia global del sistema
- El material ha de ser térmicamente estable y con baja presión de vapor en el rango de temperaturas de operación, para evitar efectos indeseados tales como envejecimiento o descomposición que de producirse implica pérdida de rendimiento del sistema
- La viscosidad del material ha de ser lo más baja posible en el rango de temperaturas de trabajo, para garantizar un trasiego fácil y exento de bloqueos en los circuitos del sistema
- El material debe ser no inflamable y preferiblemente no tóxico y respetuoso con el medio ambiente
- El material deber ser barato y abundante sin problemas de suministro.

En los apartados siguientes se recogen las principales características, específicamente composiciones y propiedades más representativas de las sales fundidas, que mejor se ajustan y cumplen estos requisitos y son los más ampliamente utilizadas.

1.4.1. Sales fundidas basadas en fluoruros

Las sales fundidas a base de fluoruros se han utilizado históricamente como fluidos refrigerantes en tecnología nuclear, especialmente en reactores experimentales a escala de megavatios debido a sus altas capacidades, conductividad y estabilidad térmica en comparación con otras sales fundidas [56, 57]. En general, los fluoruros tienden a ser mejores fluidos caloportadores que los cloruros y carbonatos ya que su estabilidad térmica alcanza temperaturas superiores a los 700 °C, aunque presentan una elevada temperatura de fusión [58-60].

El material más ampliamente estudiado es la mezcla eutéctica ternaria de LiF-NaF-KF, que presentan buenas propiedades térmicas manteniendo el resto de propiedades en el mismo rango que otras sales fundidas basadas en fluoruros [61, 62]. Los materiales con fluoruros de zinc pueden ofrecer cifras similares a las sales a base de cloruro [58, 61]

El principal inconveniente de estos materiales es su comportamiento frente a la corrosión, mucho más agresiva que las mezclas de sales de carbonato y cloruro porque, entre otras razones, tienden a disolver rápidamente muchas capas protectoras de óxido, limitando los metales y aleaciones que pueden ser utilizados en los sistemas que conforman la instalación [56, 63]. La tabla 1.4 presenta la composición y propiedades de los materiales basados en fluoruros más utilizados.

Tabla 1.4: Composición y propiedades de sales fundidas basadas en fluoruros

	Composición (% peso)	Temperatura fusión (°C)	Temperatura descomposición (°C)	Densidad (kg/m^3)	Capacidad calorífica (J/(kg °C))	Coste ($/kg)	Referencias
LiNaKF	29.2 LiF - 11.7 NaF - 59.1 KF	454	800	$2530 - 0.730T$	$976.78 + 1.0634T$	2.00	[56, 58, 64]
NaBF	3.0 NaF - 97.0 $NaBF_4$	385	800	$2252.1 - 0.711T$	1506.0	4.88	[61, 65]
KBF	13.0 KF - 87.0 KBF_4	460	800	$2258.0 - 0.803T$	1305.4	3.68	[62, 65]
KZrF	32.5 KF - 67.5 ZnF_4	420	800	$3041.3 - 0.645T$	1000	4.85	[61, 65]

1.4.2. Sales fundidas basadas en carbonatos

Los materiales de carbonatos fundidos se usan ampliamente en celdas de combustible, que operan entre 600 °y 700 °C y también para limpiar y procesar aleaciones que contienen uranio en la industria de la energía nuclear [66, 67]. Son en general más estables que los materiales basados nitratos y se ha reportado una temperatura límite de descomposición en aire de 670 °C y de 700 °C en atmósfera de argón, y no presentan signos de descomposición en atmósfera

de CO_2 incluso a 1000 °C. [68].

La mezcla eutéctica ternaria Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3 se ha propuesto como material de almacenamiento debido a que su temperatura de fusión de 397 °C y su estabilidad térmica la convierten en un material a considerar para esta aplicación [69]. Otras composiciones de dicho sistema han sido estudiadas como alternativas buscando la maximización de la capacidad de calor específica, reportándose que las mezclas ricas en K_2CO_3 muestran los valores más altos [70]. La tabla 1.5 presenta la composición y propiedades de este material.

Tabla 1.5: Composición y propiedades de la sal fundida basada en carbonatos de litio, sodio y potasio

	Composición (% peso)	Temperatura fusión (°C)	Temperatura descomposición (°C)	Densidad (kg/m^3)	Capacidad calorífica (J/(kg °C))	Coste ($/kg)	Referencias
LiNaKCO3	32.1 Li_2CO_3 - 33.4 Na_2CO_3 - 34.5 K_2CO_3	397	670	$2270 - 0.434T$	1610	2.02	[69, 70]

Los carbonatos son mucho menos corrosivos que los fluoruros, y por tanto, los aceros inoxidables comerciales estándar se pueden usar en la mayoría de las situaciones prácticas [70, 71]. Sin embargo, la viscosidad de estas sales, mucho más alta que en el resto de materiales, es su principal problema, y por consiguiente su idoneidad y aplicación queda supeditada a superar los potenciales problemas de bombeo y flujo que puedan producir [72].

1.4.3. Sales fundidas basadas en nitratos

El material de almacenamiento térmico más ampliamente utilizado en la tecnología termosolar es la denominada *Sal Solar*, que corresponde a una mezcla no eutéctica compuesta de 60 % $NaNO_3$ y 40 % KNO_3 en peso, exhaustivamente investigada y documentada desde la década de los 80 del siglo pasado [73, 74]. Las principales razones por las cuales ésta es la sal más utilizada son su relativo bajo coste, su buena seguridad química, no es tóxica ni inflamable, y su limitada corrosividad, que hace posible el uso de aceros inoxidables estándar sin generar altas tasas de corrosión [45, 75]. Su principal desventaja es su limitado rango de temperatura de funcionamiento, restringido por sus temperaturas de cristalización ,240 °C) y descomposición, 600 °C[76, 77].

Los estudios dedicados a aumentar el límite de estabilidad y por tanto la temperatura de trabajo de las sales de nitratos son escasos y no han dado buenos resultados. Además, algunos de ellos indican que la utilización de cationes diferentes a los alcalinos o alcalinotérreos

conducen a una disminución de la estabilidad térmica [68, 78, 79]. Las líneas de investigación actuales en estos materiales se centran en disminuir los puntos de cristalización de las mezclas, adicionando tanto otros cationes (litio y calcio generalmente), como aniones, fundamentalmente nitrito. [80].

Para la utilización del nitrato de litio, se han planteado mezclas junto a nitrato de sodio y de potasio, cuyos puntos de cristalización se encuentra por debajo de 130 °C, con propiedades prácticamente comparables a las presentadas por la sal solar [74, 80-85].

Respecto al nitrato de calcio, se han propuesto varias formulaciones, en conjunción con los nitratos de sodio y potasio [74, 79, 85, 86], siendo la mezcla más investigada la comercializada como *Hitec XL* (15 % $NaNO_3$ - 43 % KNO_3 - 42 % $Ca(NO_3)_2$ en peso), que corresponde aproximadamente con el punto eutéctico ternario del sistema [86, 87]. Sin embargo, la presencia de $Ca(NO_3)_2$ hace que sea difícil determinar con precisión el punto de cristalización por métodos calorimétricos de estas mezclas, puesto que presenta transiciones lentas, asociadas a bajas entalpías, que lleva a disparidad de resultados en la literatura respecto a sus reacciones de descomposición, su temperatura máxima de operación y a otros aspectos relevantes [79, 85, 86]. Por otro lado, el efecto del $Ca(NO_3)_2$ sobre la viscosidad es importante, ya que es considerablemente mayor en comparación con los valores de referencia de la sal solar, aspecto que parece relacionarse con su tendencia a la formación de fase vítrea cuando su contenido supera el 41.5 % en peso [79]. Últimamente, la tendencia es incorporar nitrato de litio y calcio en mezclas ternarias que incluyan al nitrato potásico [81, 83, 85, 88].

Respecto a los aniones, el único anión estudiado para estas formulaciones con nitrato es el nitrito, principalmente nitrito de sodio, en una mezcla ternaria, junto a nitratos de sodio y potasio. La composición más utilizada y estudiada es la eutéctica (7 % $NaNO_3$ - 53 % KNO_3 - 40 % $NaNO_2$ en peso) cuya denominación comercial es *Hitec* [89]. Si bien el uso de nitritos conduce a una disminución en el punto de fusión del líquido, también limita la estabilidad térmica de la sal, en el entorno de los 450 °C, quedando entonces su aplicación acotada a sistemas que trabajan a menores temperaturas [90, 91].

Se han investigado otras mezclas constituidas por nitratos alcalinos [74, 81, 89, 92] o nitrato-nitrito [83, 92, 93], pero estas formulaciones apenas han recibido atención y no hay evidencia alguna de instalación piloto o comercial que haya probado y validado con éxito estas formulaciones.

La tabla 1.6 presenta la composición y propiedades de las sales fundidas más características

basadas en nitratos.

Tabla 1.6: Composición y propiedades de sales fundidas basadas en nitratos

	Composición (% peso)	Temperatura fusión (°C)	Temperatura descomposición (°C)	Densidad (kg/m^3)	Capacidad calorífica (J/(kg °C))	Coste ($/kg)	Referencias
Sal solar	60 $NaNO_3$ - 40 KNO_3	240	565	$2090 - 0.636T$	$1443 + 0.172T$	1.30	[77, 94, 95]
Hitec	7 $NaNO_3$ - 53 KNO_3 - 40 $NaNO_2$	142	450	$1938 - 0.732T$	$1560 - 0.001T$	1.93	[61, 89, 95, 96]
Hitec XL	15 $NaNO_3$ - 43 KNO_3 - 42 $Ca(NO_3)_2$	130	450	$2240 - 0.827T$	$1542.3 - 0.322T$	1.66	[88, 95, 97, 98]
LiNaKNO3	30 $LiNO_3$ - 18 $NaNO_3$ - 52 KNO_3	118	550	$2088 - 0.612T$	1580	1.10	[37, 99-101]
LiNaKCaNO3	9 $LiNO_3$ - 42.3 $NaNO_3$ - 33.6 KNO_3 - 15.1 $Ca(NO_3)_2$	93	450	$1993 - 0.7T$	1518	0.70	[37, 90, 93, 102]

1.4.4. Sales fundidas basadas en cloruros

Las mezclas fundidas de sales de cloruros se han utilizado como refrigerantes en reactores nucleares, donde los fluidos operan a aproximadamente 525 °C y son estables a temperaturas superiores a 800 °C [57-59]. Debido a su bajo coste, sus altas temperaturas de descomposición y su abundancia natural, se consideran buenos candidatos para las aplicaciones de almacenamiento térmico, ya que sus temperaturas de fusión son en general más altas que las de las sales basadas en nitratos, aunque son más bajas que las formuladas a base de fluoruros y carbonatos [103].

En los últimos años, el interés investigador se ha centrado en el desarrollo de mezclas multicomponente de cloruros de magnesio, calcio, sodio, potasio y zinc [103-105]. De entre las mezclas binarias, el sistema KCl-$MgCl_2$ presenta las temperaturas de fusión más bajas [106-108]. Su presión de vapor es asimismo muy baja incluso a elevadas temperaturas, lo que le confiere una buena estabilidad térmica [109]. Además, la adición de NaCl a la mezcla disminuye el punto de fusión alrededor de 50 °C sin modificar apenas sus propiedades térmicas [110].

En la literatura se encuentran relativamente pocos estudios sobre la utilización de cloruro de calcio. La única formulación de interés, correspondiente al eutéctico global del sistema ternario NaCl-$MgCl_2$-$CaCl_2$ tiene una temperatura de fusión relativamente baja (424 °C), presentando una capacidad calorífica superior a todas las mezclas binarias de cloruros alcalinos y alcalinotérreos, con la única excepción de las que contienen cloruro de litio [111]. Además, la adición de cloruro de potasio a la última mezcla disminuye el punto de fusión a 385 °C y aumenta más del 25 % la capacidad calorífica [112]. Por el contrario, la presencia de cloruro de calcio en estas mezclas reduce su estabilidad térmica y el intervalo de temperatura de operación [111].

Las mezclas que contienen cloruro de zinc son muy atractivas por sus bajas temperaturas de fusión. Así, la mezcla de NaCl-KCl-$ZnCl_2$ es una de las candidatas más prometedores, gracias a que la temperatura de fusión del punto invariante eutéctico de dicho sistema es de 204 °C [113]. De manera similar, la mezcla eutéctica de KCl-$MgCl_2$-$ZnCl_2$ también proporciona una relativamente baja temperatura de fusión (356 °C) [107] y una alta estabilidad térmica que alcanza los 730 °C [114]. No obstante, aunque la presencia de cloruro de zinc lleva el punto de fusión de las mezclas a su valor más bajo, el alto coste de este compuesto limita notablemente su competitividad y por tanto ralentiza su desarrollo y aplicación.

En la tabla 1.7 se recogen las composiciones y propiedades de las sales fundidas más características basadas en cloruros.

Tabla 1.7: Composición y propiedades de las sales fundidas basadas en cloruros

	Composición (% peso)	Temperatura fusión (°C)	Temperatura descomposición (°C)	Densidad (kg/m^3)	Capacidad calorífica (J/(kg °C))	Coste ($/kg)	Referencias
KMgCl	62.5 KCl - 37.5 $MgCl_2$	430	800	$2125.1 - 0.474T$	999	0.35	[45, 107, 109, 113]
NaKMgCl	20.5 NaCl - 30.9 KCl - 48.6$MgCl_2$	383	773	$1899.2 - 0.4253T$	1023.8	0.22	[45, 107, 110]
NaMgCaCl	39.6 NaCl - 39 $MgCl_2$ - 21.4 $CaCl_2$	407	650	$4020.57 - 2.7697T$	$12382.2 - 42.78T + 0.040568T^2$	0.17	[64, 111, 115, 116]
NaKZnCl	7.5 NaCl - 23.9 KCl - 68.6 $ZnCl_2$	204	730	$2625.44 - 0.926T$	$911.4 - 0.0227T$	0.80	[45, 109, 113, 115]
KMgZnCl	49.4 KCl - 15.5 $MgCl_2$ - 35.1 $ZnCl_2$	356	730	$2169.6 - 0.5926T$	866.4	1.00	[45, 107, 113, 115]

La corrosión es la principal desventaja en la aplicación de estos materiales. Ésta se atenúa y controla trabajando en condiciones anhidras y con el mínimo potencial de oxígeno posible en la atmosfera de trabajo, ya que en tales condiciones las sales de base cloruro se vuelven muy corrosivos tanto en fase líquida como en fase vapor. Sus mecanismos de corrosión son complejos, con diferentes interacciones entre la atmósfera, las sales fundidas, las capas de corrosión externa e interna y la matriz del metal o aleación metálica utilizada [117-120]. La mayoría de las aleaciones que contienen cromo exhiben corrosión localizada en presencia de oxígeno frente a sales fundidas de cloruros. Los productos de la corrosión (óxidos metálicos) se disuelven en la sal de cloruro fundido liberando oxígeno que nuevamente reactiva el proceso de oxidación [118, 121, 122]. Actualmente se utilizan aleaciones de base hierro con un alto contenido de níquel y un contenido limitado de cromo, ya que los óxidos de cromo presentan una mayor solubilidad en los cloruros fundidos que los óxidos de hierro y níquel, mientras que variación en el contenido de níquel no modificaba el proceso de corrosión [123-126]

1.5. Criterios de selección de un material de almacenamiento térmico de energía

En la bibliografía pueden encontrarse distintas evaluaciones tecno-económicas para materiales de almacenamiento térmico de energía, quedando demostrado que la tecnología termosolar es más rentable si se acopla a un sistema de almacenamiento [23, 127-129]. Existen muchos indicadores de parámetros clave que se pueden emplear para realizar el análisis y en esta investigación se utilizan los siguientes:

- Densidad másica de energía E_m (en MJ/kg): cuantifica la cantidad de energía almacenada por el material en su rango de temperatura de funcionamiento y se define en la ecuación 1.1

$$E_m = \int_{T_{fus}}^{T_{des}} c_p dT \tag{1.1}$$

- Densidad volumétrica de energía E_v (en MJ/m^3): cuantifica la misma energía que el parámetro anterior, pero en términos de volumen y su definición se da en la ecuación 1.2. Este parámetro resulta útil al ayudar a la definición de otros IPC del sistema de almacenamiento y de la planta termosolar, por ejemplo, el volumen de los tanques de almacenamiento o la superficie necesaria para su instalación, y es clave para determinar el flujo volumétrico y las dimensiones del bombeo si se utiliza también como fluido caloportador

$$E_v = \int_{T_{fus}}^{T_{des}} \rho c_p dT \tag{1.2}$$

- Coste energético E_c (en \$/MJ): representa el coste directo de la energía almacenada y se define en la ecuación 1.3

$$E_c = \frac{C}{E_m} \tag{1.3}$$

En las ecuaciones 1.1,1.2 y 1.3 T_{fus} y T_{des} son las temperaturas de fusión y descomposición, ρ es la densidad, c_p es el calor específico a presión constante y C es el coste de las sales fundidas.

Los valores de los indicadores de parámetros clave y el coste específico para los materiales seleccionados en este trabajo se presentan en la tabla 1.8, en donde 700 °C se consideró la temperatura límite de trabajo permitida.

Tabla 1.8: Coste específico e indicadores de parámetros clave de las sales fundidas basadas en nitratos, cloruros, fluoruros y carbonatos estudiadas

	Material	Coste ($/kg)	E_m (MJ/t)	$E_v(MJ/m^3)$	E_c ($/MJ)	Referencias coste
Nitratos						
	Sal solar	1.3	0.491	901.1	2.65	[94]
	Hitec	1.93	0.480	826.9	4.02	[94]
	Hitec XL	1.66	0.464	928.1	3.58	[94]
	LiNaKNO3	1.10	0.683	1285.7	1.61	[107]
	LiNaKCaNO3	0.70	0.542	977.1	1.29	[107]
Cloruros						
	KMgCl	0.35	0.271	431.3	1.29	[74]
	NaKMgCl	0.22	0.325	541.6	0.68	[74]
	NaMgCaCl	0.17	0.289	739.7	0.57	[96]
	NaKZnCl	0.80	0.447	986.6	1.79	[74]
	KMgZnCl	1.00	0.298	553.4	3.36	[74]
Fluoruros						
	LiNaKF	2.00	0.391	824.1	5.11	[96]
	NaBF	4.88	0.474	885.4	10.29	[65]
	KBF	3.68	0.313	833.3	11.75	[65]
	KZrF	4.85	0.280	750.3	17.32	[65]
Carbonatos						
	LiNaKCO3	2.02	0.448	991.2	4.15	[130]

A la vista de la tabla se puede deducir que respecto a la densidad másica de energía (E_m) los valores de las sales fundidas a base de nitratos son las más atractivas, seguidos de cerca por las basadas en carbonatos, mientras que las de cloruros y fluoruros son las que presentan por lo general valores más bajos. Cabe señalar que la *Sal Solar* tiene uno de los valores más altos, solo superado por las mezclas de nitratos que contienen litio o litio y calcio. En el caso de otras mezclas de carbonatos (LiNaKCO3), cloruros (NaKZnCl) y fluoruros (NaBF), éstas tienen valores muy cercanos a los reportados para la Sal Solar, resultando candidatas para aplicaciones de alta temperatura.

Respecto a la densidad volumétrica de energía (E_v), los valores de los materiales a base de fluoruros presentan las mejores cifras, casi al mismo nivel que los nitratos, mientras que los cloruros solo alcanzan valores similares cuando contienen cloruros de calcio y cinc. La mezcla de carbonatos de litio, sodio y potasio tiene un rendimiento mejorado en comparación a la *Sal Solar*.

Finalmente, en relación al coste energético (E_c), los materiales a base de cloruros, presentan los valores más bajos con respecto al resto, llegando en algunas de las formulaciones a reducciones de más del 75 %. Los elevados costes de almacenamiento de energía de los materiales a base de carbonatos y fluoruros los hace muy poco atractivos como alternativa a los materiales de

carbonato actualmente utilizados, mientras que los materiales a base de cloruros si pueden considerarse una buena alternativa para aplicaciones a temperaturas más elevadas de operación.

En este sentido es relevante indicar que, puesto que la eficiencia de una planta termosolar está relacionada con la temperatura y la presión del vapor que llega al bloque de potencia, un aumento de estos parámetros implica un rendimiento mayor. En la actualidad las turbinas de vapor trabajan hasta temperaturas de alrededor de 650 °C y para 2030 se espera que se hayan desarrollado nuevas que alcancen los 700 °C [131]. Así, algunas investigaciones indican que un aumento de 100 °C en la temperatura de operación de las plantas termosolares puede suponer hasta un incremento del 15 % en el rendimiento de las turbinas basadas en el ciclo Rankine [131, 132], por lo que encontrar fluidos que permitan alcanzar niveles de temperatura iguales o superiores a 700 °C permitirían aumentar la eficiencia. Por otro lado, los bloques de potencia basados en el ciclo Brayton con CO_2 supercrítico podrían sustituir los actuales de ciclo Rankine, proporcionando mayor eficiencia con valores superiores al 50 % [133-135]. Además, permitirían el enfriamiento con aire seco en vez de agua, evitándose el consumo de ésta y siendo idóneo para localizaciones desérticas o con difícil acceso a este recurso, lo que es muy usual en aquellas localizaciones que tienen las mejores condiciones solares [136].

Como consecuencia de lo indicado anteriormente, un material en base a cloruros parece el más prometedor, puesto que permitiría incrementar la temperatura de operación y dados sus relativamente bajos costes contribuirá significativamente a la disminución del coste nivelado de energía de la tecnología termosolar.

Bajo estas consideraciones, reseñar que la mayoría de los estudios para almacenamiento térmico de energía por calor sensible a altas temperaturas basados en cloruros se basan fundamentalmente en cloruros de sodio, de potasio y en menor medida en cloruros de calcio y/o magnesio y/o cinc. Sin embargo, es muy limitada la investigación realizada sobre el efecto que la adición de proporciones limitadas bajas de cloruro de litio (menores al 25 % en peso) ejercen sobre las propiedades físico-químicas de las sales de cloruros de sodio y potasio. Además, la literatura reciente permite constatar que hay también un creciente interés en la utilización de compuestos de estroncio para sistemas de almacenamiento a bajas temperaturas, especialmente por calor latente, basado también en que presenta una elevada temperatura de fusión y una alta densidad energética gracias a sus elevados valores de densidad y calor específico [137-139].

En los sistemas de almacenamiento térmico de energía por calor sensible, ya se han investigado formulaciones a base de cloruros de calcio, sodio y magnesio con resultados muy prometedores

[45, 64, 104, 107, 109, 111, 113, 115, 116]. Sin embargo, apenas existen estudios e investigaciones en sales fundidas para almacenamiento térmico de alta temperatura por calor sensible que contengan al cloruro de estroncio, cuando el estroncio es un elemento declarado de interés estratégico por la Unión Europea y del que España es responsable de un tercio de la producción mundial en forma de carbonato de estroncio [140]. Su precio competitivo y la seguridad de su suministro a nivel nacional y europeo refuerzan su importancia, y por tanto justifican la realización de investigaciones sobre este elemento para su potencial aplicación, en forma de cloruro, en la tecnología de almacenamiento térmico de energía por calor sensible.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo de la presente investigación es estudiar nuevas alternativas a las sales fundidas utilizadas en el almacenamiento térmico de energía por calor sensible actualmente basadas, principalmente, en nitratos, y sustituirlas por otras basadas en cloruros cuya principal virtud es que permiten temperaturas de operación en el entorno 700 °C, más de 150 °C superior a la temperatura máxima de operación, 565 °C, de la *Sal Solar*, la referente en las sales fundidas a base de nitratos. Además, las investigaciones sobre estas sales basadas en cloruro incluirán al cloruro de estroncio, $SrCl_2$, como componente de dichas sales, puesto que este compuesto es de naturaleza estratégica para la Unión Europea (UE) y del que España es el principal productor y responsable de un tercio de la producción total mundial.

El cloruro de estroncio ha sido investigado en el desarrollo de materiales para sistemas de almacenamiento a bajas temperaturas, por calor latente o cambio de fase. Sin embargo, son muy limitadas las investigaciones en sales fundidas para aplicación termosolar de alta temperatura por calor sensible que contengan al cloruro de estroncio como componente de dichas sales pese a que presenta una elevada temperatura de fusión y unos altos valores de densidad y calor específico, propiedades que le confieren una buena densidad energética. Bajo estas consideraciones, los materiales seleccionados para el desarrollo de la presente investigación han sido los basados en cloruro de sodio, potasio, litio y estroncio, en su combinación cuaternaria que, apenas ha sido estudiada en la literatura, lo que hace que su estudio aporte novedad y originalidad al presente trabajo de investigación.

El objetivo principal de las investigaciones se ha dirigido a establecer el diagrama de equilibrio de fases cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ tanto de forma experimental como mediante modeli-

zación termodinámica, en este caso, aplicando la metodología CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*) y software Thermo-Calc y un modelo de subredes, regular o subregular junto al modelo geométrico de Muggianu. El estudio de secciones isopletal del diagrama permitirá definir la/s composición/es que presente las menores temperatura de formación de fase líquida. Las propiedades físico-químicas más relevantes, especialmente su densidad y calor específico, se determinaron establecieron mediante el modelo geométrico conocido como *General Solution Method* (GSM). Finalmente se realizará un análisis de las sales definidas considerando criterios energéticos y económicos.

Los objetivos específicos a este fin fueron:

- Determinación experimental del subsolidus y superficie de liquidus del sistema KCl-$SrCl_2$, descripción y modelización termodinámica por vez primera de los sistemas LiCl-$SrCl_2$, NaCl-$SrCl_2$ y KCl-$SrCl_2$ con el modelo de subredes, y verificación de la consistencia y fiabilidad de los datos experimentales y de la modelización termodinámicos de los sistemas LiCl-NaCl, LiCl-KCl y NaCl-KCl

- Revisión crítica, evaluación experimental y reevaluación termodinámica de los sistemas ternarios LiCl-NaCl-$SrCl_2$, LiCl–KCl-$SrCl_2$ y NaCl-KCl-$SrCl_2$, para definir su superficie de liquidus, los equilibrios en el subsolidus y la influencia de las soluciones solidas en dichos equilibrios. Influencia de las soluciones sólidas en los equilibrios del sistema LiCl-NaCl-KCl

- Estudio experimental del diagrama de equilibrio de fases cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ para establecer las compatibilidades en estado sólido, considerando y sin considerar las soluciones sólidas totales y parciales, la superficie de liquidus del mismo, los volúmenes o campos primarios de cristalización de cada una de las fases y la temperatura y composición de los puntos invariantes de los subsistemas que conforman el sistema cuaternario.

- Modelización termodinámica del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$, mediante de la metodología CALPHAD y el software Thermo-Calc, de todos sus subsistemas que lo configuran, por medio del ajuste de los parámetros de interacción del modelo termodinámico elegido a los datos experimentales previamente obtenidos en la presente investigación y los disponibles en la bibliografía

- Determinación termodinámica de distintas secciones isopletales de contenido constante

de uno o dos componentes estableciendo las áreas de composiciones y temperaturas de formación de la fase líquida. Validación termodinámica y experimental de la temperatura y composición o rango de composiciones que presenta la temperatura más baja del sistema.

– Modelización y estimación de la densidad y calor específico de la fase líquida con el fin de establecer un criterio de selección de composiciones que, en base a los resultados de la presente investigación, y considerando criterios energéticos y económicos permita formular sales fundidas que presenten el mejor comportamiento, específicamente bajas temperaturas de formación de fase líquida, elevada densidad energética, un amplio rango de temperatura de trabajo y el menor coste posible.

Capítulo 3

Diagramas de equilibrio de fases

3.1. Fundamentos y aplicación de los diagramas de equilibrio de fases

La regla de las fases establecida por Gibbs [141] define las relaciones existentes entre el número de componentes, fases y los grados de libertad de un sistema en equilibrio, y por tanto es la base del estudio de los diagramas de equilibrio de fases. La fórmula que regula estas relaciones se muestra en la expresión 3.1, donde P es el número de fases, C es el número de componentes y F es el número de grados de libertad:

$$P + F = C + 2 \tag{3.1}$$

En esta expresión, se definen los componentes de un sistema como el menor número de constituyentes químicos, suficientes y necesarios para expresar la composición de todas las fases del sistema, pudiendo emplearse elementos puros, o compuestos estequiométricos. Así es usual estudiar diagramas donde los componentes son metales, no metales, óxidos, carburos, nitruros, o como en esta memoria cloruros.

Las fases del sistema son una parte del mismo físicamente homogénea y que es mecánicamente separable de cualquier otra porción del sistema. La fase gas siempre es considerada como una

única fase puesto que todos los gases son miscibles entre sí, y los líquidos se consideran una sola fase excepto cuando se dan fenómenos de inmiscibilidad líquida. En cuanto a los sólidos, su forma cristalográfica es determinante a la hora de establecer las fases en un sistema; así, las formas polimórficas de los componentes del sistema y nuevos compuestos, formados por dos o más componentes del sistema y sus posibles formas polimórficas son considerados fases diferentes. Las variaciones de composición que se pueden producir en una fase, debido a la formación de soluciones sólidas, no modifican su consideración como una única fase.

En ausencia de campos electromagnéticos, los grados de libertad son la temperatura, presión y composición. En aquellos sistemas donde la presión está fijada y se mantiene constante y además tiene muy débil o nula influencia sobre los equilibrios entre las fases sólidas y líquidas se denominan sistemas condensados, como es el caso de los sistemas que se estudian en aire donde la presión del sistema es constante y corresponde con la presión atmosférica, 1 atmosfera. Al mantener constante la presión, queda fijado un grado de libertad del sistema y por tanto la regla de las fases para sistemas condensados queda expresada según la ecuación 3.2, donde la temperatura y la composición son las variables que definen las condiciones de equilibrio.

$$P + F = C + 1 \tag{3.2}$$

Los diagramas equilibrio de fases son una herramienta esencial para abordar de forma razonada y efectiva el diseño y desarrollo de materiales con aplicaciones en todos los campos. La comprensión de los equilibrios de fase y la termodinámica subyacente es crucial para comprender el proceso de obtención de un material desde su constitución, para analizar sus propiedades y su comportamiento, en definitiva, para conseguir materiales que respondan de forma óptima a los requisitos impuestos por la aplicación a la que están destinados. Por esta razón, los diagramas de fases se describen con frecuencia como hojas de ruta para el desarrollo de materiales. Así ha sido demostrada su utilidad en el desarrollo de materiales en el campo de la metalurgia, cerámica, vidrios, cementos, etc., así como en el estudio de procesos de corrosión termoquímica de numerosos materiales utilizados en diferentes procesos productivos [142-146]. En todos ellos, el potente desarrollo producido en las tres últimas décadas en la disponibilidad de bases de datos y de la modelización termodinámica de los diagramas de equilibrio de fases ha hecho posible abordar el diseño y desarrollo de nuevos o mejorados materiales de características fisicoquímicas previamente establecidas, reduciendo notablemente la carga experimental y evitando caer en ciclos o bucles de prueba error, más cerca del empirismo que

de un desarrollo científico y tecnológico soportado en datos contrastados.

En el caso concreto de un material para el almacenamiento térmico de energía resulta indispensable conocer los puntos de fusión, la estabilidad térmica, la capacidad calorífica, entre otras propiedades termodinámicas, y en numerosas ocasiones estas pueden ser deducidas o derivadas a partir de estudios experimentales y termodinámicos de los correspondientes diagramas de equilibrio de fases, lo que viene a poner de relieve el papel crucial que tienen los diagramas de equilibrio de fases y la termodinámica subyacente en el desarrollo de estos materiales.

3.2. Métodos de estudio de los diagramas de equilibrio de fases

Desde un punto de vista práctico, el estudio de los diagramas de equilibrio de fases se aborda hoy en día tanto de forma experimental como a partir de métodos de cálculo termodinámico.

El método experimental es el más clásico y se basa en la determinación de las fases en equilibrio del sistema en unas condiciones establecidas, generalmente composición, temperatura y presión. Los diagramas de equilibrio se construyen a partir de los resultados experimentales, mapeando el estado de equilibrio del sistema en función de las condiciones elegidas. Sin embargo, el uso exclusivo de métodos experimentales es un trabajo lento y costoso cuya dificultad aumenta a medida que lo hace el número de componentes del sistema y de las variables termodinámicas a considerar.

El método de cálculo termodinámico utilizado en el presente trabajo, CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*) [147], se basa en el cálculo de las condiciones de equilibrio de un determinado sistema, es decir, del diagrama de equilibrio de fases, a partir de las funciones termodinámicas de las fases del mismo, aplicando el principio de mínima energía libre de Gibbs. Para ello es necesario contar con una base de datos termodinámicos consistente y fiable, capaz de reproducir los diversos datos experimentales relativos tanto a condiciones de equilibrio como las propiedades termodinámicas de las fases del sistema, obtenidos por distintos autores empleado diferentes métodos.

En la actualidad la determinación de diagramas de equilibrio es un proceso cíclico en el

que los datos experimentales y el cálculo termodinámico se retroalimentan mutuamente. Así, los datos experimentales son esenciales para determinar y calcular una base de datos termodinámicos, mientras que las predicciones de la modelización termodinámica contribuyen a dirigir el trabajo experimental necesario para determinar de forma efectiva y fiable diagramas de equilibrio de fases complejos. Ambos métodos son complementarios y, por supuesto, los conceptos termodinámicos básicos que se manejan en ellos son los mismos.

3.2.1. Métodos experimentales

La metodología clásica para la determinación de diagramas de equilibrio de fases se basa en construir el diagrama de fases en base a resultados experimentales obtenidos por diferentes métodos. Existen diferentes procedimientos experimentales que permiten obtener información cualitativa y datos cuantitativos, de las condiciones de equilibrio o de las propiedades termodinámicas de las fases del sistema, información clave en el establecimiento de un diagrama de equilibrio de fases. En la mayoría de los casos se utilizan distintas fuentes de información para construir el correspondiente diagrama de equilibrio de fases.

Pueden distinguirse dos tipos de métodos experimentales; métodos estáticos y métodos dinámicos. En los métodos estáticos se establecen las fases en equilibrio en unas condiciones definidas de temperatura, composición y presión, mientras que en los métodos dinámicos se analiza la evolución de una propiedad del sistema, para una composición definida, en función de alguna de las variables termodinámicas seleccionadas.

El objetivo de los métodos estáticos es establecer las fases en equilibrio de distintas composiciones en las condiciones de presión y temperatura definidas. Para ello, en sistemas condensados, es necesario tratar térmicamente las muestras durante un tiempo suficiente para asegurar que el sistema alcanza el equilibrio para, posteriormente, retener fases de equilibrio mediante la técnica de enfriamiento rápido o quenching. Las fases estables y la compatibilidad entre ellas pueden establecerse mediante diferentes técnicas de caracterización, en esta investigación la técnica utilizada ha sido la Difracción de rayos X. Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una determinada muestra. Cada fase cristalina del material analizado produce un patrono de difracción único, característico y especifico de la misma y el difractograma obtenido es la suma de los patrones de difracción de cada una de las fases cristalinas presentes en la muestra.

Los estudios dinámicos nos permiten establecer los límites de estabilidad de las fases y suelen determinarse mediante ciclos de calentamiento-enfriamiento. Estos estudios permiten conocer las reacciones y/o transformaciones de las fases y cambios producidos en ellas en función de la composición y la temperatura, y por tanto, establecer bajo qué condiciones tiene lugar dichos cambios. Las técnicas más usuales para realizar este tipo de estudios son el Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG), y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En el Análisis Térmico Diferencial (ATD), la muestra a estudiar y una referencia inerte se someten a ciclos térmicos idénticos de calentamiento y enfriamiento a una determinada velocidad de calentamiento, registrándose cualquier diferencia de temperatura entre ambas. Así, los cambios producidos ya sean exotérmicos o endotérmicos, se pueden detectar en relación con la referencia inerte, y la representación gráfica de dichos efectos en función de la temperatura permite analizar fusiones, cristalizaciones y transiciones polimórficas entre otros efectos. En el Análisis Termogravimétrico (TG) se determina la pérdida o ganancia de peso que experimenta una muestra durante ciclos de calentamiento-enfriamiento, igualmente a una determinada velocidad de calentamiento-enfriamiento. Estas variaciones se representan y se cuantifican en función de la temperatura, proporcionando información sobre fenómenos de fusión, descomposición térmica, hidratacion-deshidratacion, entre otros.

El análisis mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mide en función de la temperatura la diferencia de calor requerida para aumentar la temperatura de una muestra respecto a una muestra de referencia en función de la temperatura. A partir de esta información, la capacidad calorífica a presión constante, se pueden derivar los valores de otras variables de estado termodinámicas, como la entalpía, entropía, calor específico o actividad entre otras.

Algunos investigadores también utilizan el denominado Método Politérmico Visual (MPV) [148, 149] que consiste, muy resumidamente, en enfriar lentamente una determinada composición, totalmente fundida, hasta observar, mediante técnicas de adquisición de imágenes y equipos analíticos específicos, la aparición del primer núcleo cristalino visible, o lo que es lo mismo el inicio de la nucleación de la fase sólida en un equilibrio líquido-sólido y utilizar ese dato de temperatura y composición para definir, mediante el estudio de varias composiciones, una curva equivalente a la superficie de liquidus del sistema.

En algunas ocasiones son útiles las medidas de la actividad que se obtienen a partir de los valores de la fuerza electromotriz (E_{fem}) en dichos sistemas, que está ligada a la energía libre de Gibbs a través de la ecuación $\delta G = -nF\mathrm{E_{fem}}$ donde n es el número de electrones puestos en juego en una determinada reacción, F es la constante de Faraday y $\mathrm{E_{fem}}$ es la

fuerza electromotriz.

Los sistemas de cloruros que se van a analizar y establecer en la presente memoria han sido estudiados empleando principalmente técnicas dinámicas, dada la dificultad de utilización de técnicas estáticas, por la gran tendencia a la hidratación de las muestras objeto de estudio. El principal objetivo del estudio es determinar la superficie de líquidus de los sistemas, pero la precipitación y/o cristalización de las correspondientes fases de cloruros durante el enfriamiento es inevitable lo que ha dificultado el estudio experimental. Además, la gran tendencia a la hidratación de los cloruros, especialmente $SrCl_2$ y LiCl, también dificulta enormemente la estabilidad y la determinación de la compatibilidad de las fases a temperatura ambiente y ha sido un verdadero reto mantener condiciones anhidras durante el tiempo necesario para la caracterización de las muestras.

La homogeneización de las muestras por fusión y su inmediata puesta en vacío ha permitido realizar los estudios de difracción de rayos-x, minimizando los efectos de la hidratación de las mismas durante su análisis. Varios ciclos de calentamiento-enfriamiento han sido indispensables realizar en cada composición para poder obtener información reproducible y relevante e interpretar los estudios por Análisis Térmico Diferencial y Termo Gravimétrico (ATD-TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) teniendo en cuenta siempre la posible hidratación de las fases y las interacciones entre las mismas.

Se debe resaltar que una cuidada experimentación y un análisis crítico de los datos disponibles en la literatura es esencial para que la calidad y fiabilidad de los datos utilizados en la construcción y descripción de un diagrama de equilibrio de fases, haga de este, una información de la máxima solvencia.

La fiabilidad y calibración de los equipos de medición, el aseguramiento de condiciones de equilibrio, el control de la pureza de las materias primas, la atmosfera de trabajo y otras variables, obligan a una rigurosidad extrema en el desarrollo experimental y en el tratamiento de los datos para obtener datos de elevada y fiabilidad y consistencia. La complejidad del proceso hace que los resultados obtenidos mediante técnicas diferentes, así como los reportados por diferentes autores puedan presentar discrepancias entre sí lo que hace imprescindible realizar un análisis exhaustivo y crítico de los resultados experimentales propios y de aquellos obtenidos por otros autores, antes de su empleo en el establecimiento del correspondiente diagrama de equilibrio de fases.

Por otra parte, en muchas ocasiones los datos experimentales, aunque imprescindibles, no

son suficientes para establecer totalmente el diagrama de equilibrio de fases, puesto que se limitan a una parte determinada del diagrama, generalmente la de mayor interés para un determinado estudio, y su extrapolación a todo el diagrama no es directa, evidente o correcta, limitando por tanto su uso desde el punto de vista de información experimental. Sin embargo, esta información experimental es valiosa, no solo para ser empleada en la modelización termodinámica del sistema sino también para comprobar la validez de los resultados del cálculo termodinámico, que debe ser coherente con esta información.

3.2.2. Métodos termodinámicos. La metodología CALPHAD

Como se ha indicado anteriormente, el uso exclusivo de métodos experimentales es un trabajo lento y costoso que se hace muy complejo a medida que aumenta el número de componentes del sistema y de las variables a considerar. En la actualidad, gracias al importante desarrollo de métodos de cálculo y modelización de propiedades fisicoquímicas, el estudio de diagramas de equilibrio de fases basados en modelización termodinámica y su uso combinado con los resultados del estudio experimental permiten establecer con un muy alto de fiabilidad los diagramas de equilibrio objeto de estudio.

La determinación de diagramas de fases mediante la metodología CALPHAD y, más aún, su combinación con modelos cinéticos y de evolución microestructural puede considerarse como una de las historias de éxito en el campo del desarrollo de materiales que ha permitido evolucionar desde un enfoque anterior fundamentalmente basado en una gran cantidad de trabajo experimental lento y costoso a un método más racional y práctico basado en la modelización de funciones termodinámicas. Este método se aplica actualmente de forma amplia y sistemática para la construcción de los diagramas de equilibrio de fases, como una herramienta básica y esencial del complejo proceso de desarrollo de un material, ya que permite la formulación de un material cuya composición y fases cristalinas y/o amorfas sean las requeridas y por tanto las más adecuadas para una determinada aplicación.

Aunque la idea general de calcular los equilibrios de fase a partir de la termodinámica tiene más de un siglo [150], pasaron casi cincuenta años antes de que se aplicará al cálculo de un sistema real, Ni-Cr-Cu [151]. La base de partida fue considerar que la energía libre de Gibbs es la función de estado termodinámica que gobierna las reacciones químicas en función de la temperatura y presión y que el equilibrio se alcanza cuando se minimiza dicha energía. En la década de 1970 Kaufman y Bernstein [152] sentaron las bases del método CALPHAD. El

núcleo central del método es el desarrollo de bases de datos termodinámicos y de propiedades, a partir de las cuales, y establecida como condición de equilibrio la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, es posible calcular el correspondiente diagrama de equilibrio de fases. La posibilidad de utilizar métodos de extrapolación de los resultados de sistemas binarios y ternarios a sistemas de orden superior facilita el cálculo de diagramas cada vez más complejos. Desde sus inicios, la modelización termodinámica, ha experimentado un desarrollo significativo y las descripciones termodinámicas actuales pueden reproducir diagramas de fases y datos termoquímicos dentro de la precisión dada por las determinaciones experimentales [153].

El concepto de energía de Gibbs fue introducido en la década de 1870 por Josiah Willard Gibbs [154], quien la describió originalmente como la energía disponible en un sistema cuando se produce una reacción química. De esta forma, la variación de energía de Gibbs de una reacción química puede ser empleada por el sistema para realizar un trabajo, es decir, G es un potencial termodinámico.

La energía libre de Gibbs es una propiedad termodinámica, función de la temperatura (T), la presión (p) y los componentes del sistema (N_i), y viene definida por la ecuación 3.3 donde H es la entalpia, T es la temperatura y S es la entropía del sistema:

$$\Delta G = G(T, P, N_i) = \Delta H - T\Delta S \tag{3.3}$$

La entalpía se define a partir de la energía interna del sistema (U), la presión (p) y el volumen (V), de acuerdo a la ecuación 3.4, mientras que la entropía es una medida del desorden del sistema, ligada a la segunda ley de termodinámica y la reversibilidad del comportamiento térmico de un sistema, ecuación 3.5. A presión constante, ambas propiedades están relacionadas con el calor específico C_p, propiedad medible experimentalmente, lo que permite establecer el valor de ambas funciones H y S en función de la temperatura de acuerdo a las ecuaciones 3.4 y 3.5. A partir de ambas expresiones, se establecen el resto de funciones termodinámicas.

$$H = U + pV = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \tag{3.4}$$

$$S = \oint \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \tag{3.5}$$

Los valores de la Energía libre de Gibbs son siempre relativos puesto que al igual que otras funciones termodinámicas no existe un valor de cero absoluto para dicha función. Se expresan o calculan respecto al valor de referencia que por convenio corresponde a 298.15 K y presión total 1 atm. A presión constante, generalmente la energía de Gibbs de los compuestos se expresa según una serie de potencias de la temperatura como, por ejemplo, la que se muestra en la ecuación 3.6, donde H_i^{SER} es la entalpía molar del compuesto i en las condiciones de referencia indicadas anteriormente y *a,b,c...* son parámetros ajustables según los resultados experimentales.

$$G_i - H_i^{SER} = a + bT + cTlnT + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + ... \tag{3.6}$$

En sistemas multicomponentes y de acuerdo con la regla de aditividad, la energía de Gibbs del sistema viene definida por la expresión 3.7, siendo G_i la energía de Gibbs de cada una de sus fases.

$$G = \sum_i n_i G_i \tag{3.7}$$

La condición de equilibrio termodinámico en un sistema cerrado a temperatura y presión constante viene definida en términos de la variación de la función de Gibbs G. Así, teniendo en cuenta la expresión 3.3, la condición de equilibrio termodinámico, viene determinada por la minimización de la energía de Gibbs del sistema de acuerdo a la ecuación de Gibbs-Duhem (3.8). De esta expresión se infiere que, a una temperatura y presión determinada, en otras palabras, p y T constantes, la ecuación 3.8 queda en la forma que expresa la ecuación 3.9 y en donde el potencial químico μ_i se define en función de la energía de Gibbs de acuerdo a la definición 3.10.

$$dG = \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T,N} dp + \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,N} dT + \sum_{i=1}^{I} \left.\frac{\partial G}{\partial N_i}\right|_{p,T,N_{j\neq i}} dN_i \tag{3.8}$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{I} \mu_i dN_i \tag{3.9}$$

$$\mu_i = \sum_{i=1}^{I} \frac{\partial G}{\partial N_i}\bigg|_{p,T,N_{j\neq i}} \tag{3.10}$$

A una temperatura y presión constantes, la condición de equilibrio termodinámico queda establecida por la minimización de la energía de Gibbs del sistema mediante la igualdad de los potenciales químicos μ_i de los componentes del sistema en cada una de las fases, que se resume en la ecuación 3.11, que fija la condición termodinámica de equilibrio:

$$\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + ... = 0 \tag{3.11}$$

Así, en una fase constituida por dos o más componentes, su energía de Gibbs molar depende de la de los componentes i en su estado de referencia G_i^o, la composición x_i y de la energía de Gibbs molar de mezcla G_m^M según la expresión 3.12:

$$G_m = \sum_i G_i^o x_i + G_m^M \tag{3.12}$$

Existen diversos modos de expresar la energía de Gibbs molar de mezcla [147, 155]. La primera aproximación, común a todos ellos, se basa en la asunción de que el sistema se comporta como una mezcla aleatoria ideal sin interacciones entre los diferentes constituyentes según la expresión 3.13:

$$G_m^{M,ideal} = RT \sum_i x_i ln(x_i) \tag{3.13}$$

Debido a las interacciones entre componentes, en sistemas no ideales el resto de contribuciones a la energía de Gibbs molar de mezcla G_m^M se agrupan en la energía molar de exceso, G_m^E (ver

ecuación 3.14). Por definición, la energía de Gibbs molar de exceso ha de tomar el valor cero para los compuestos puros y debe representar lo mejor posible los equilibrios y las propiedades termodinámicas del sistema:

$$G_m^M = RT \sum_i x_i ln(x_i) + G_m^E \tag{3.14}$$

Las expresiones de la energía de Gibbs de exceso dependen del tipo de modelo elegido, y se suelen modelar mediante series de potencias de Redlich-Kister de sus parámetros de interacción L, según la ecuación 3.15, entendidos como la expresión matemática de los efectos de unos componentes sobre los otros:

$$G_m^E = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{ij} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} x_i x_j x_k L_{ijk} \tag{3.15}$$

El parámetro L_{ij} se denomina parámetro de interacción binario entre los componentes i y j y el L_{ijk} parámetro de interacción ternaria entre los componentes i, j y k. Los parámetros de interacción binarios pueden depender a su vez de la temperatura y la composición según las expresiones 3.16 y 3.17:

$$L_{ij} = \sum_\nu (x_i - x_j)^\nu \ {}^\nu L_{ij} \tag{3.16}$$

$${}^\nu L_{ij} = \sum_\nu \ {}^\nu \alpha_{ij} + \ {}^\nu \beta_{ij} T + \ {}^\nu \gamma_{ij} T ln(T) \tag{3.17}$$

En las descripciones de los parámetros de interacción, ν representa el orden del parámetro y α, β y γ las contribuciones entálpicas, entrópicas y caloríficas respectivamente. Cuando el parámetro de interacción es independiente de la composición, su orden es cero ($\nu = 0$ y $L = \ {}^0L$) y se denomina solución regular, mientras que si es variable en composición y/o temperatura se denomina solución subregular. Los valores de estos parámetros dependen de los datos experimentales disponibles que permiten su ajuste.

A medida que los métodos de cálculo han ido evolucionando se han desarrollado modelos más complejos que tienen en cuenta las características propias de las fases. Entre los más utilizados se encuentran las soluciones sólidas de sustitución [156], los de solución de especies asociadas [157], *cuasiquímicas* [158], o de subredes [159], modelos que se describirán detalladamente en el sexto capítulo donde se aborda la modelización termodinámica del diagrama de equilibrio objeto de estudio.

Por otro lado, puesto que en sistemas multicomponente las propiedades termodinámicas son difíciles de obtener dada la complejidad y dificultad para obtener datos experimentales de elevada fiabilidad, el establecimiento de diagramas de orden superior se ha de abordar utilizando métodos teóricos de extrapolación, denominados modelos geométricos. Éstos se basan en ponderar las propiedades termodinámicas de acuerdo a su composición y la contribución de cada sistema, binarios y ternarios en el caso de un sistema cuaternario, a través de los parámetros de interacción. Dependiendo de cómo se asignen las contribuciones, se pueden dividir en modelos simétricos como el de Kohler [160] o el de Muggianu [161], o asimétricos como el de Toop [162]. Reseñar que los modelos asimétricos necesitan determinar un componente asimétrico previo a los cálculos, lo que hace que el tratamiento del sistema de más de tres componentes sea muy complejo, mientras que los modelos simétricos no pueden ser aplicables en el caso de que la naturaleza de los componentes del sistema sea muy diferente [163].

3.3. Representación y estudio de diagramas de equilibrio de fases de sistemas cuaternarios

Los métodos de estudio experimental de diagramas de equilibrio binarios y ternarios están ampliamente descritos en la literatura existente [88, 164, 165]. Sin embargo, los métodos de estudio de sistemas cuaternarios, aunque también descritos en la literatura no son tan obvios ni evidentes como en el caso de los sistemas de orden inferior, por lo que de manera breve se describe estos métodos, especialmente el método de intersección de planos de contenido constante de uno de los componentes puesto que es el utilizado en el estudio del sistema cuaternario objeto de este trabajo de investigación.

La representación gráfica de un sistema de cuatro componentes se realiza mediante un tetraedro regular como el de la figura 3.1 en donde cada uno de los vértices representa un componente del sistema. Todas las composiciones posibles quedan fijadas por tres variables, quedando la

cuarta definida por las otras tres a través de su diferencia a 1, 100 o en tanto por ciento.

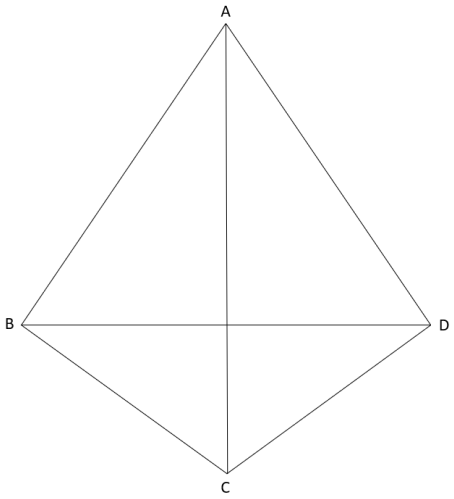


Figura 3.1: Sistema de representación de composiciones cuaternarias en un tetraedro

La figura 3.2 representa esquemáticamente las relaciones de fusión de un sistema cuaternario simple con un único punto invariante de carácter eutéctico E, donde se pueden observan los campos primarios de cristalización de cada componente delimitados por las superficies eutécticas binarias e1-E1-E4-E, e2-E1-E2-E, e3-E2-E3-E, e4-E3-E4-E, e5-E1-E3-E, e6-E2-E4-E y las líneas eutécticas ternarias marcadas en verde. El tetraedro de composición queda dividido en cuatro volúmenes o campos primarios de cristalización (A), (B), (C) y (D), delimitados por las superficies eutécticas binarias anteriormente indicadas. Cada volumen representa las composiciones de todos los líquidos de composición cuaternaria, que pueden coexistir en equilibrio con la fase primaria correspondiente. Las superficies que separan dos volúmenes primarios de cristalización, las correspondientes superficies eutécticas binarias, son superficies divariantes y sobre ellas están situadas las composiciones de todos los líquidos cuaternarios que pueden coexistir con dos fases sólidas. La intersección de dos superficies eutécticas binarias, limite común a tres volúmenes primarios de cristalización, da lugar a las líneas eutécticas ternarias que definen las composiciones de todos los líquidos cuaternarios que pueden coexistir en equilibrio con tres fases sólidas. Por último, los puntos invariantes cuaternarios de carácter eutéctico o peritéctico, los más usuales, representan la composición del líquido en equilibrio con las cuatro fases sólidas y dicho punto se localiza en la intersección de las cuatro líneas eutécticas ternarias. En un punto invariante cuaternario se cortan las seis superficies eutécticas binarias.

Este método de representación no deja ningún eje disponible para representar la temperatura

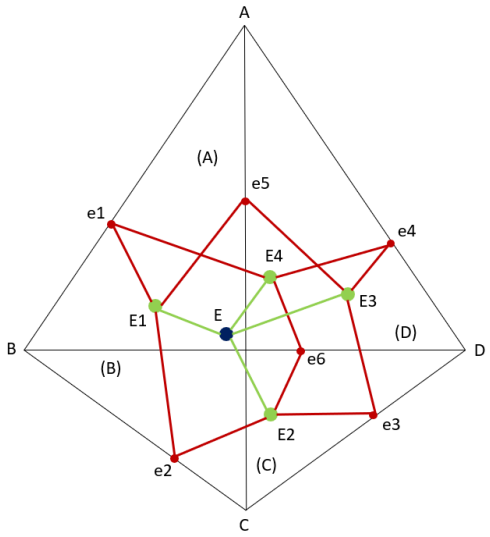


Figura 3.2: Representación esquemática de un sistema cuaternario de carácter eutéctico mostrando los campos primarios de cristalización, las superficies eutécticas binarias (rojo), las líneas eutécticas ternarias (verde) y el punto invariante cuaternario E

por lo que las isotermas se representan por cortes, superficies curvas, sobre los campos primarios de cristalización y las superficies eutécticas divariantes, líneas azules de la figura 3.3.

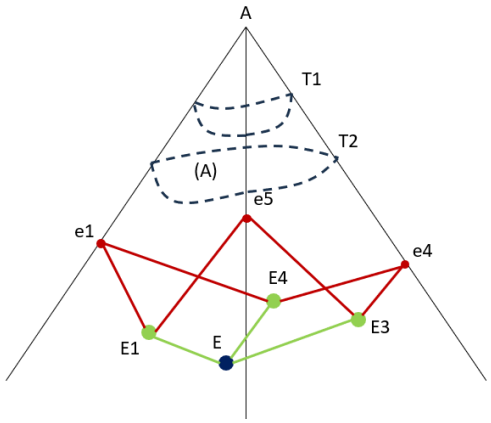


Figura 3.3: Representación esquemática, en azul, de superficies isotermas del volumen primario de cristalización del componente A

Un sistema cuaternario condensado que presenta compuestos intermedios binarios y/o, ternarios y/o cuaternarios, ha de subdividirse en varios tetraedros, subsistemas, de acuerdo a las líneas de compatibilidad en estado sólido, que son las líneas que definen las compatibilidades en estado sólido que conforman el sistema; esta subdivisión, al igual que ocurre en sistemas binarios y ternarios, permite conectar la fase primaria de cada campo primario de cristalización con superficies de liquidus comunes. En el subsolidus, las fases en equilibrio

serán las determinadas por las cuatro fases que constituyen cada subsistema cuaternario. En la Figura 3.4 se representan esquemáticamente los tres subsistemas cuaternarios en que se divide un sistema cuaternario cuando uno de los sistemas binarios que lo conforma presenta dos compuestos intermedios.

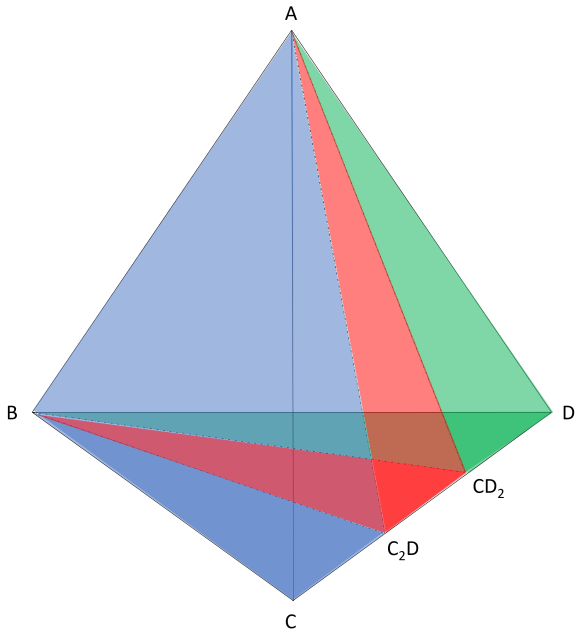


Figura 3.4: Representación esquemática de los subsistemas cuaternarios que conforman el sistema cuaternario A-B-C-D, como consecuencia de la existencia de los compuestos binarios C_2D y CD_2

La descripción de un sistema cuaternario condensado tal como se ha descrito permite establecer una descripción cualitativa de la secuencia de evolución de fases de una determinada composición durante un ciclo de calentamiento o enfriamiento, pero no permite realizar estudios cuantitativos, a diferencia de los sistemas binarios y ternarios, y en consecuencia se han desarrollado métodos de estudio que permiten solventar este problema.

Los dos métodos más usados en el estudio experimental de diagramas de equilibrio de fases de sistemas cuaternario condensados son el método de intersección y el método de proyección. La mayoría de los estudios a nivel experimental que se encuentran en la literatura [166-169] sobre este tipo de sistemas han utilizado el método de intersección y por tanto esta ha sido el seleccionado para el desarrollo experimental del estudio que aquí se presenta.

3.3.1. Método de intersección

El método de intersección, representado en la figura 3.5 se basa en estudiar el comportamiento de composiciones situadas en planos de contenido constante de uno de los compuestos, lo más usual, o bien sobre composiciones situadas en planos definidos por compuestos binarios

y/o ternarios o cualquier otro juego de composiciones. El método consigue así establecer la extensión de los campos primarios de cristalización para cada plano en estudio, lo más usual, y también permite establecer áreas de formación de fase líquida o secciones isopletales del sistema, entre otros aspectos, pero a cambio no suministra información sobre las secuencias de cristalización de las composiciones situadas en los planos de estudio.

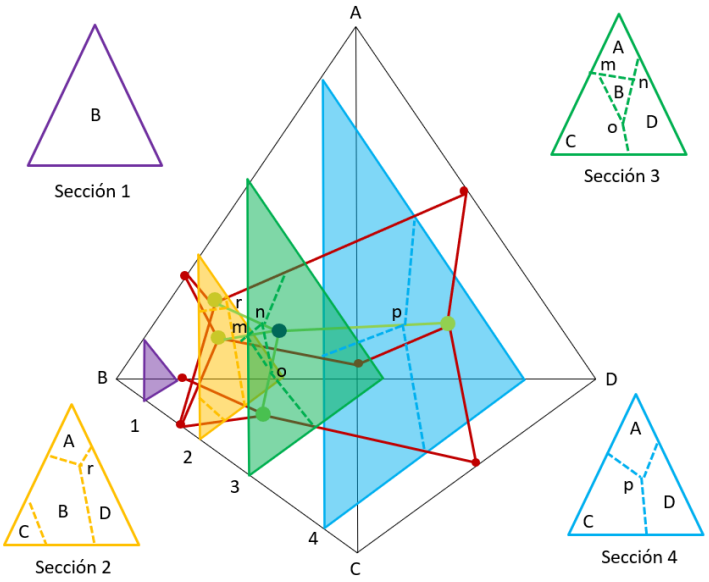


Figura 3.5: Método de intersección para el estudio de un diagrama de equilibrio cuaternario

Las relaciones de equilibrio se pueden determinar a partir del establecimiento de los campos primarios de cristalización para sucesivas secciones a contenidos constantes de uno de los componentes o bien a través de secciones específica, las numeradas 1 a 4 de la figura 3.5. Hay que remarcar que en este tipo de estudios los puntos de corte a tres volúmenes de cristalización contiguos no son puntos invariantes sino puntos de perforación *m, n, o, p y r* de la figura 3.5, puntos de corte del plano de estudio con una o varias líneas eutécticas ternarias.

La superposición de las distintas secciones permite determinar la posición y carácter de los distintos puntos invariantes del sistema. Ahora bien, la determinación experimental de los sistemas cuaternarios está siendo sustituida cada vez más por métodos termodinámicos puesto que el importante desarrollo de estos métodos de cálculo y el incremento exponencial de la capacidad de trabajo de los sistemas informáticos permite hoy en día poder abordar, no sin dificultades, dada su complejidad, el estudio de este tipo de sistemas. La modelización termodinámica, ha sido por tanto la parte más relevante del estudio que aquí se presenta, sin olvidar que la modelización termodinámica siempre se soporta y se valida con los datos experimentales propios o de la bibliografía, previo análisis y valoración de los mismos.

3.4. *General Solution Method* (GSM) para la estimación de propiedades físico-químicas

En todo tipo de aplicación, pero especialmente en las de carácter industrial, es de gran importancia tener acceso a propiedades físico-químicas fiables de sistemas multicomponente. Sin embargo, debido a las dificultades de su determinación, los datos de los sistemas de alto orden, ternarios, cuaternarios, o superiores, o no existen o son muy escasos en comparación con los disponibles para los sistemas binarios.

Por tanto, de manera similar a lo indicado para el cálculo de las propiedades termodinámicas, se pueden calcular propiedades físico-químicas con modelos geométricos. No obstante, pese a la posibilidad de realizarlo, es importante recordar las limitaciones de dichos cálculos [160-162]. Así, los modelos simétricos solo pueden utilizarse cuando la naturaleza de los componentes es similar y no pueden ser aplicables en el caso de que la naturaleza de los componentes del sistema sea muy diferente, mientras que los modelos asimétricos necesitan determinar un componente asimétrico previo a los cálculos. Este hecho determina que el tratamiento del sistema de más de tres componentes sea muy complejo, y que, por ejemplo, en sistemas de tres componentes los puntos de composición binaria seleccionados deber ser independientes del propio sistema ternario.

Para tratar de superar estas cuestiones, Chou et al. [170] propusieron un modelo geométrico llamado *General Solution Method* (GSM) en el que los puntos de composición binaria seleccionados están relacionados con el ternario en sí, superando los defectos inherentes de los modelos geométricos tradicionales mediante la introducción de un parámetro denominado coeficiente de similitud. Este coeficiente permite incluir en el cálculo la similitud entre los subsistemas binarios y permitiendo escalarlo eficazmente a sistemas multicomponente por encima del ternario. Este modelo ha sido aplicado con éxito en el cálculo de propiedades termodinámicas de sistemas de naturaleza similar al estudiado en esta investigación [171, 172] y por lo tanto se ha utilizado en la misma para la estimación de la densidad del material de almacenamiento de energía.

De manera general, la propiedad Y de una mezcla se puede describir en función de la fracción molar, la propiedad de los componentes individuales y la propiedad de exceso, utilizando la ecuación 3.18, donde Y es la propiedad absoluta de la mezcla, Y_i^o es la propiedad absoluta del componente puro i, x_i es su fracción molar en la mezcla e Y^E la propiedad de exceso:

$$Y = \sum_{i=1}^{n} x_i Y_i^o + Y^E \tag{3.18}$$

Y^E, entendida como la cantidad por la cual la propiedad absoluta de la mezcla se desvía de la mezcla ideal, se expresa según 3.19 en términos de la fracción molar, la propiedad del componente puro y un polinomio de Redlich-Kister de manera similar a la expresión 3.6 utilizada para propiedades termodinámicas:

$$Y_{ij}^E = x_{i(ij)} x_{j(ij)} \sum_{\nu=0}^{n} {}^{\nu}A_{ij}(x_{i(ij)} - x_{j(ij)})^{\nu} \tag{3.19}$$

En esta expresión, ${}^{\nu}A_{ij}$ son los coeficientes que están relacionados con el sistema binario, función de la temperatura e independientes de la relación de concentración de los componentes. Y_{ij}^E es el exceso de propiedad del sistema binario ij e $x_{i(ij)}$ y $x_{j(ij)}$ son las fracciones molares de los componentes i y j en el sistema binario ij respectivamente. Estos coeficientes se utilizan para calcular el exceso de propiedad del subsistema binario y/o ternario que se requiere para calcular la propiedad absoluta de la mezcla.

Así, la propiedad de exceso de la mezcla puede expresarse en función de la propiedad en exceso de los subsistemas binarios de acuerdo a la ecuación 3.20, donde W_{ij} es la función de ponderación de la propiedad del sistema binario. Ésta se define en la expresión 3.21, donde $X_{i(ij)}$ y $X_{j(ij)}$ representan las fracciones molares de los componentes i y j en función de un coeficiente de similitud ξ, definida en la ecuación 3.22, donde $\xi_{i(ij)}^k$ es el coeficiente de similitud del componente k a los componentes i y j en el sistema ternario ijk). Este coeficiente toma valores entre 0 y 1 y se calcula según la expresión 3.23, donde las funciones η, llamadas suma de desviación de cuadrados, se expresan según la ecuación 3.24.

$$Y^E = \sum_{i,j=1}^{n} W_{ij} Y_E^{ij} \tag{3.20}$$

$$W_{ij} = \frac{x_{i(ij)} x_{j(ij)}}{X_{i(ij)} X_{j(ij)}} \tag{3.21}$$

$$X_{i(ij)} = x_{i(ij)} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i,j}}^{n} \xi_{i(ij)}^{k} x_k \tag{3.22}$$

$$\xi_{i(ij)}^{k} = \frac{\eta(ij, ik)}{\eta(ij, ik) + \eta(ji, jk)} \tag{3.23}$$

$$\eta(ji, jk) = \int_0^1 (Y_{ij}^{E} - Y_{ik}^{E})^2 dX_{i(ij)} \tag{3.24}$$

Capítulo 4

Revisión bibliográfica del diagrama de equilibrio de fases $LiCl\text{-}NaCl\text{-}KCl\text{-}SrCl_2$

4.1. Sistemas binarios

4.1.1. Sistema LiCl-NaCl

Este sistema está ampliamente documentado en la bibliografía. El liquidus del sistema se determinó en varios estudios, por ATD [148, 149, 173-175] y por el método politérmico visual [148, 149].Todos los autores citados coinciden en que el sistema es de tipo azeotrópico, si bien la temperatura y composición del punto azeótropo que reportan varía significativamente entre 528-558 °C y 21.0-30.0 %mol NaCl. Adicionalmente, algunos autores, al detectar pequeñas rupturas en la curva del liquidus, sugirieron una transición polimórfica del LiCl a 565 °C sin confirmación por DRX u otros métodos [149, 176-180]. De manera similar, pese a que algunos autores consideraron un peritéctico a 575 °C [181] o incluso dos peritécticos a 575 °C y 610 °C [176], estudios de DRX y ATD posteriores no han confirmado ningún compuesto intermedio que justificaría estos puntos invariantes [182-185].

Los datos de la curva de solidus obtenidos por ATD indicaron una solución sólida amplia y

continua [148, 173, 186] confirmada por DRX [181, 183]. En cuanto al comportamiento del subsolidus, el punto de consolución se ha estudiado mediante distintos métodos, curvas de enfriamiento y calentamiento, microscopia óptica de luz transmitida en secciones delgadas y análisis termográfico, reportándose la composición y la temperatura en el rango 35.0-42.0 %mol NaCl y 271-500 °C [173, 174, 183, 186]. La figura 4.1 muestra el diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl según Bukhalova [187] a temperaturas por encima de 500 °C.

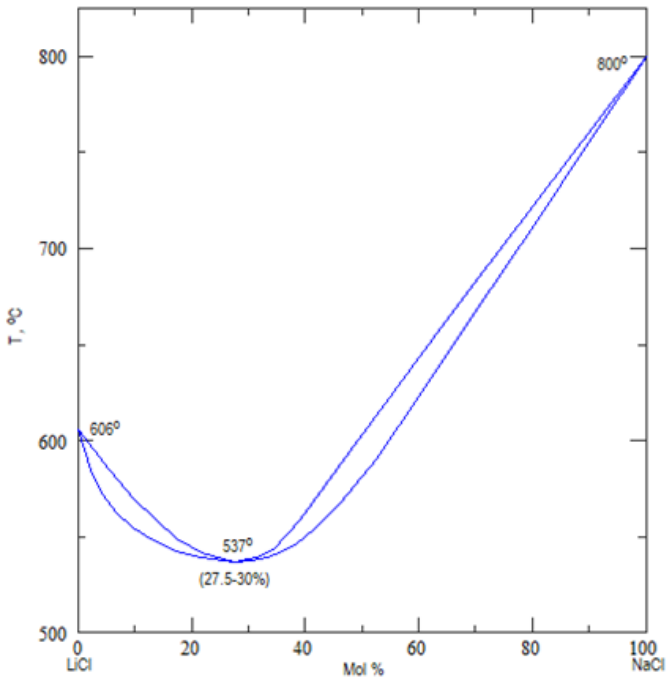


Figura 4.1: Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl propuesto por Bukhalova [187]

Por otro lado, algunas de las propiedades termodinámicas más relevantes del sistema también han sido objeto de estudios previos. Así, se dispone de datos del exceso de entalpía del líquido, medida mediante calorimetría a 740 °C [188] y de la actividad del NaCl en el líquido medida a 827 °C [189]. Acerca de los datos de densidad del sistema, se encuentra publicado el estudio de Fellner [190] en el rango de composiciones de 25-75 %mol NaCl y de temperatura de 560 a 910 °C.

Se concluye que los datos disponibles en la bibliografía resultan suficientes y contrastados para poder utilizarlos en la modelización termodinámica de los sistemas de orden superior, sin necesidad de realizar ninguna experimentación adicional.

4.1.2. Sistema LiCl-KCl

De manera similar al anterior sistema, se dispone de abundante bibliografía sobre el mismo. Así la superficie de liquidus fue determinada mediante ATD en varias investigaciones [148, 173, 174, 191-202], todas coincidiendo en informar un sistema de tipo eutéctico y mostrando un buen acuerdo en los resultados de todas ellas. La temperatura y composición del único punto invariante eutéctico del sistema se estableció entre 348-361 °C y 58.0-59.5 %mol NaCl.

En cuanto a la naturaleza del subsolidus, si bien gran parte de los autores consideran una solución sólida completa [148, 174, 192, 193, 203], investigaciones más recientes, mediante análisis térmico diferencial, han permitido establecer el límite de solubilidad de ambos sólidos, fijándolas en alrededor del 5 %mol en cada componente[204]. La figura 4.2 muestra el diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl propuesto por Basin [205].

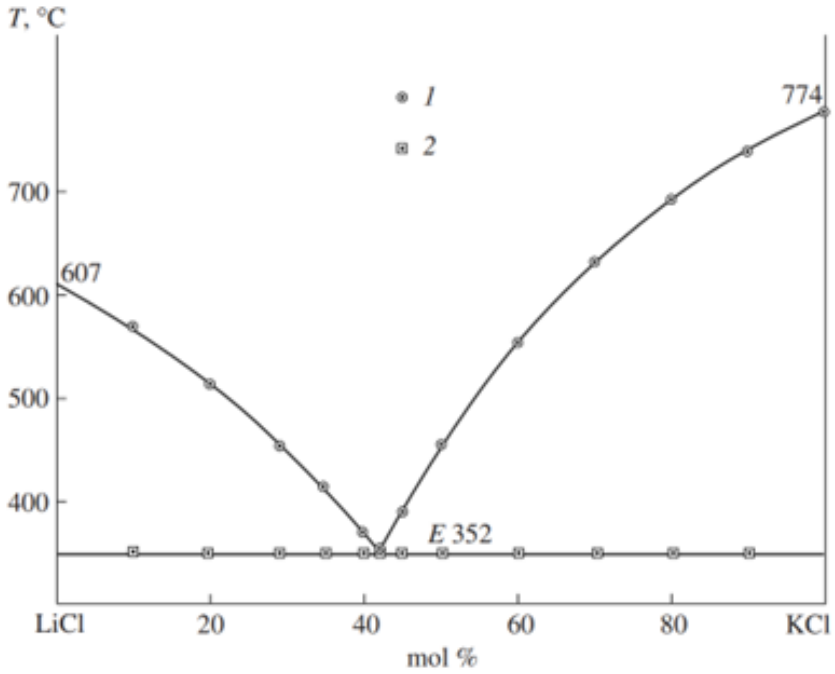


Figura 4.2: Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-KCl según Basin [205]

Solamente se han estudiado dos propiedades termodinámicas acerca de este sistema: el exceso de entalpía del líquido, que fue determinado en dos investigaciones por calorimetría [188, 202] y la actividad del LiCl en el líquido a 827 °C [206].

No existe más que una referencia en la bibliografía acerca de la densidad del sistema, el

estudio de Van Artsdalen [207] en el rango de composiciones y temperatura, 18–80 %mol KCl y 380-850 °C, respectivamente.

La información disponible en la literatura para este sistema, al igual que en el caso anterior, es confiable y contrastada por diferentes autores, lo que permite una modelización termodinámica fiable del mismo y trasladarlo a sistemas de orden superior, sin necesidad de experimentación adicional alguna.

4.1.3. Sistema LiCl-$SrCl_2$

El diagrama de fase de este sistema fue medido mediante curvas de enfriamiento [208], el método politérmico visual [196, 209, 210] y mediante análisis térmico diferencial [211]. Todos los autores reportaron un sistema de tipo eutéctico simple sin solubilidad sólida, si bien discrepan ligeramente en la temperatura del punto invariante, entre 471-503 °C de temperatura y en su composición, entre 33.2-36.5 %mol NaCl. Tsvekov [212] indicó la existencia de dos compuestos intermedios, $2\,LiCl \cdot SrCl_2$ y $LiCl \cdot 2\,SrCl_2$, el primero de fusión congruente y el segundo incongruente. No obstante, sus datos del liquidus presentan grandes discrepancias con el resto de los citados, además de que no hay evidencia experimental de su existencia por DRX u otros métodos, por lo que su propuesta no ha sido considerada en el desarrollo del presente trabajo. La figura 4.3 muestra el diagrama más representativo de este sistema propuesto por Sandonnini [208].

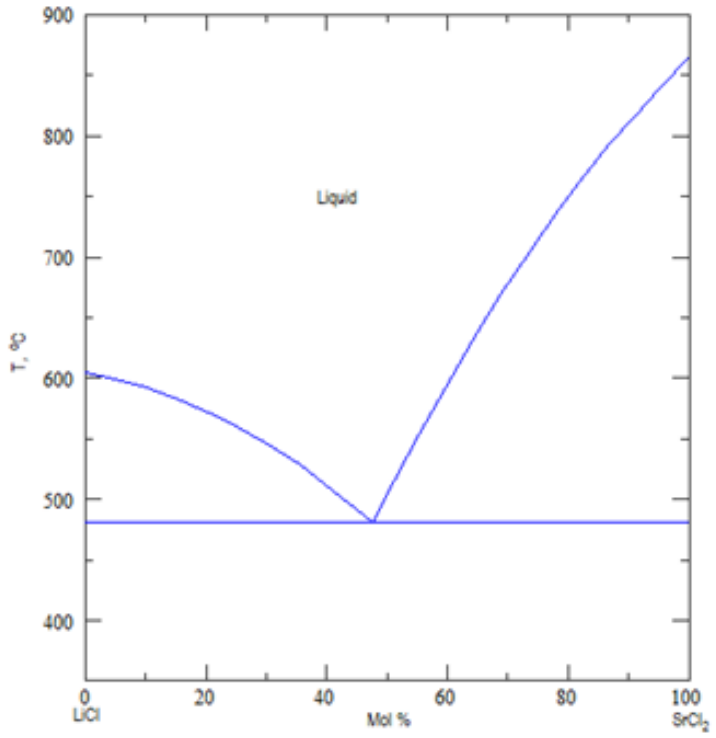


Figura 4.3: Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-$SrCl_2$ propuesto por Sandonnini [208]

Las propiedades termodinámicas presentes en la bibliografía para este sistema son la actividad del LiCl en el líquido determinada mediante la técnica de fuerza electromotriz a 825 °C y 850 °C [213, 214], la energía de Gibbs obtenida también mediante el establecimiento de la fuerza electromotriz a 825 °C [215] y la entalpía de mezcla del líquido a 900 °C [215].

Para la densidad del líquido se ha encontrado solamente un estudio en la bibliografía, de Burlakova [216], entre el 20 a 90 %mol $SrCl_2$ y 900 a 1200 °C de composición y temperatura respectivamente.

Aunque los datos disponibles para este diagrama no son tan numerosos como en los casos anteriores, son más que suficientes para abordar la modelización termodinámica del mismo sin necesidad de realizar una verificación experimental del mismo.

4.1.4. Sistema NaCl-KCl

Este sistema es, con diferencia, el más estudiados de los cloruros alcalinos. Ha sido investigado por múltiples autores por métodos de enfriamiento y análisis térmico diferencial entre otras técnicas. Se han determinado tanto las curvas de liquidus [174, 217-224] como las de solidus [157, 224-229], mostradas en las figuras 4.4 y 4.5 respectivamente . Todos los autores coinciden en afirmar que se trata de un sistema de tipo azeotrópico con miscibilidad sólida. No obstante, existen ciertas diferencias referentes a la localización del punto azeótropo, reportándose en el rango 640-670 °C y 45.0-53.0 %mol NaCl.

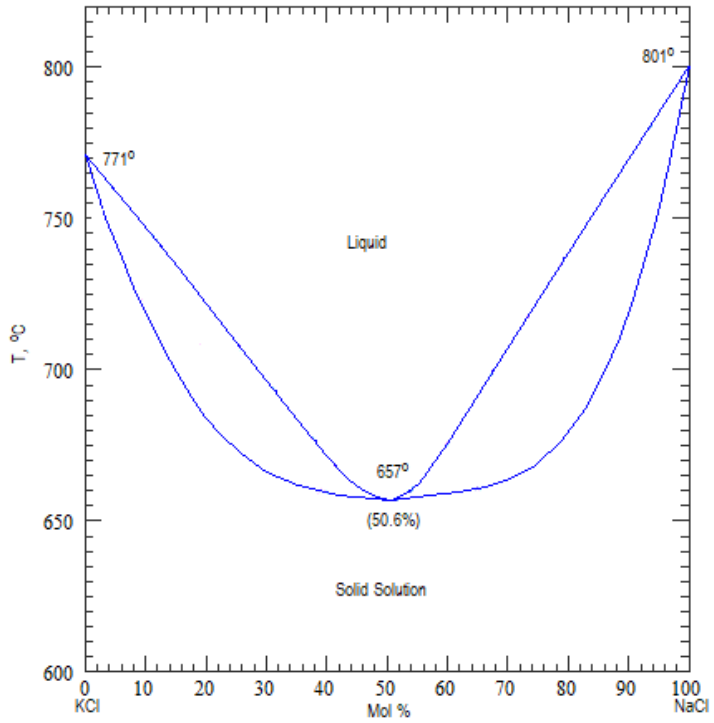


Figura 4.4: Superficie de liquidus del sistema NaCl–KCl propuesto por Sangster [203]

Los puntos en la curva de solvus se han medido por análisis térmico diferencial [221, 230] y por métodos ópticos [223, 224], mientras que los límites de la miscibilidad sólida han sido investigados mediante la medición de los índices de refracción de las masas fundidas solidificadas y difracción de rayos-x a distintas temperaturas [231-235]. Existen pequeñas diferencias entre los resultados reportados en cuanto a la forma y límites de la curva de solvus, si bien los distintos autores discrepan en la temperatura y composición del punto de

consolución, fijado entre 490-502 °C y 50.0-70.0 %mol NaCl para temperatura y composición respectivamente [231-235]. Adicionalmente, los estudios de la cinética de descomposición de mezclas de cristales han mostrado que la aproximación al equilibrio es lenta y que puede ocurrir en varios pasos [236].

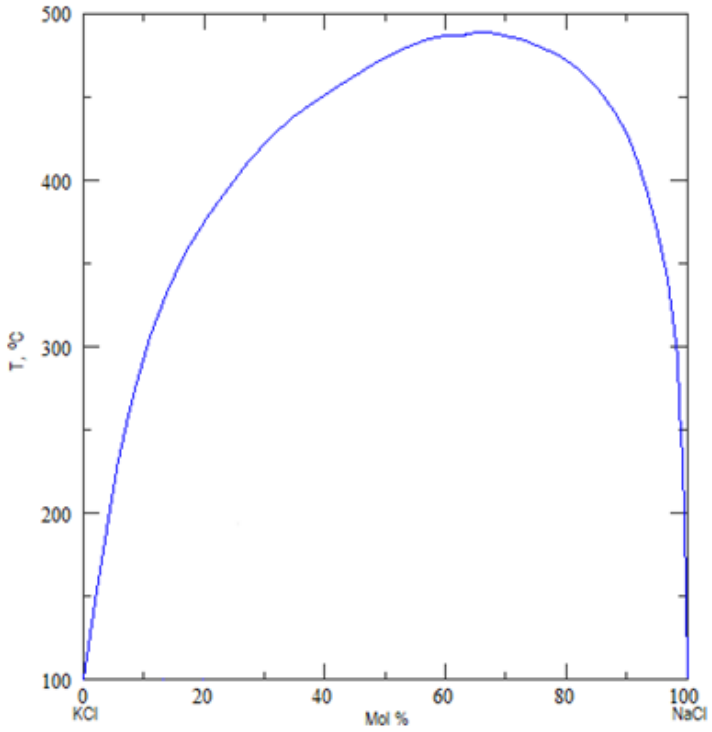


Figura 4.5: Subsolidus del diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl–KCl propuesto por Bunk [232]

En cuanto a los datos termodinámicos, el exceso de entalpía del líquido fue medido a 810 °C por calorimetría [188] y la entalpía de formación de las soluciones sólidas, obtenidas por tratamiento a alta temperatura y estabilizadas mediante enfriamiento brusco a temperatura ambiente, fue determinada por el mismo método [233, 237], mostrando los resultados de ambos autores un buen acuerdo. También se determinó para este sistema la entalpía del sólido a 670 °C [238].

Para este sistema se han utilizado los únicos datos experimentales disponibles de la densidad, los reportados por Van Artsdalen [207], en el rango de composiciones del 15 al 75 %mol KCl y de temperaturas entre 700 a 930 °C.

Este diagrama está perfectamente establecido por lo que los datos bibliográficos son más que suficientes y fiables para su modelado termodinámico.

4.1.5. Sistema NaCl-$SrCl_2$

Solamente se han encontrado tres referencias experimentales del diagrama de equilibrio de fases de este sistema. En ellas, el diagrama fue establecido a partir de curvas de enfriamiento [239, 240] y MPV [241]. Los estudios reportan un sistema de tipo eutéctico sin solubilidad sólida como el mostrado en la figura 4.6, si bien en cuanto a la temperatura y localización del punto invariante eutéctico difieren ligeramente; el rango definido oscila entre 544-575 °C para la temperatura y 45.0-53.0 %mol LiCl para la composición.

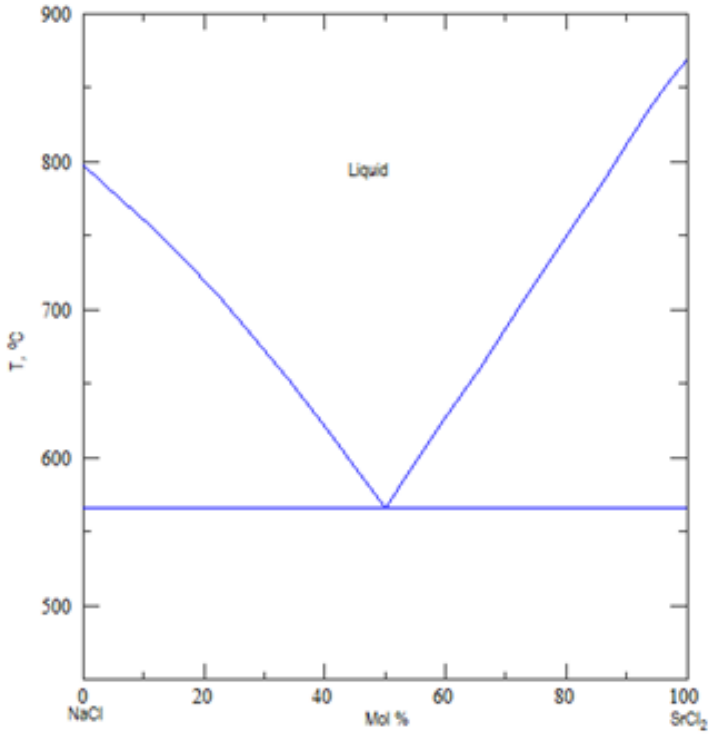


Figura 4.6: Diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl-$SrCl_2$ según Vortisch [239]

Existen varias mediciones de valores termodinámicos en la bibliografía: Oestvold [215] efectuó medidas calorimétricas a 894 °C obteniendo la curva de entalpía de exceso del líquido; La actividad del NaCl en el líquido fue obtenida mediante fuerza electromotriz por varios autores

a distintas temperaturas [213-215]; y la energía de Gibbs del líquido fue determinada por la misma técnica a 825 °C [213].

Para la densidad se han utilizado los datos experimentales de Fellner [190] a 700 °C y de Bräutigam [242] a 600 °C, ambos prácticamente para todo el rango de composiciones, siendo los únicos disponibles en la literatura.

El modelado termodinámico de este sistema puede ser abordado a través de un adecuado ajuste de los datos experimentales sin necesidad de realizar experimentación adicional.

4.1.6. Sistema KCl-$SrCl_2$

Este sistema fue investigado mediante análisis térmico diferencial y difracción de rayos-x [243], mediante el método politérmico visual [196, 244] y por curvas de enfriamiento [239, 240]. La mayoría de los trabajos coinciden en reportar un sistema con dos eutécticos, un peritéctico y dos compuestos intermedios. En cuanto a éstos, los autores coinciden en informar la existencia del compuesto K_2SrCl_4 de fusión congruente. Sin embargo, respecto al otro compuesto intermedio hay controversia en su estequiometría (KSr_2Cl_5 [239, 240, 243] o $K_2Sr_3Cl_8$ [196, 244]), la naturaleza de su fusión (congruente [239] o incongruente [243, 244]) y en su estructura cristalina (ortorrómbica y/o monoclínica). Esta controversia lleva a la existencia de dos propuestas para este diagrama, la más aceptada que se muestra en la figura 4.7 y la alternativa que se muestra en la figura 4.8.

En cuanto a los parámetros termodinámicos, se efectuaron medidas calorimétricas para la determinación de la entalpía de mezcla del líquido a 894 °C [215], de la actividad del KCl en el líquido mediante fuerza electromotriz a distintas temperaturas [213, 215, 245, 246] y de la energía de Gibbs del líquido por la misma técnica a 894 °C [213]. Para los compuestos intermedios se midieron las entalpías de fusión del K_2SrCl_4 por calorimetría diferencial de barrido a 592 °C y del KSr_2Cl_5 a 633 °C, así como la entalpía de formación a 0 °C del KSr_2Cl_5 por calorimetría y su energía de formación de Gibbs por fuerza electromotriz [247].

Por último, para la densidad los únicos datos experimentales son los reportados por Janz [248], en el rango de composiciones y temperaturas comprendidos entre 20 a 80 %mol $SrCl_2$ y 815 °a 1000 °C respectivamente.

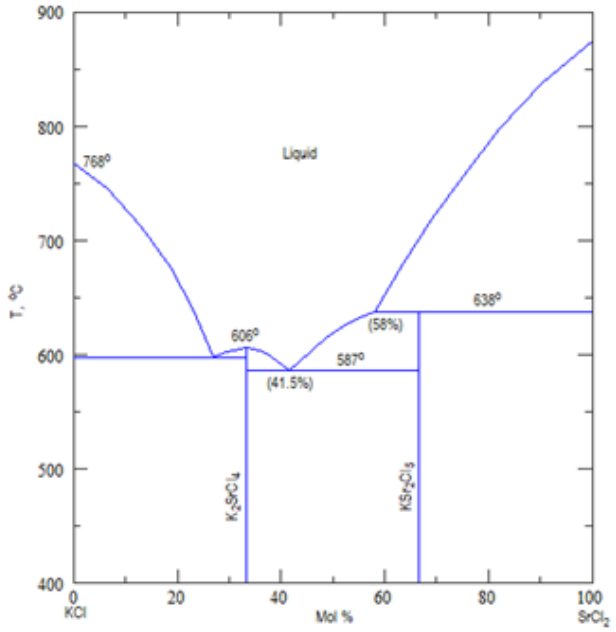


Figura 4.7: Diagrama de equilibrio de fases del sistema KCl-$SrCl_2$ propuesto por Fink [243]

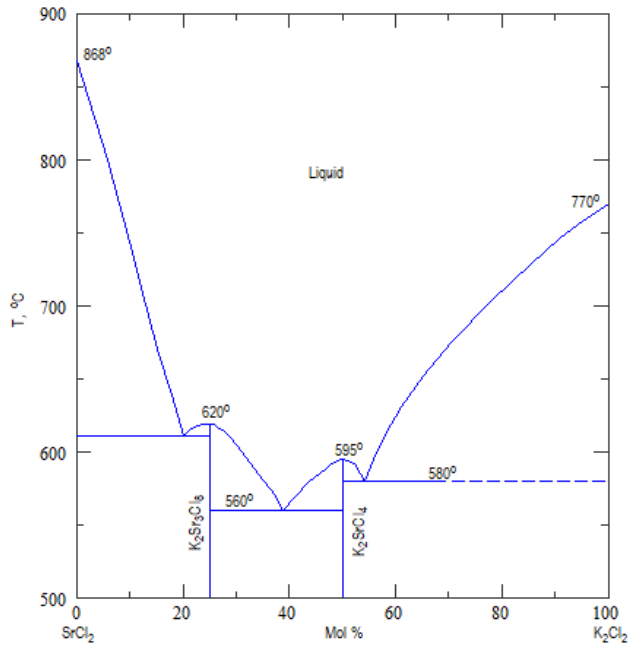


Figura 4.8: Diagrama de equilibrio de fases del sistema KCl-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova [196]

A partir de la revisión bibliográfica se puede concluir que son necesarios datos experimentales para poder discernir cuál de los sistemas propuestos es el correcto y verificar la propuesta experimental con el modelado termodinámico del mismo. En cuanto al subsolidus, también existen discrepancias en los resultados reportados por los distintos autores, que hace que la descripción de dicha zona varíe notablemente tanto en la estequiometria de los compuestos intermedios como la naturaleza, composición y temperatura de los puntos invariantes. Ante esta situación se ha considerado necesario realizar un trabajo experimental adicional que permita evaluar las discrepancias existentes y definir de manera fehaciente las características del sistema.

La tabla 4.1 recoge la temperatura, composición y carácter de los puntos invariantes de todos los subsistemas binarios tomados de la bibliografía, que serán tenidos en cuenta en la modelización termodinámica de los sistemas de orden superior, a excepción de los datos del sistema KCl-$SrCl_2$, donde estos serán contrastados o modificados según los resultados obtenidos en el estudio experimental de este sistema.

Tabla 4.1: Puntos invariantes bibliográficos de los subsistemas binarios

Invariante	Temperatura de fusión(°C)	%mol LiCl	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$	Referencias
Sistema LiCl – NaCl						
Mínimo m_1 : *Líquido* $\rightarrow (LiCl + NaCl)_{ss}$	558	75.1	24.9	-	-	[173]
	552	74	26	-	-	[174]
Sistema LiCl – KCl						
Eutéctico e_1 : *Líquido* $\rightarrow (LiCl + KCl)_{ss}$	353	58.6		41.4	-	[205]
	354	58.7	-	41.3		[249]
Sistema LiCl – $SrCl_2$						
Eutéctico e_2 : *Líquido* $\rightarrow LiCl + SrCl_2$	492	64.3			35.7	[196]
	52.7			47.3	480.0	[208]
	63.0			37.0	487.0	[210]
Sistema NaCl – KCl						
Mínimo m_2 : *Líquido* $\rightarrow (NaCl + KCl)_{ss}$	657	-	50.6	49.4	-	[157]
	645	-	50.4	49.6	-	[224]
	667	-	49.3	50.7	-	[250]
Sistema NaCl – $SrCl_2$						
Eutéctico e_3 : *Líquido* $\rightarrow NaCl + SrCl_2$	565	-	50.2	-	49.8	[239]
	565	-	51.1	-	48.9	[240]
	568	-	51.9	-	48.1	[241]
Sistema KCl – $SrCl_2$						
Eutéctico e_4 : *Líquido* $\rightarrow KCl + K_2SrCl_4$	581	-	-	70.8	29.2	[196]
	597			71.2	28.8	[240]
	595			71.8	28.2	[241]
Eutéctico e_5 : *Líquido* $\rightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5$	561	-	-	54.9	45.1	[196]
	577			56.5	43.5	[240]
	575			56.1	43.9	[241]
Peritéctico p_1 : *Líquido* $+ SrCl_2 \rightarrow KSr_2Cl_5$	615	-	-	32.6	67.4	[196]
	638			33.5	66.5	[240]
	638			33.1	66.9	[241]

4.2. Sistemas ternarios

4.2.1. Sistema LiCl-NaCl-KCl

Varios autores han estudiado este sistema existiendo una notable concordancia en los datos reportados por todos ellos, coincidiendo en la existencia y en la composición de un supuesto punto invariante ternario, así como en su temperatura, fijada entre 343-346 °C [149, 176, 183]. Akapov [149] indicó posteriormente la presencia de dos compuestos, el Na_2LiCl_3 y el $NaLiCl_2$, que fundirían de manera incongruente, aunque no aporto evidencia experimental alguna de su existencia. Sin embargo, estudios más recientes del sistema binario LiCl-NaCl [183, 187] no confirmaron ni corroboraron estas investigaciones por lo que no se han considerado sus resultados en el presente estudio.

La figura 4.9 muestra el sistema tal como está representado en la literatura. Reseñar que debido a la existencia de solubilidad sólida completa de los sistemas NaCl-LiCl y NaCl-KCl, y que solo el sistema LiCl-KCl es un sistema binario eutéctico real, la representación de este sistema ternario recogida en la literatura no muestra adecuadamente esta singularidad, por lo que será necesario definirla correctamente mediante el modelado termodinámico del mismo.

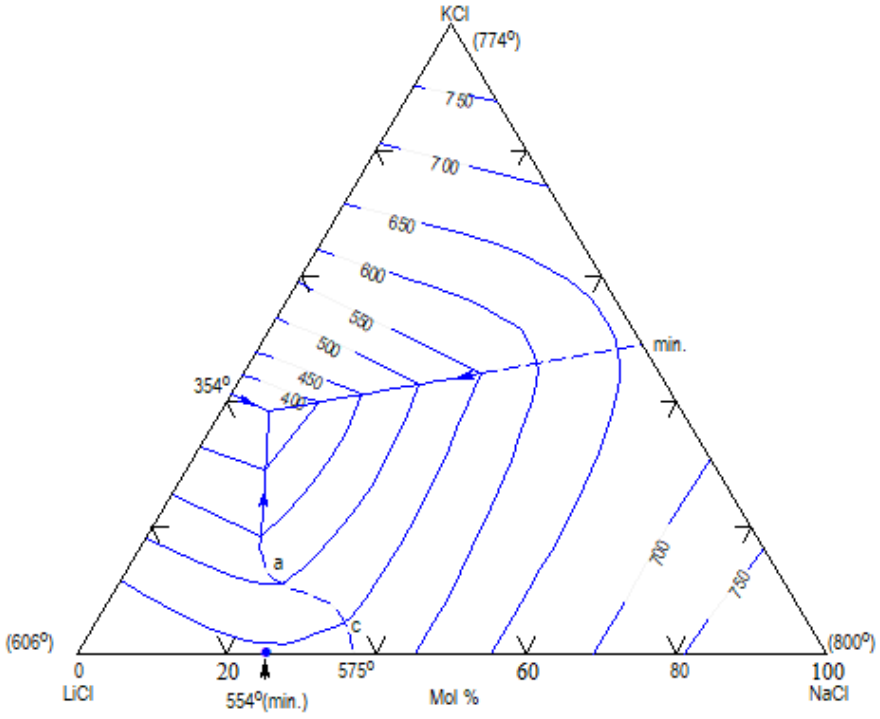


Figura 4.9: Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl-KCl según Storonkin [183]

No se encontró ninguna referencia en la literatura respecto a sus propiedades térmicas, aunque si esta reportado un único y amplio estudio de la densidad del líquido del sistema a 700 °C [190], incluyendo un diagrama de isodensidad y los valores a varias composiciones características. Dado que los estudios en este sistema muestran una gran coincidencia en los valores reportados, no ha sido necesario realizar experimentación adicional alguna, previa a la modelización termodinámica del mismo.

4.2.2. Sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$

Este sistema fue únicamente estudiado por Bukhalova [187], donde la superficie de liquidus fue establecida mediante el método politérmico visual y análisis térmico diferencial reportando

este autor un único eutéctico ternario a 424 °C, sin observar solubilidad sólida entre las fases. La figura 4.10 muestra el diagrama experimental, donde los cloruros de litio y sodio fueron referenciados por el autor de manera dimolar en contraste con la forma usual, para homogeneizar su estudio con respecto al cloruro de estroncio. Este autor representa a trazos una supuesta la línea eutéctica que proviene del sistema binario LiCl-NaCl, que no tiene existencia real, para considerar y hacer notar la solución sólida completa de su subsolidus y el carácter azeotrópico de este sistema. No obstante, de manera similar a lo indicado para el sistema LiCl-NaCl-KCl, ésta forma de representación no es correcta y por tanto no puede ser usada para representar o analizar caminos de enfriamiento o calentamiento de las composiciones de este sistema.

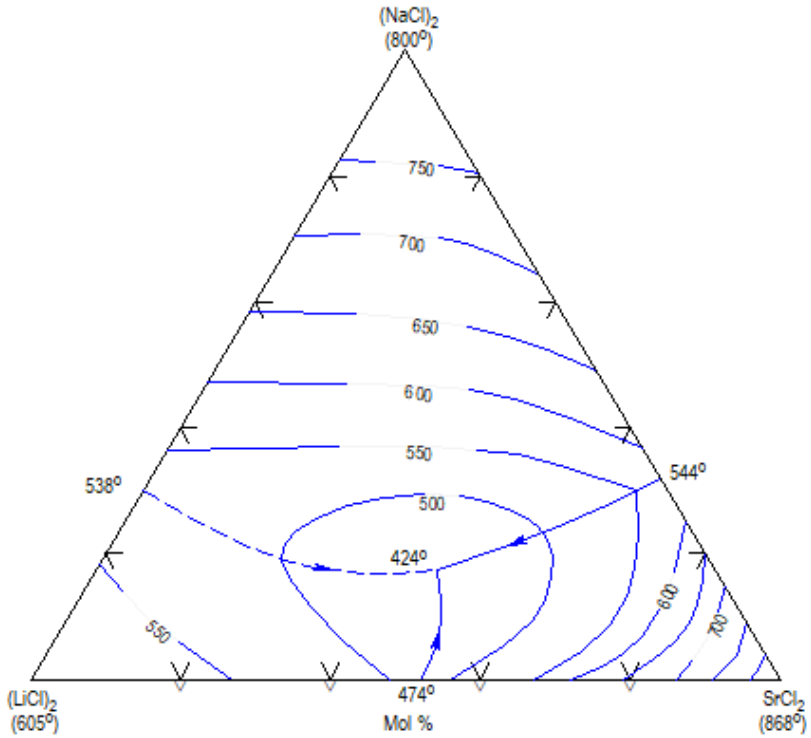


Figura 4.10: Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova [187]

Como se ha indicado, no existen más datos experimentales en la literatura sobre este diagrama.

Además, las temperaturas de los sistemas binarios utilizados en la definición de este sistema ternario son discrepantes respecto a los valores más recientes, por lo que se considera necesario realizar un estudio experimental que permita obtener información fidedigna de este sistema, especialmente la composición y temperatura de fusión del sistema, que permita a su vez realizar un modelado termodinámico fiable que reproduzca y represente correctamente al sistema.

4.2.3. Sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$

El diagrama de fases ternario del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ ha sido investigado por dos autores, uno de ellos, Scholich [240], estableció el sistema a partir de curvas de enfriamiento, mientras que Prokhorov [251], lo determinó mediante análisis térmico diferencial. No obstante, existen discrepancias entre ambos resultados, reportando distinto número de puntos singulares invariantes, la naturaleza de los mismos, y diferentes definiciones de su superficie de liquidus.

Así, Scholich [240], reporta dos eutécticos uno correspondiente al subsistema ternario KCl-NaCl-KSr_2Cl_5 a 504 °C y otro correspondiente al subsistema ternario $SrCl_2$-NaCl-KSr_2Cl_5 a 523 °C, tal como se puede observar en la figura 4.11. Este autor tiene en cuenta la solución sólida completa y el carácter azeótropo del sistema KCl-NaCl y por tanto no representa en el sistema un tercer punto invariante, el que supuestamente correspondería al subsistema ternario K_2SrCl_4-KCl-NaCl. Es una opción válida, ya que para composiciones localizadas en dicha área y dentro de ese subsistema, la temperatura de primera formación de fase líquida, la fusión total o la solidificación total de la misma tendrá lugar a una temperatura definida por la línea eutéctica definida por la temperatura del punto invariante del sistema binario a 584 °C y la temperatura del punto invariante eutéctico ternario fijada en 504 °C, la única línea eutéctica donde coexisten ambas fases en equilibrio con la fase líquida. Adicionalmente, en este diagrama falta la representación de la caída de temperatura desde el máximo, el punto invariante del subsistema binario NaCl-KSr_2Cl_5 hacia el punto eutéctico ternario $SrCl_2$-NaCl-KSr_2Cl_5 ya que tal como está representado en la figura dicho punto invariante aparenta ser peritéctico en vez de eutéctico como indica su trabajo. Finalmente, tampoco está claramente definida en su propuesta la posición del punto invariante del subsistema binario $SrCl_2$-KSr_2Cl_5, que no puede partir del compuesto KSr_2Cl_5, y debe definirse bien hacia el $SrCl_2$ si el punto invariante eutéctico, o bien hacia el compuesto KSr_2Cl_5 si es peritéctico.

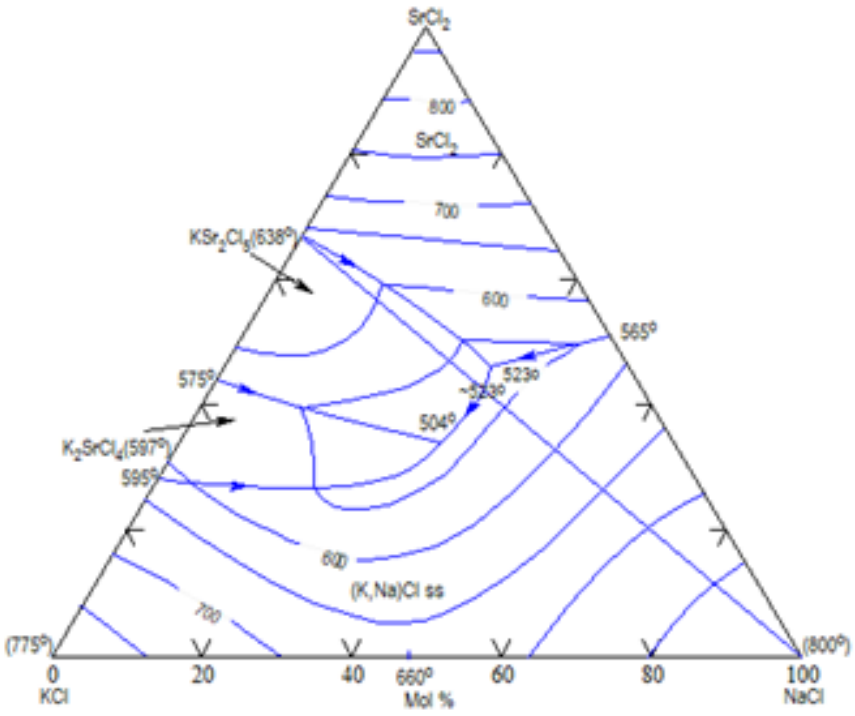


Figura 4.11: Diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ según Scholich [240]

Por otro lado, Prokhorov [251] reporta un eutéctico, KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-NaCl a 496 °C, un segundo eutéctico, K_2SrCl_4-KCl-NaCl a 514 °C y finalmente un tercer eutéctico K_2SrCl_4-NaCl-$SrCl_2$ a 504 °C, junto a dos máximos, correspondientes a los puntos invariantes eutécticos de los subsistemas binarios K_2SrCl_4-NaCl y KSr_2Cl_5-NaCl a 516 °C y 528 °C respectivamente tal como se puede observar en la figura 4.12.

Prokhorov, para tener en cuenta la solución sólida completa del sistema KCl-NaCl y el carácter azeótropo de su punto singular, representa a trazos al igual que Bukhalova la línea eutéctica que nace de este sistema binario, lo que no es correcto, puesto que esa línea no representa ni la temperatura ni el camino de enfriamiento o calentamiento de las soluciones sólidas de dicha área pertenecientes al subsistema K_2SrCl_4-KCl-NaCl, ni define un supuesto punto eutéctico ternario. En consecuencia, tampoco está bien representada la caída de temperatura correspondientes al punto invariante eutéctico del subsistema binario K_2SrCl_4-NaCl.

No existen datos experimentales en la literatura de propiedades térmicas, pero se encontró publicado un estudio de la densidad del líquido del sistema a 700 °C, incluyendo un diagrama de isodensidad y los valores a varias composiciones características [252].

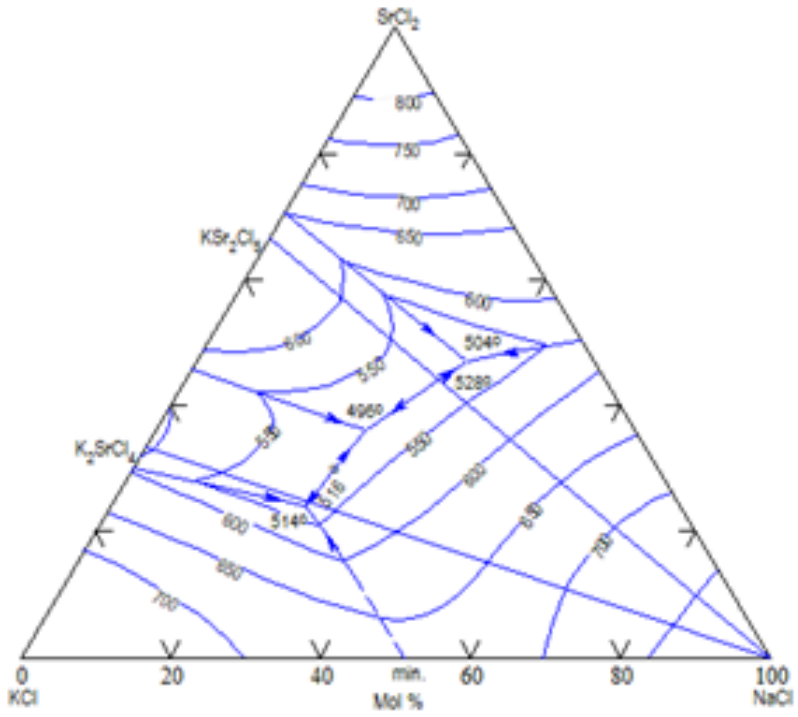


Figura 4.12: Diagrama de equilibrio de fases del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ según Prokhorov [251]

Dadas las discrepancias, ya puestas ya de manifiesto en el análisis del sistema binario KCl-$SrCl_2$ y las existentes entre las dos propuestas para este sistema se consideró necesario abordar un estudio experimental de este sistema para proponer de manera fidedigna su configuración, que permita una fiable modelización termodinámica del mismo y su traslado al estudio del sistema cuaternario.

4.2.4. Sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$

Este sistema, al igual que el LiCl-NaCl-$SrCl_2$ fue investigado únicamente por Bukhalova [187] mediante el método politérmico visual. Su estudio propone tres puntos invariantes: dos eutécticos a 328 °C y 402 °C, y un peritéctico a 340 °C según puede observarse en la figura 4.13. Al igual que en el sistema anterior los cloruros de litio y potasio fueron referenciados por el autor de manera dimolar en contraste con la forma usual.

Este sistema presenta la singularidad que esta estudiado considerando como fase estable $K_2Sr_3Cl_8$ en vez del KSr_2Cl_5, y también presenta errores en la disposición de las flechas que

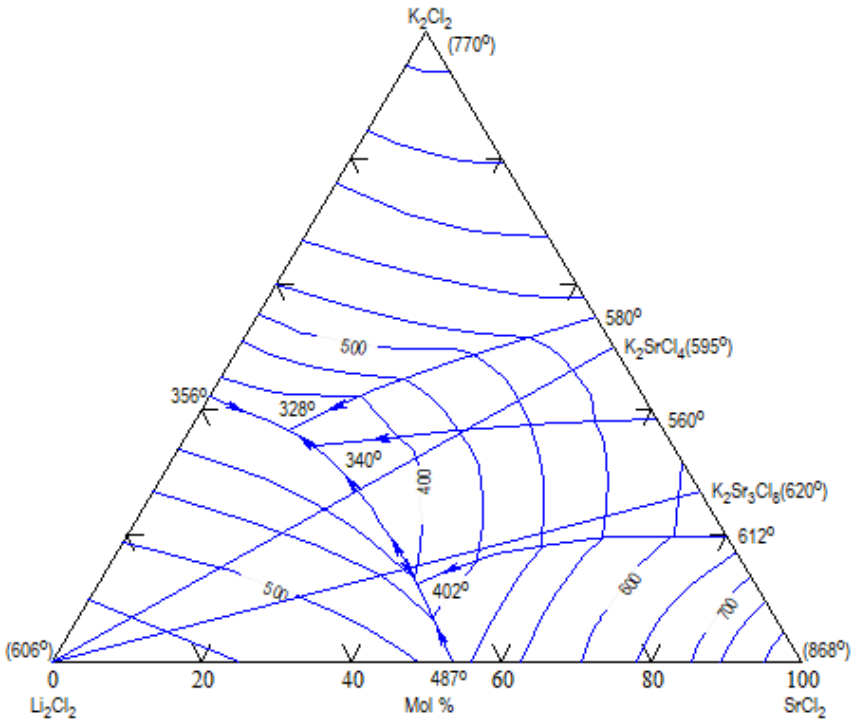


Figura 4.13: Diagrama de equilibrio de fases del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova [187]

indican la caída de temperaturas en la intersección del máximo con la línea eutéctica. Puesto que el sistema binario KCl-$SrCl_2$ va a ser verificado experimentalmente, este sistema también será objeto de revisión tanto a la vista de los resultados obtenidos en el estudio del sistema binario como en la verificación de la composición y temperatura de sus puntos invariantes.

Como resumen de la revisión bibliográfica de los sistemas ternarios que constituyen el sistema cuaternario, la tabla 4.2 recoge la temperatura, composición y carácter de los puntos invariantes de todos los sistemas ternarios reportados por la bibliografía.

Tabla 4.2: Puntos invariantes bibliográficos de los subsistemas ternarios

Invariante	Temperatura de fusión(°C)	%mol LiCl	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$	Referencias
Sistema LiCl – NaCl – KCl						
Eutéctico E_1 : *Líquido* $\rightarrow (LiCl + NaCl + KCl)_{ss}$	346	55.0	9.0	36.0	-	[183]
	345	55.0	8.0	37.0	-	[149]
Sistema LiCl – NaCl – $SrCl_2$						
Mínimo M_1 : *Líquido* $\rightarrow (LiCl + NaCl)_{ss} + SrCl_2$	424	48.4	22.6	-	29.0	[187]
Sistema LiCl – KCl – $SrCl_2$						
Eutéctico E_2 : *Líquido* $\rightarrow (NaCl + KCl)_{ss} + KSr_2Cl_5$	328	53.2	-	39.8	7.0	[196]
Peritéctico P_1 : *Líquido* $+ SrCl_2 \rightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5$	340	51.7	-	38.2	10.1	[196]
Peritéctico P_2 : *Líquido* $+ SrCl_2 \rightarrow (LiCl + KCl)_{ss} + KSr_2Cl_5$	402	57	-	15.9	27.1	[196]
Sistema NaCl – KCl – $SrCl_2$						
Eutéctico E_3 : *Líquido* $\rightarrow (NaCl + KCl)_{ss} + KSr_2Cl_5$	504	-	35.1	31.2	33.7	[240]
Eutéctico E_3 : *Líquido* $\rightarrow (NaCl + KCl)_{ss} + K_2SrCl_4$	514	-	26.0	50.0	24.0	[251]
Peritéctico P_3 : *Líquido* $+ SrCl_2 \rightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5 + NaCl$	523	-	36.7	17.2	46.1	[240]
Eutéctico E_4: *Líquido* $\rightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5 + NaCl$	496	-	28.0	36.0	36.0	[251]
Eutéctico E_4: *Líquido* $\rightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5 + NaCl$	504	-	36.0	17.0	47.0	[240]

4.3. Sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

Gasanaliev [253] ha estudiado experimentalmente el sistema indicando la existencia de un eutéctico a 386 °C con una composición de 47.0 %mol LiCl, 5.0 %mol NaCl, 18 %mol KCl y 30 %mol $SrCl_2$. Gheribi [254] calcula la temperatura de fusión y composición de un conjunto de subsistemas y del propio sistema LiCl-NaCl-KCl-$MgCl_2$-$CaCl_2$-$SrCl_2$-$BaCl_2$, usando el algoritmo MADS (*Mesh Adaptative Direct Search*) sin ofrecer apenas detalles del cálculo y sin validación experimental de sus resultados. Entre los puntos encontrados, se indica uno de composición 46.9 %mol LiCl, 6.2 %mol NaCl, 38.0 %mol KCl y 8.9 %mol $SrCl_2$ y 324 °C de temperatura de formación de fase líquida, sin indicar a qué subsistema cuaternario corresponde.

En la tabla 4.3 se recogen los únicos datos de la bibliografía de este sistema y, dada la escasa y poco contrastada información disponible sobre el mismo en sus aspectos más relevantes, especialmente las compatibilidades en estado sólido y subsistemas en que se subdivide, la influencia de la solución sólida completa en el sistema binario LiCl-NaCl y la estabilidad de la fase K_2SrCl_4 que definen su configuración y finalmente, el establecimiento de los volúmenes primarios de cristalización de cada fase y de la temperatura y composición de los puntos invariantes, aspectos fundamentales del mismo a los efectos de la presente investigación, se hizo necesario abordar un estudio teórico y experimental de dicho sistema.

Tabla 4.3: Puntos invariantes bibliográficos del sistema cuaternario

Invariante	Temperatura de fusión(°C)	%mol LiCl	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$	Referencias
Eutéctico: *Líquido* $\rightarrow$ $(LiNa)Cl_{ss} + SrCl_2 + K_3Sr_3Cl_8$	386	47.0	5.0	18.0	30.0	[253]
No disponible	324	46.9	6.2	38	8.9	[254]

4.4. Conclusiones

Se han recopilado los datos experimentales reportados en la bibliografía de los sistemas que conforman el sistema cuaternario y del propio sistema cuaternario y se han analizados de forma crítica. Las tablas 4.1 a 4.3 incluyen los datos más relevantes, específicamente el carácter de los puntos invariantes, y su temperatura y composición.

Los sistemas binarios que no contienen cloruro de estroncio (LiCl-NaCl, LiCl-KCl y NaCl-KCl) han sido muy estudiados y están bien establecidos en la bibliografía, mientras que dos de los que lo contienen (LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$), pese a estar menos investigados, se ha encontrado suficiente información experimental para los objetivos de esta investigación. En el tercer sistema que contiene $SrCl_2$, KCl-$SrCl_2$, hay importantes discrepancias en su definición por lo que ha sido necesario realizar un trabajo experimental para resolver dichas discrepancias y establecer este diagrama.

Respecto a los sistemas ternarios, la información disponible del sistema LiCl-KCl-NaCl está totalmente contrastada y aunque la representación del mismo no es formalmente correcta, no necesitó de estudios experimentales adicionales, aunque sí un análisis del mismo que defina los rangos de estabilidad de las diferentes formas en que se puede presentar la solución sólida $(LiNaK)Cl_{ss}$. El resto de los sistemas, donde el $SrCl_2$ está siempre presente, fueron revisados, realizando en todos los ellos una evaluación experimental adicional, para no solo definir correctamente dichos sistemas, sino también para corregir los datos del sistema binario KCl-$SrCl_2$ de los sistemas ternarios en que está presente, obtenidos en esta investigación.

Respecto al sistema cuaternario, las escasas, pobres y discrepantes referencias encontradas en la bibliografía hicieron imprescindible una evaluación teórica y experimental del mismo para determinar sus características fundamentales. Los resultados obtenidos en el estudio de los sistemas que conforman el sistema cuaternario y el propio sistema cuaternario junto a los datos bibliográficos contrastados permitirán definir el diagrama, en todos aquellos aspectos relevantes a efectos de la presente investigación, y desarrollar una base de datos consistente que ha permitido la modelización termodinámica del sistema cuaternario.

Capítulo 5

Evaluación experimental del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

Tal como se ha concluido en el capítulo anterior, en este capítulo se ha considerado necesario realizar una evaluación experimental del sistema binario KCl-$SrCl_2$, de los sistemas ternarios LiCl-NaCl-$SrCl_2$, LiCl-KCl-$SrCl_2$ y NaCl-KCl-$SrCl_2$ y del propio sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. El objetivo es esclarecer las diferencias o discrepancias observadas en la revisión bibliográfica y añadir datos experimentales propios en regiones con escasa o nula experimentación. Estos datos permitirán hacer más consistente y fiable la base de datos termodinámicos, a partir de la cual, se realizará el proceso de modelización termodinámica de los sistemas que conforman el sistema cuaternario, éste incluido.

La evaluación y estudio experimental prestará una especial atención al sistema binario KCl-$SrCl_2$ por las discrepancias entre los resultados obtenidos por diferentes autores y su relevante implicación en la definición de los sistemas de orden superior. En concreto, se establecerán las fases compatibles en el estado sólido, el carácter congruente o incongruente de la fusión de los compuestos intermedios y finalmente, los puntos invariantes y la superficie de liquidus del sistema.

En el caso de los sistemas ternarios, el estudio experimental se dirigirá a evaluar y verificar los puntos invariantes, las relaciones de fusión y la superficie de liquidus de los mismos teniendo en cuenta los nuevos datos aportados por la evaluación experimental del sistema binario KCl-$SrCl_2$.

En el estudio del sistema cuaternario, la evaluación se dirigirá a establecer, en primer lugar, las compatibilidades en estado sólido, teniendo en cuenta las soluciones sólidas, especialmente la solución sólida completa en el sistema LiCl-NaCl y el rango de estabilidad de la fase K_2SrCl_4 lo que permitirá definir los subsistemas cuaternarios en que se subdivide este sistema. Posteriormente se establecerán los volúmenes o campos primarios de estabilidad de cada una de las fases, los puntos singulares del mismo y se analizará en detalle las relaciones de fusión de composiciones cercanas a los puntos invariantes de menor temperatura de fusión del sistema.

Finalmente, indicar que como consecuencia de la solución sólida completa en el sistema binario LiCl-NaCl, a temperaturas superiores a 237 °C, los sistemas ternarios y los subsistemas ternarios, que contengan a estos componentes pasan a ser sistemas pseudobinarios y el sistema cuaternario y sus subsistemas cuaternarios que presenten a estos componentes serán sistemas pseudoternarios. Una situación similar se produce en el sistema binario NaCl-KCl , aunque en este caso a temperaturas superiores a 503 °C.

5.1. Metodología experimental

5.1.1. Técnicas de caracterización mineralógica y estructural

La caracterización mineralógica de las muestras se realizó mediante Difracción de Rayos-X (DRX). El equipo utilizado fue un Bruker D8 Advance dotado con detector rápido *ojo de lince*, usando CuKα ($\lambda = 1.5406$Å). El tratamiento de datos se llevó a cabo con el Software DIFFRAC.EVA V6.0 y para la identificación de las fases cristalinas se utilizaron las bases de datos Powder Diffraction File PDF2 2000 (*ICDD International Centre for Diffraction Data*) y la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Los análisis térmicos de las muestras se llevaron a cabo en un equipo de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) de la firma Netzsch, (Differential Thermal Analysis (DTA) STA 409/C, Selb, Germany). La calibración de temperatura del equipo se realizó utilizando estándares metálicos de alta pureza, obteniendo una incertidumbre en la medición de temperatura dentro de ±3 °C con un nivel de confianza de 0.95. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento se realizaron a una velocidad de 3 °C/min.

Las medidas de calorimetría diferencial de Barrido (DSC) se realizaron en un equipo simultáneo TGA/DTA/DSC Q600 de TA Instruments a la misma velocidad de calentamiento y enfriamiento, a 5 °C/min y 10 °C/min respectivamente. Para evitar posibles procesos de evaporación de las muestras, los análisis de ATD-TG y DSC se hicieron hasta 700 °C en atmosfera de Ar/N_2.

Las muestras fueron examinadas mediante microscopía óptica de luz reflejada, utilizando un microscopio óptico compuesto, Zeiss AxioPhot microscope (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Germany). La adquisición digital de las imágenes se obtiene a mediante la cámara digital AxioCam MRC5.

El análisis microscópico del comportamiento térmico se realizó en un microscopio de calefacción o microscopio de alta temperatura (Hot Stage Microscopy) previsto de un controlador automático del programa (Eurotherm Hesse Instruments) y de un sistema que permite recoger la información a través de una video-cámara HAD B&N CCD-Iris Sony modelo STP-M122CE. Los ensayos se hicieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto sobre muestras compactas en forma cilíndrica de 2 mm de diámetro sobre un soporte de alúmina, forrado con lamina de platino, para evitar la interacción de la muestra con el soporte.

5.1.2. Caracterización de las materias primas

Las composiciones seleccionadas para el estudio experimental se prepararon a partir de reactivos químicos comerciales puros de grado analítico y elevada pureza ($\geq$ 99 %). Las materias primas fueron caracterizadas mediante DRX y ATD para conocer su constitución cristalina y garantizar que no contenían ninguna otra fase cristalina distinta a la analizada, ni impurezas. La tabla 5.1 recoge los puntos de fusión determinados experimentalmente en este trabajo y según la bibliografía de los cloruros de litio, sodio, potasio y estroncio [255].

5.1.2.1. Cloruro de litio

Como fuente de cloruro de litio se empleó cloruro de litio de pureza analítica ($\geq$ 99 %) de Sigma Aldrich. El cloruro de litio presenta una estructura cristalina cubica centrada en las caras y en la figura 5.1, se muestra el difractograma de rayos X de una muestra en polvo de este reactivo donde se observan picos de difracción asociados al cloruro de litio LiCl (PDF file

Tabla 5.1: Puntos de fusión de los cloruros de litio, sodio, potasio y estroncio

Compuesto	Temperatura experimental (°C)	Temperatura bibliográfica (°C)	Referencia
LiCl	618	610	[255]
NaCl	810	801	[255]
KCl	776	771	[255]
$SrCl_2$	870	874	[255]

04-0664) y de su fase monohidratada LiCl · H2O (PDF file 73-1273), generalmente presente debido al carácter altamente higroscópico de este compuesto.

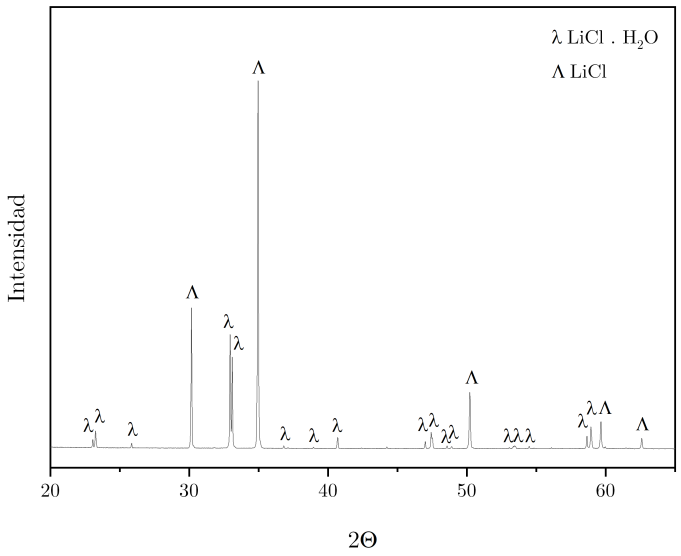


Figura 5.1: Difractograma del cloruro de litio

La Figura 5.2 muestra los resultados del estudio mediante ATD-TG del cloruro de litio. En la curva continua correspondiente al ATD se observa un grupo de picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 250 °C asociados a una pérdida de peso del 5.5 %, tal como se observa en la curva discontinua, correspondiente al TG. El primer pico, en el entorno de 100 °C se atribuye fundamentalmente a la pérdida de la humedad, mientras que el resto de efectos endotérmicos hasta 220 °C corresponden a la reacción de deshidratación del cloruro de litio monohidratado, de acuerdo a lo reportado en la literatura [256]. La pérdida de peso a temperaturas superiores a 250 °C fue muy pequeña, casi insignificante e irrelevante. Finalmente, el pico endotérmico detectado a 618 °C corresponde a la fusión del cloruro de

litio, en buen acuerdo con el punto de fusión bibliográfico recogido en la tabla 5.1.

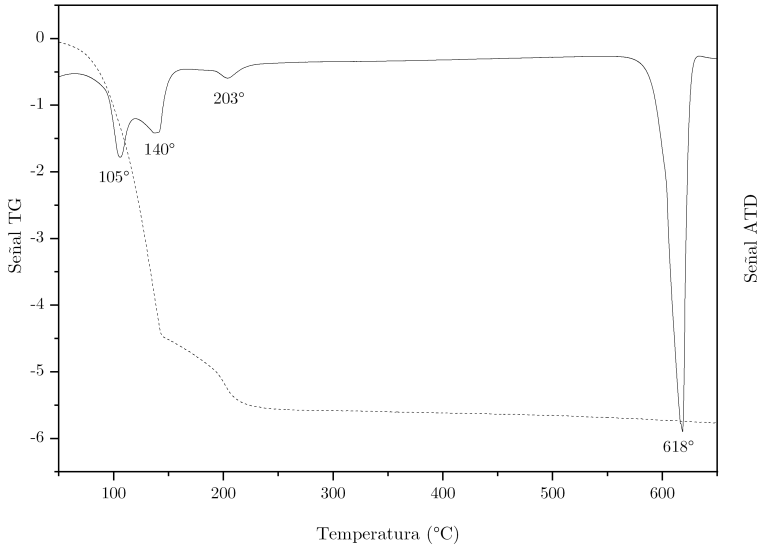


Figura 5.2: Análisis mediante ATD-TG del cloruro de litio

5.1.2.2. Cloruro de sodio

El cloruro de sodio utilizado, de elevada pureza ($\geq 99.8\,\%$), fue suministrado por la firma Sigma Aldrich. Este compuesto también presenta una estructura cristalina cubica centrada en las caras y su difractograma, recogido en la figura 5.3, mostró como única fase cristalina la forma mineral de este compuesto denominada Halita de sodio o NaCl-Halita (PDF file 75-0306).

El análisis mediante ATD-TG del NaCl, figura 5.4, presenta a 810 °C el pico endotérmico correspondiente a su fusión, en concordancia con el dato bibliográfico recogido en la tabla 5.1. La pérdida de peso observada, continua, aunque muy leve, en la curva termogravimétrica tras la fusión (curva discontinua) se atribuye inicialmente a un muy incipiente proceso de evaporación del cloruro de sodio líquido que presenta una temperatura de ebullición es de 1.465 °C.

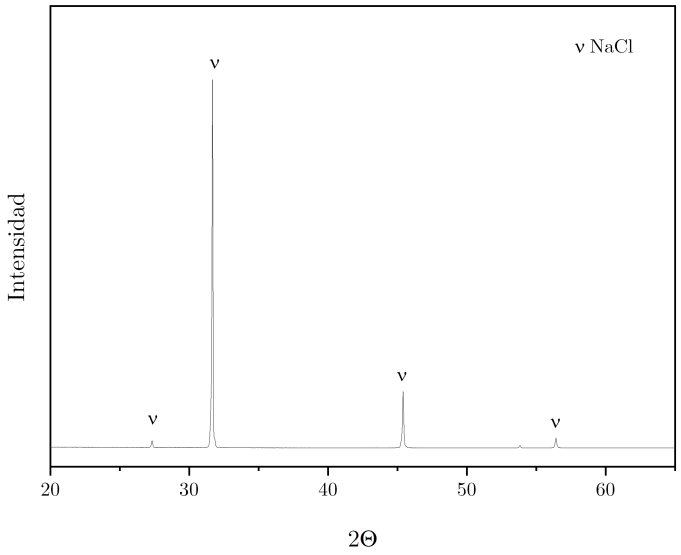


Figura 5.3: Difractograma del cloruro de sodio

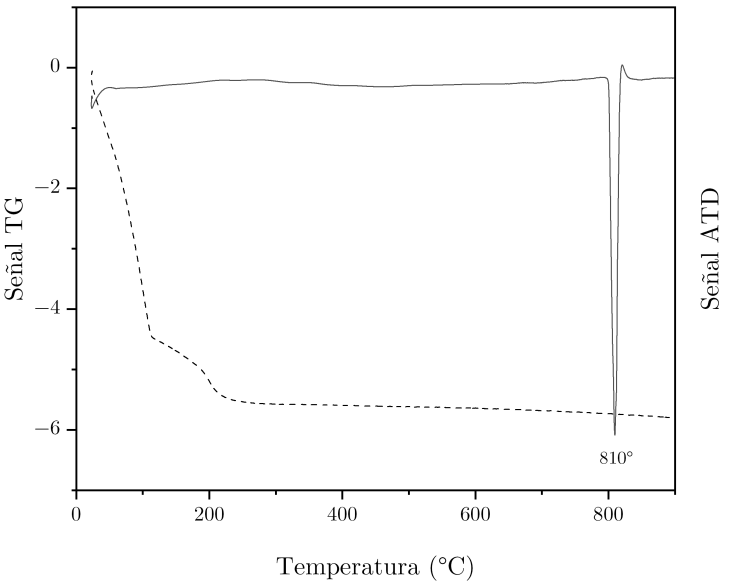


Figura 5.4: Análisis mediante ATD-TG del cloruro de sodio

5.1.2.3. Cloruro de potasio

El cloruro de potasio empleado en el presente estudio, de una pureza $\geq 99.0\,\%$, fue suministrado por la compañía Merck-KGaA. Este cloruro también presenta una estructura cristalina cubica centrada en las caras y su análisis mineralógico por DRX, representado en la figura 5.5, mostró como única fase cristalina la forma mineral de este compuesto denominada Halita de potasio o KCl-Halita (PDF file 75-0296).

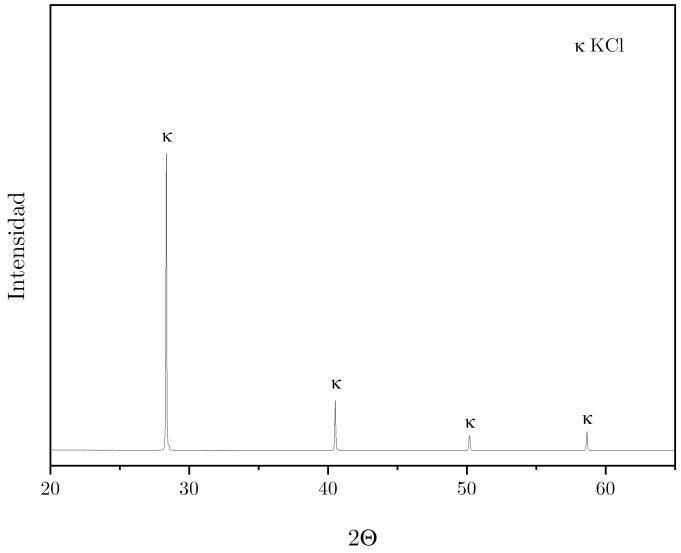


Figura 5.5: Difractograma del cloruro de potasio

El análisis mediante ATD-TG del KCl, recogida en la figura 5.6, presentó a 776 °C un pico endotérmico correspondiente a su fusión, en buen acuerdo con los datos de la literatura (ver tabla 5.1). La pérdida de peso es despreciable a temperaturas inferiores a la fusión. De forma análoga a lo observado en el cloruro de sodio, la pérdida de peso observada, curva discontinua, tras la fusión se debe a la incipiente evaporación del cloruro potásico líquido.

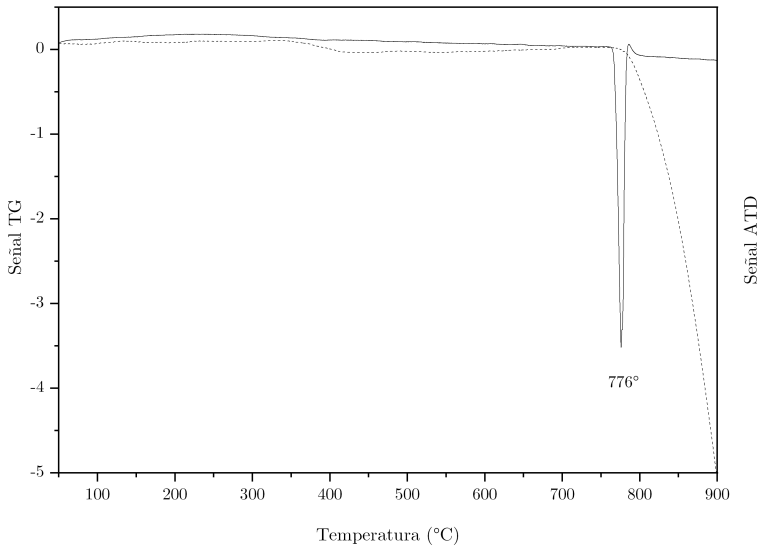


Figura 5.6: Análisis mediante ATD-TG del cloruro de potasio

5.1.2.4. Cloruro de estroncio

El cloruro de estroncio utilizado de una pureza del $\geq 99.0\,\%$, fue suministrado por la firma Sigma Aldrich. Este cloruro a diferencia de los anteriores cristaliza en el sistema hexagonal y su análisis mediante DRX mostrado en la figura 5.7, puso de manifiesto que el producto suministrado era una mezcla de fases hidratadas de este compuesto, específicamente, cloruro de estroncio monohidrato $SrCl_2 \cdot H_2O$ (PDF file 33-1322) y cloruro de estroncio dihidrato $SrCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (PDF file 25-0891).

El análisis mediante ATD-TG del $SrCl_2$, figura 5.8, presentó varios picos endotérmicos a temperatura inferior a 220 °C, asociados a pérdidas de peso significativas, del orden del 9 % según el análisis termogravimétrico de la misma figura. Esta pérdida de peso corresponde a la secuencia de deshidratación de los hidratos de cloruro de estroncio presentes en la muestra. Finalmente, se observa un muy leve efecto endotérmico a 730 °C que corresponde a la transformación polimórfica del cloruro de estroncio [257], así como una fuerte señal endotérmica a 870 °C que corresponde con la temperatura de la fusión del $SrCl_2$, valor cercano al bibliográfico recogido en la tabla 5.1. La pérdida de peso detectada en la curva termogravimétrica (curva discontinua) a partir de 200 °C fue muy leve y apenas relevante.

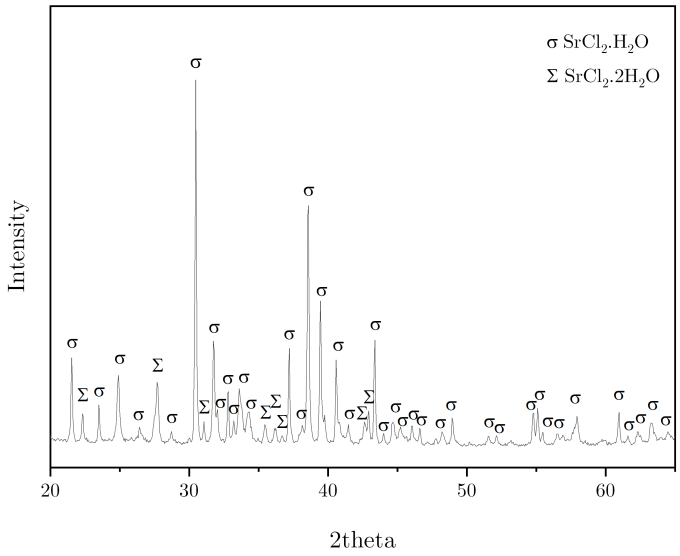


Figura 5.7: Difractograma del cloruro de estroncio

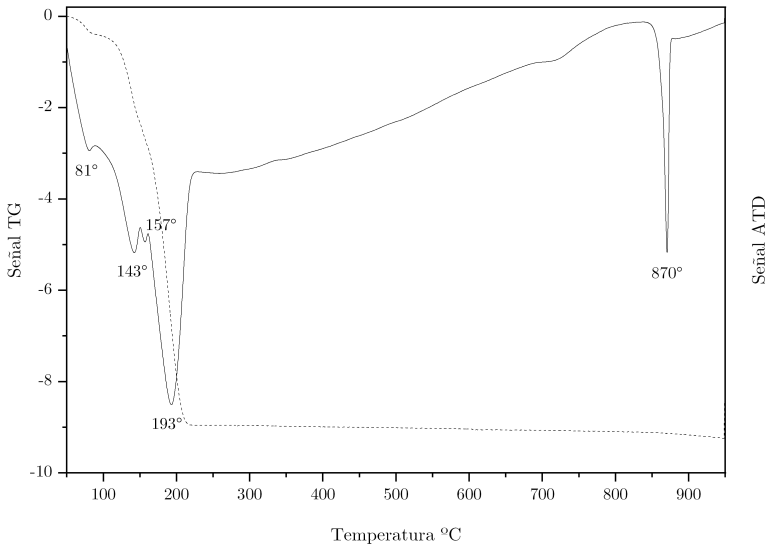


Figura 5.8: Análisis mediante ATD-TG del cloruro de estroncio

5.2. Resultados experimentales

5.2.1. Evaluación experimental del diagrama de equilibrio de fases KCl-$SrCl_2$

La evaluación experimental de este sistema abordó el establecimiento de las compatibilidades en estado sólido del mismo, la naturaleza de los compuestos intermedios y su rango de estabilidad en función de la temperatura. También se analizó la superficie de líquidus del sistema dadas las discrepancias sobre la naturaleza de la fusión del compuesto KSr_2Cl_5, para el que se propone tanto la fusión congruente [239], que se asocia a un punto invariante eutéctico, como la incongruente [243, 244] que se corresponde con un punto invariante peritéctico.

Para abordar estas cuestiones se formularon las composiciones KSr-1, KSr-2, KSr-3 y KSr-4, recogidas en la tabla 5.2 y representadas en la Figura 5.9 sobre el diagrama propuesto por Fink et al. [243].

Tabla 5.2: Composiciones estudiadas en el diagrama KCl-$SrCl_2$

Nombre	%mol KCl	%mol $SrCl_2$
KSr-1	25.0	75.0
KSr-2	50.0	50.0
KSr-3	75.0	25.0
KSr-4	32.0	68.0

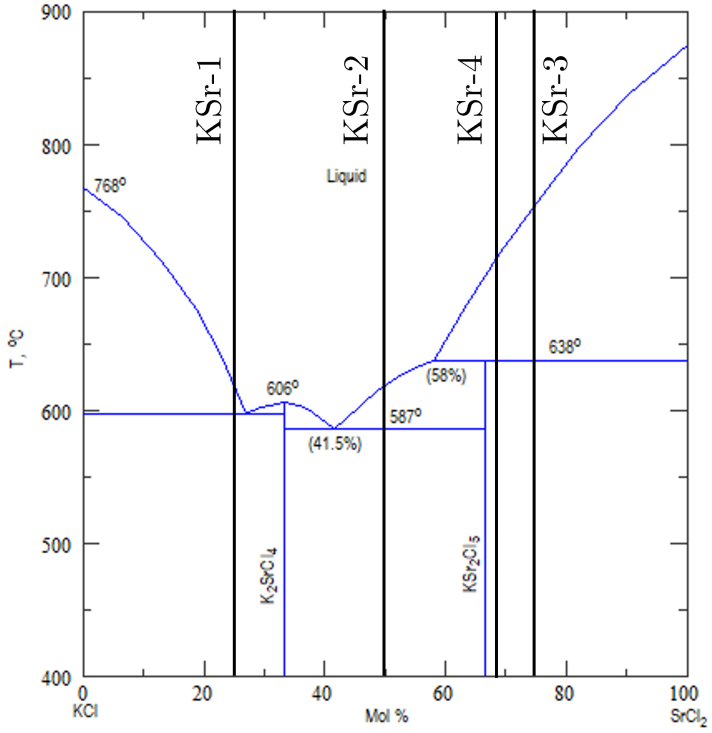


Figura 5.9: Composiciones formuladas en el sistema KCl-$SrCl_2$ propuesto por Fink [243]

5.2.1.1. Preparación y procesado de las muestras

Las muestras objeto de estudio, obtenidas a partir de las correspondientes mezclas de los cloruros de potasio y estroncio, fueron inicialmente tratadas a 250 °C para eliminar el agua adsorbida, la humedad y el agua estructural presente en las fases hidratadas. Posteriormente, 10 gramos de cada composición seleccionada, a excepción de la muestra KSr-4, fueron homogeneizados mediante un proceso de fusión en crisoles de platino a 640 °C durante 2 horas, temperatura y tiempo suficientes para garantizar la fusión y homogeneización de las composiciones estudiadas. Las muestras fueron entonces enfriadas bruscamente mediante *quenching* al aire sobre un crisol de cobre, para potenciar aún más el enfriamiento, e inmediatamente envasadas al vacío para evitar su hidratación.

La determinación de las compatibilidades de fases en estado sólido hizo necesario volver a tratar las composiciones fundidas y homogeneizadas a temperaturas inferiores a las de formación de la fase líquida durante largos periodos de tiempo, 72 horas, para asegurar que el

sistema alcanzaba a la temperatura de tratamiento las condiciones de equilibrio en estado sólido. Posteriormente, las muestras fueron nuevamente enfriadas bruscamente a temperatura ambiente mediante enfriamiento brusco, *quenching*, para preservar las fases presentes a alta temperatura. Las muestras tratadas fueron almacenadas en condiciones de vacío para reducir al máximo su posible hidratación.

El establecimiento de la compatibilidad de fases entre 300 °C y 600 °C se realizó mediante difracción de rayos X. En las bases de datos comerciales más estandarizadas, se encontraron patrones de difracción característicos de las fases KCl, $SrCl_2$ y $SrCl_2 \cdot xH_2O$ de buena calidad y confiables tal como se indicó en los apartados 5.1.2.3 y 5.1.2.4.

Sin embargo, la identificación de los compuestos intermedios K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 se vio dificultada por la escasez de estudios cristalográficos sobre los mismos. Así, en el caso de compuesto KSr_2Cl_5, las bases de datos cristalográficas recogen dos patrones de difracción característicos correspondientes a estructuras ortorrómbica (PDF file 22-0856) y monoclínica (PDF file 39-1136), con reflexiones similares y con difracciones características muy cercanas en los ángulos de difracción (2θ). Por otro lado, La estructura cristalina del compuesto K_2SrCl_4 está aún bajo discusión ya que ha sido indexado en la literatura con diferentes estructuras, como la monoclínica propuesta por Beck [258] o la de base de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), en la que se reporta una estructura descrita como una estructura promedio "average structure" con grupo espacial R3cH(161) (56787-ICSD). El otro compuesto intermedio propuesto por algunos autores [196, 244], el $K_2Sr_3Cl_8$, no tiene ningún patrón de difracción indexado y tras la discusión del capítulo anterior, no se consideró su existencia en esta investigación.

Es relevante reseñar que durante el estudio de las composiciones seleccionadas se pudo constatar que la fase polimórfica ortorrómbica, estable a alta temperatura del compuesto KSr_2Cl_5, no se retiene a temperatura ambiente durante el enfriamiento brusco, y se transforma parcialmente a la forma estable de baja temperatura, de estructura monoclínica. La causa de este comportamiento podría inicialmente atribuirse a un proceso de *quenching* no suficientemente rápido y potente, pero probablemente está más relacionado con que la tendencia termodinámica a la transformación polimórfica, o-$KSr_2Cl_5 \leftrightarrow$ m-KSr_2Cl_5 sea tan elevada que hace inviable mantener estable dicha fase a temperatura ambiente [257]. Este tipo comportamiento se conoce como fase no templable, y da lugar a que ambos polimorfos puedan ser detectados en las muestras a todas las temperaturas estudiadas, en vez del polimorfo termodinámicamente estable a la temperatura de tratamiento. Finalmente, añadir que este compuesto es altamente higroscópico e inestable y en condiciones ambientales se degrada formado KCl y $SrCl_2$ e

inmediatamente el $SrCl_2$ forma los compuestos hidratados mencionados anteriormente.

Las relaciones de fusión, así como el carácter y la temperatura de los puntos invariantes y la superficie de líquidus del sistema, se evaluaron a partir de estudios de calorimetría diferencial de barrido y/o análisis térmico diferencial y termogravimétrico de las muestras fundidas y homogeneizadas, analizando su evolución durante ciclos de calentamiento y enfriamiento. Se observó que las muestras fundidas almacenadas en vacío presentaban signos de hidratación, y para evitar la influencia de la hidratación en el estudio, se realizaron dos ciclos de calentamiento; el primero dirigido a establecer todas las interacciones de la muestra incluidos los procesos de deshidratación y el segundo con objeto de establecer las reacciones y transformaciones que se producen en la misma.

5.2.1.2. Composición KSr-1

La figura 5.10 muestra el difractograma de la composición KSr-1, homogeneizada por fusión y posteriormente tratada a 300 °C, 550 °C y 600 °C durante 72 horas y enfriadas mediante *quenching*. En el difractograma de la muestra fundida, pese al enfriamiento brusco, se identificaron las fases cristalinas KSr_2Cl_5, en sus dos formas polimórficas, mayoritariamente monoclínica, y $SrCl_2$, las fases compatibles en estado sólido y la fase hidratada $SrCl_2 \cdot xH_2O$.

En las muestras tratadas a 300 °C, 550 °C y 600 °C se detectaron nuevamente las fases KSr_2Cl_5, en sus dos formas polimórficas, $SrCl_2$ y $SrCl_2 \cdot xH_2O$. La presencia de $SrCl_2$, fase estable en esta composición y su fase hidratada, $SrCl_2 \cdot xH_2O$, indica la gran tendencia a la hidratación del $SrCl_2$ como se indica en la literatura [259], aunque la hidratación de la muestra fue probablemente solo superficial. No se detectaron difracciones que pudieran ser asociadas a ninguna otra fase. En la tabla 5.3 se resumen las fases cristalinas identificadas en la muestra KSr-1.

Tabla 5.3: Fases cristalinas identificadas en la muestra KSr-1

Temperatura (°C)	Fases
Fundida	$SrCl_2$, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$
300	$SrCl_2$, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$
550	$SrCl_2$, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$
600	$SrCl_2$, o-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$

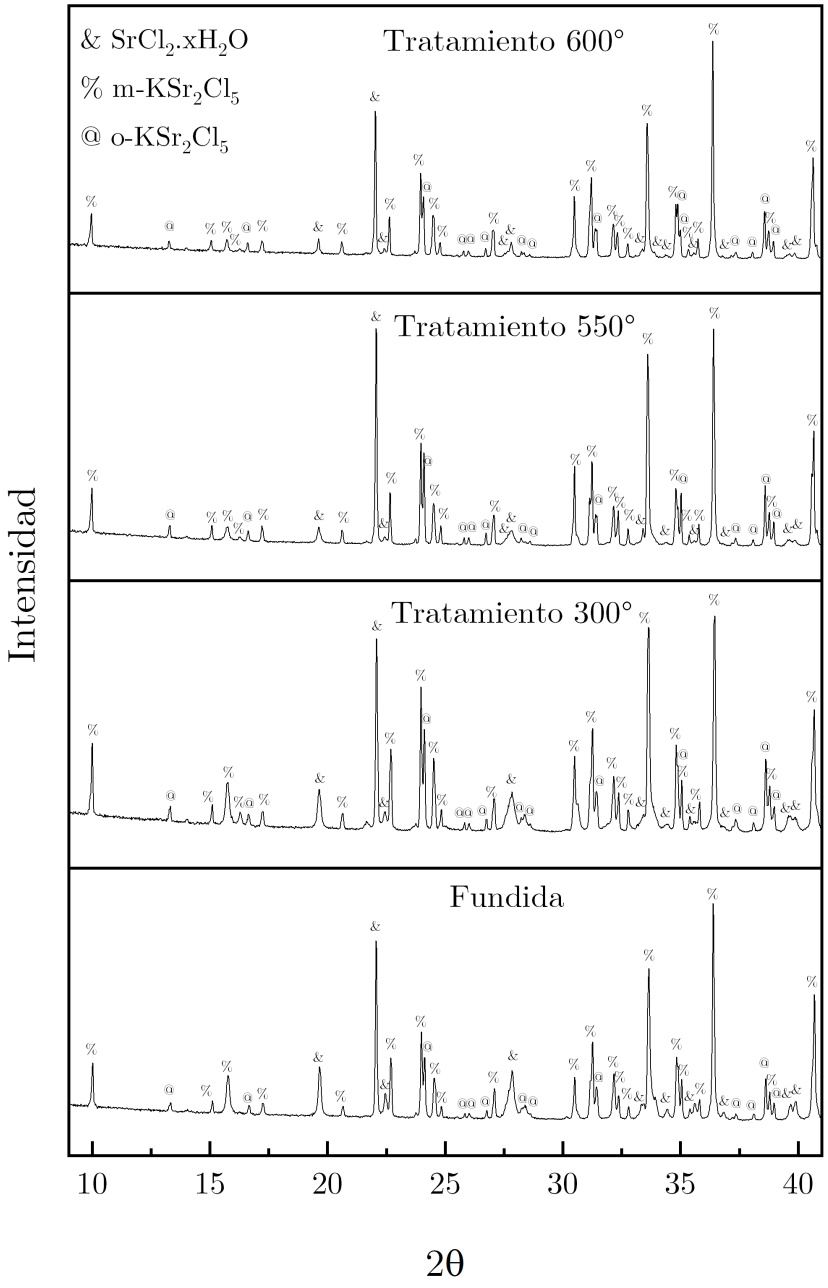


Figura 5.10: Difractogramas de difracción de rayos-x de la composición KSr-1 tratada a diferentes temperaturas y enfriada mediante *quenching*

Las figuras 5.11 y 5.12 muestran las curvas de DSC de la composición KSr-1 durante dos ciclos consecutivos de tratamiento. En el primer ciclo de calentamiento, figura 5.11, se detectan a

temperatura inferiores a 200 °C dos picos endotérmicos a 90 °C y 146 °C asociados a pérdidas de peso del 5.8 % y 5.9 % respectivamente, relacionados con la deshidratación de las fases $SrCl_2 \cdot H_2O$ y $SrCl_2 \cdot 2\,H_2O$ detectadas en los difractogramas de la muestra fundida (figura 5.10). A temperaturas superiores, se observa un pico endotérmico a 567 °C y un segundo a 640 °C asociados el primero a la transformación polimórfica m-KSr_2Cl_5 ↔ o-KSr_2Cl_5 y el segundo a la formación de la fase líquida generada por la reacción del punto invariante del subsistema $SrCl_2$-KSr_2Cl_5, que tiene lugar a esta temperatura.

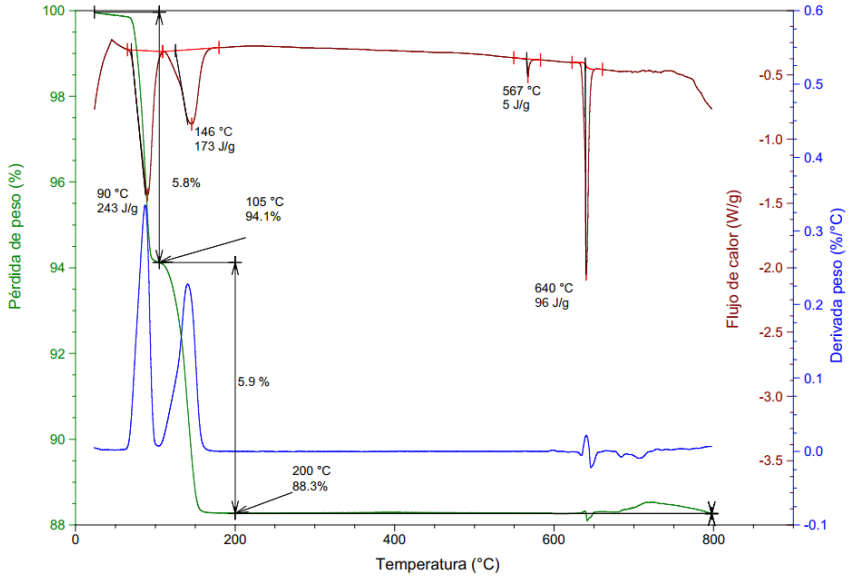


Figura 5.11: Análisis mediante DSC de la muestra KSr-1 en el primer ciclo de calentamiento

Durante el enfriamiento, figura **??**, se detectaron, primero un débil pico exotérmico a 697 °C, asociado a la precipitación, desde el fundido, de la fase primaria $SrCl_2$, una segunda señal, exotérmica a 621 °C, correspondiente a la nucleación de las fases asociadas a la reacción del punto invariante, y un tercer pico a 560 °C asociado a la reversión de la transformación polimórfica anteriormente mencionada. Durante el segundo calentamiento, mostrado en la figura 5.12, se observaron nuevamente la transformación polimórfica a 566 °C, la formación de líquido por la reacción del punto invariante a 639 °C y finalmente, aunque apenas perceptible, un nuevo efecto endotérmico en el entorno de 700 °C correspondiente a la fusión total de la muestra.

Estos resultados permiten confirmar la transformación polimórfica reversible, m-KSr_2Cl_5 ↔ o-KSr_2Cl_5 de este compuesto en el entorno de los 565 °C, la reacción del punto invariante a 639 °C y finalmente a la fusión total ($SrCl_2$ + Líquido ↔ Líquido) alrededor de 700 °C.

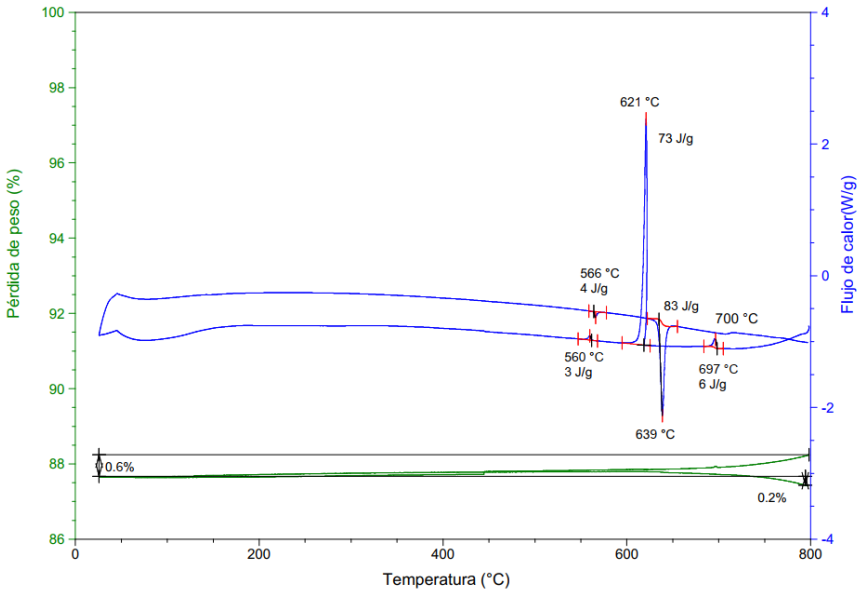


Figura 5.12: Análisis mediante DSC de la muestra KSr-1 en el enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento

La tabla 5.4 resume los eventos térmicos observados e identificados en la muestra KSr-1 durante su tratamiento térmico. Estos resultados permiten definir la compatibilidad y estabilidad de fases en estado sólido y corroborar la gran tendencia a la hidratación del $SrCl_2$ ya que siempre se detectan sus formas hidratadas, $SrCl_2 \cdot xH_2O$.

Tabla 5.4: Procesos de reacción identificados en la composición KSr-1

Temperatura (°C)	Reacciones y fases
90 y 146	Deshidratación $SrCl_2 \cdot xH_2O$
565	Transformación polimórfica m-KSr_2Cl_5 ↔ o-KSr_2Cl_5
639	Temperatura del punto invariante
700	Fusión total: $SrCl_2$ + líquido ↔ líquido

5.2.1.3. Composición KSr-2

La figura 5.13 muestra los difractogramas de la composición KSr-2 fundida y posteriormente tratada a 300, 450 y 550 °C durante 72 horas y enfriadas mediante *quenching*.

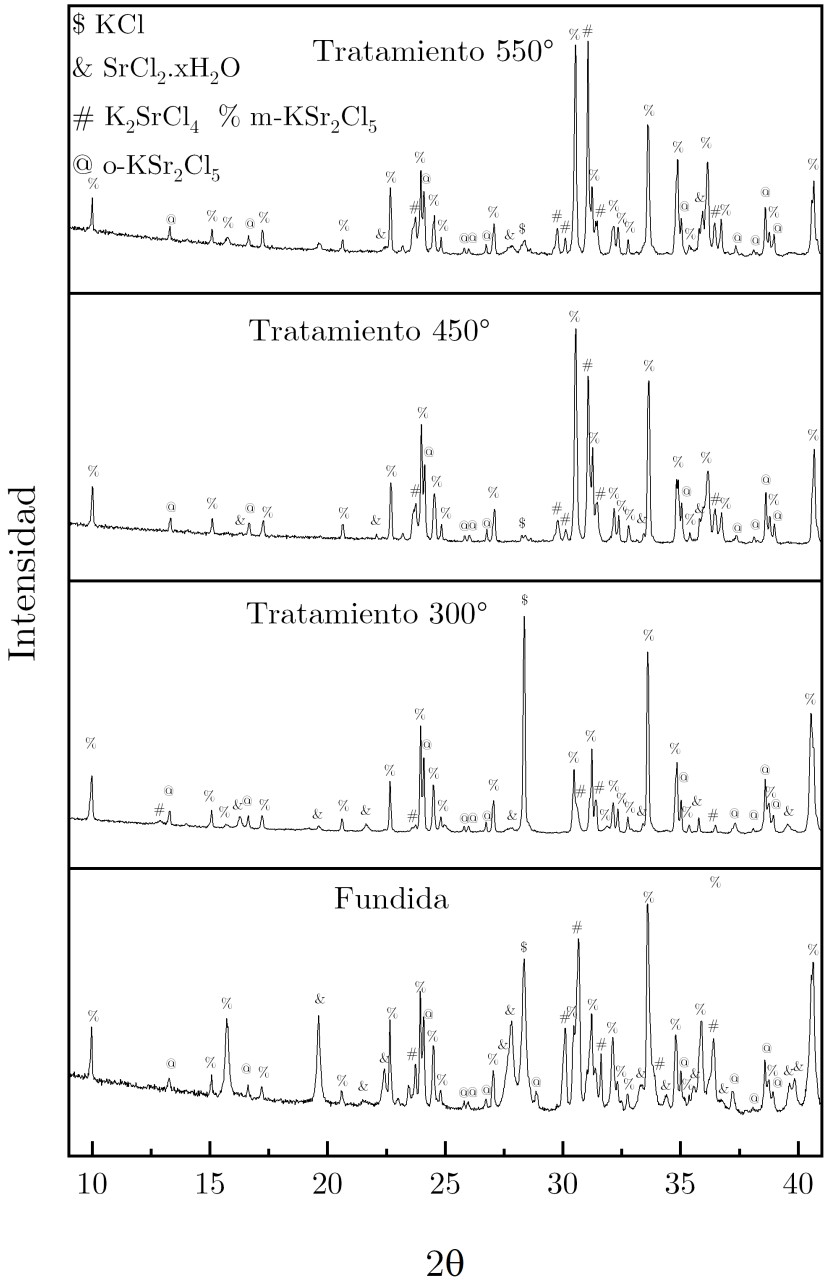


Figura 5.13: Difractogramas de difracción de rayos-x de la composición KSr-2 tratada a diferentes temperaturas y enfriada mediante *quenching*

En el difractograma de la muestra fundida se identificaron las fases cristalinas KCl, K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 en sus dos formas polimórficas. También se detectó muy minoritariamente $SrCl_2 \cdot xH_2O$

debido a los procesos de descomposición superficial de los compuestos intermedios K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5, higroscópicos e inestables, que en ambos casos generan $SrCl_2$ que inmediatamente se hidrata. La presencia de estas fases indica que, en la muestra fundida, tras su enfriamiento brusco, habían cristalizado todas las fases de este diagrama, lo que incluía al compuesto K_2SrCl_4 no estable a temperatura ambiente.

El tratamiento isotermo a 300 °C durante 72 horas presentó las mismas fases que la muestra fundida, se mantenía la presencia de KCl y aunque ahora la presencia del compuesto K_2SrCl_4 era muy inferior a la de la muestra anterior, consecuencia de su inestabilidad a dicha temperatura, la presencia de ambas fases indicaba que esta composición, pese al tratamiento de 72h, no había alcanzado el equilibrio.

Los tratamientos isotermos a las temperaturas de 450 °C y 550 °C, mostraron la casi total desaparición del KCl, detectándose las estructuras cristalinas polimórficas del KSr_2Cl_5 y el K_2SrCl_4, las fases en equilibrio, y la fase hidratada del cloruro de estroncio, pudiendo concluir que los tratamientos durante 72h a 450 °C y 550 °C habían permitido alcanzar el equilibrio de fases en esta composición.

La presencia de $SrCl_2 \cdot xH_2O$, muy minoritaria, como ya se ha indicado anteriormente, se produce fundamentalmente por la deshidratación superficial de los compuestos KSr_2Cl_5 y K_2SrCl_4, que son compuestos altamente higroscópicos, muy inestables y que generan en condiciones ambientales KCl y $SrCl_2$.

No se detectaron difracciones que pudieran ser asociadas a ninguna otra fase. La tabla 5.5 resume las fases cristalinas identificadas en esta composición.

Tabla 5.5: Fases cristalinas identificadas en la muestra KSr-2

Temperatura (°C)	Fases
Fundida	KCl, K_2SrCl_4, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$
300	KCl, K_2SrCl_4, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$
450	K_2SrCl_4, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$
550	K_2SrCl_4, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$

Las figuras 5.14 y 5.15 muestran las curvas de DSC de la composición KSr-2, y análogamente a lo observado en la muestra KSr-1, durante el primer ciclo de calentamiento, se observaron dos picos endotérmicos a 90 °C y 147 °C asociados a pérdidas de peso del 5 % y 5.4 % relacionados con la deshidratación de las fases $SrCl_2 \cdot H_2O$ y $SrCl_2 \cdot 2\,H_2O$ respectivamente.

A 414 °C se detecta un leve pico endotérmico que se atribuye a la rotura de la red cristalina del KCl, etapa inicial de la reacción de formación del compuesto K_2SrCl_4, estable a partir de dicha temperatura bien por reacción con $SrCl_2$ ($2KCl + SrCl_2 \leftrightarrow K_2SrCl_4$), o bien por reacción con KSr_2Cl_5 ($3KCl + KSr_2Cl_5 \leftrightarrow 2K_2SrCl_4$), ambas factibles en esta composición ya que ambas fases están presentes en la muestra fundida. No se llegó a detectar el subsiguiente efecto exotérmico correspondiente a la formación del K_2SrCl_4, ya que la energía asociada a la formación de este compuesto por reacción en estado sólido en ensayos dinámicos genera una señal tan débil que la hace indetectable o queda solapada por el efecto endotérmico asociado a la descomposición del cloruro de potasio.

A 560 °C, se observa un segundo pico endotérmico, similar al que presenta la composición KSr-1, y que por tanto se relaciona con la trasformación polimórfica monoclínica-ortorrómbica del KSr_2Cl_5. A 581 °C se observa un tercer pico endotérmico seguido de un cuarto pico endotérmico de menor energía a 612 °C relacionados con los procesos de formación de fase líquida asociada a la reacción del punto invariante del subsistema K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 y la fusión total de la muestra respectivamente.

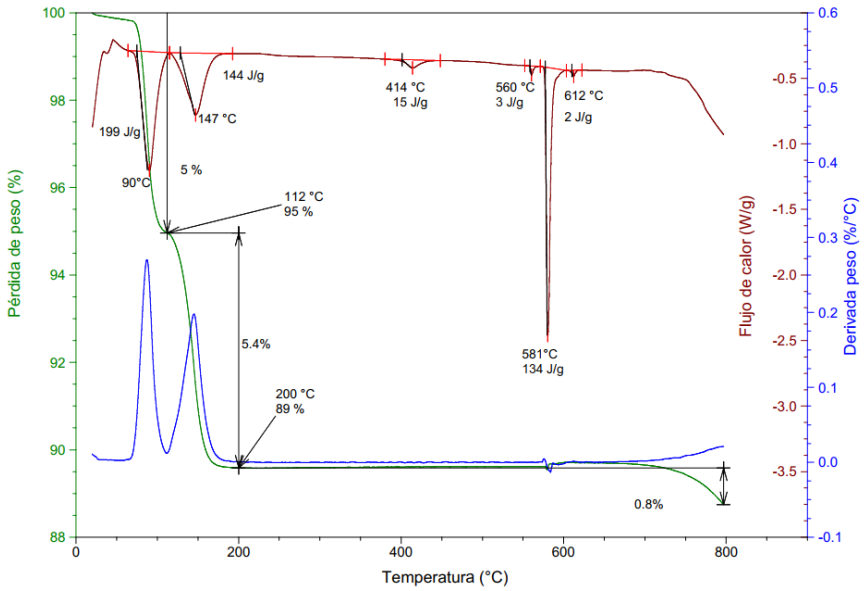


Figura 5.14: Análisis mediante DSC de la muestra KSr-2 en el primer ciclo de calentamiento

Durante el enfriamiento, mostrado en la figura 5.15, se observan tres picos exotérmicos; un pequeño pico exotérmico a 606 °C, asociado al comienzo de la cristalización del KSr_2Cl_5 desde el fundido y dos picos a 562 y 547 °C, desplazados respecto a las temperaturas observadas durante el calentamiento por fenómenos de subenfriamiento, que son consecuencia de la transformación polimórfica m-KSr_2Cl_5 $\leftrightarrow$ o-KSr_2Cl_5 y la formación de las fases K_2SrCl_4 y

KSr_2Cl_5 mediante la reacción eutéctica $L_e \leftrightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5$, en buen acuerdo con lo indicado en la literatura.

En el segundo ciclo de calentamiento, mostrado en la figura 5.15, las temperaturas fueron casi coincidentes con los valores previamente determinados en el primer calentamiento, fijando en 561 °C la transformación polimórfica del KSr_2Cl_5, en 579 °C la reacción eutéctica y finalmente a 596 °C la fusión total de la composición. No se detectó durante el segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento la señal detectada a 414 °C, asociada a la reacción de formación del K_2SrCl_4, puesto que esta reacción ya se había producido durante el primer calentamiento.

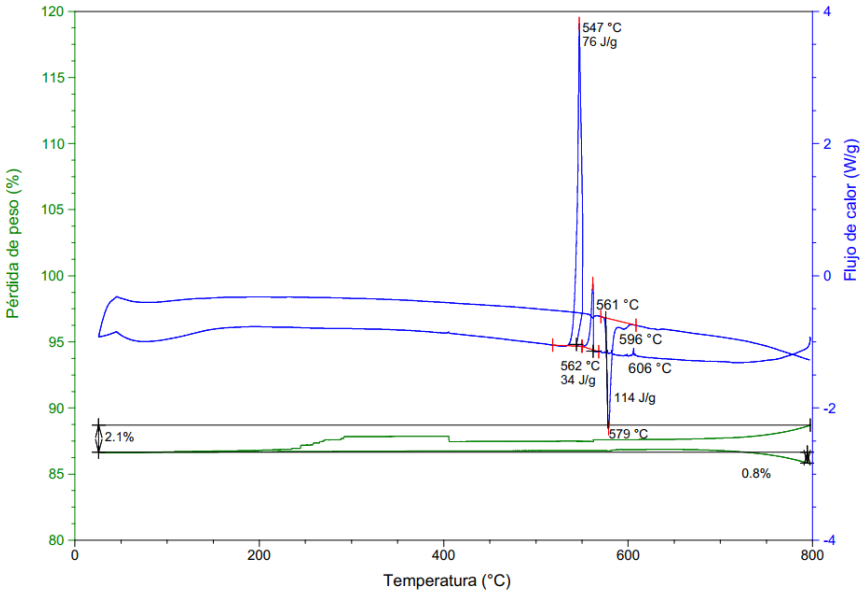


Figura 5.15: Análisis mediante DSC de la muestra KSr-2 en el enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento

La tabla 5.6 resume los procesos de reacción observados en la muestra KSr-2 durante su tratamiento térmico. Los resultados obtenidos en esta composición, formulada en el subsistema binario K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5, permiten corroborar la transformación polimórfica monoclínica-ortorrómbica del compuesto KSr_2Cl_5 en el rango de temperaturas entre 560-566 °C. Mediante DRX se constató la formación del compuesto K_2SrCl_4, que confirmó el estudio por DSC y se estableció su compatibilidad en estado sólido con el polimorfo correspondiente del KSr_2Cl_5. Finalmente, se confirmó la reacción eutéctica, $L_e \leftrightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5$ a 581 °C.

Tabla 5.6: Procesos de reacción identificados en la composición KSr-2

Temperatura (°C)	Reacciones y fases
90 y 145	Deshidratación $SrCl_2 \cdot xH_2O$
414	Reacción de formación K_2SrCl_4
560	Transformación polimórfica m-KSr_2Cl_5 ↔ o-KSr_2Cl_5
581	Reacción eutéctica L_e ↔ K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5
613	Fusión total KSr_2Cl_5 + líquido ↔ líquido

5.2.1.4. Composición KSr-3

La Figura 5.16 muestra los difractogramas de la composición KSr-3 fundida y tratada a 300 °C, 390 °C y 550 °C durante 72h y enfriadas mediante *quenching*.

En la muestra fundida se observó KCl, K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5, fases que habían cristalizado desde el fundido pese al enfriamiento brusco, ya que como se ha indicado previamente el enfriamiento brusco no consigue retener a temperatura ambiente las fases de equilibrio a alta temperatura. También se detectó la presencia de cloruro de estroncio hidratado. A 300 °C se observan los picos de las fases KCl, muy mayoritarios, junto señales minoritarias de m-KSr_2Cl_5 y o-KSr_2Cl_5, muy débiles de K_2SrCl_4, y de la forma hidratada del cloruro de estroncio, lo que indica que esta muestra no alcanzó el equilibrio puesto que solo deberían ser estables KCl y K_2SrCl_4, las fases compatibles en estado sólido a esta temperatura en esta zona del diagrama.

A 390 °C se detectan las difracciones características del KCl junto a difracciones ya evidentes de K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5, junto a las fases hidratadas del cloruro de estroncio, siempre presentes. La presencia de estas fases vuelve a indicar de forma clara que el tratamiento de esta composición durante 72h no fue suficiente para alcanzar el equilibrio, puesto que en esta composición el KCl solo puede coexistir en equilibrio con K_2SrCl_4 no siendo compatible, en condiciones de equilibrio, al mismo tiempo con K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5.

Finalmente, en el difractograma de la muestra KSr-3 tratada a 550 °C, se observan los picos de las fases KCl, en menor intensidad que en la temperatura anterior, y nuevamente, con mayor intensidad, las difracciones características de los compuesto K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5, y la presencia inevitable de fases hidratadas del cloruro de estroncio. Nuevamente, el tratamiento de 72h no fue suficiente para alcanzar las condiciones de equilibrio en esta composición puesto que como ya sido mencionado el KCl no puede coexistir al mismo tiempo con K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 en condiciones de equilibrio. Este hecho sugiere la presencia de equilibrios metaestables en esta

composición. La tabla 5.7 resume las fases cristalinas identificadas en esta muestra.

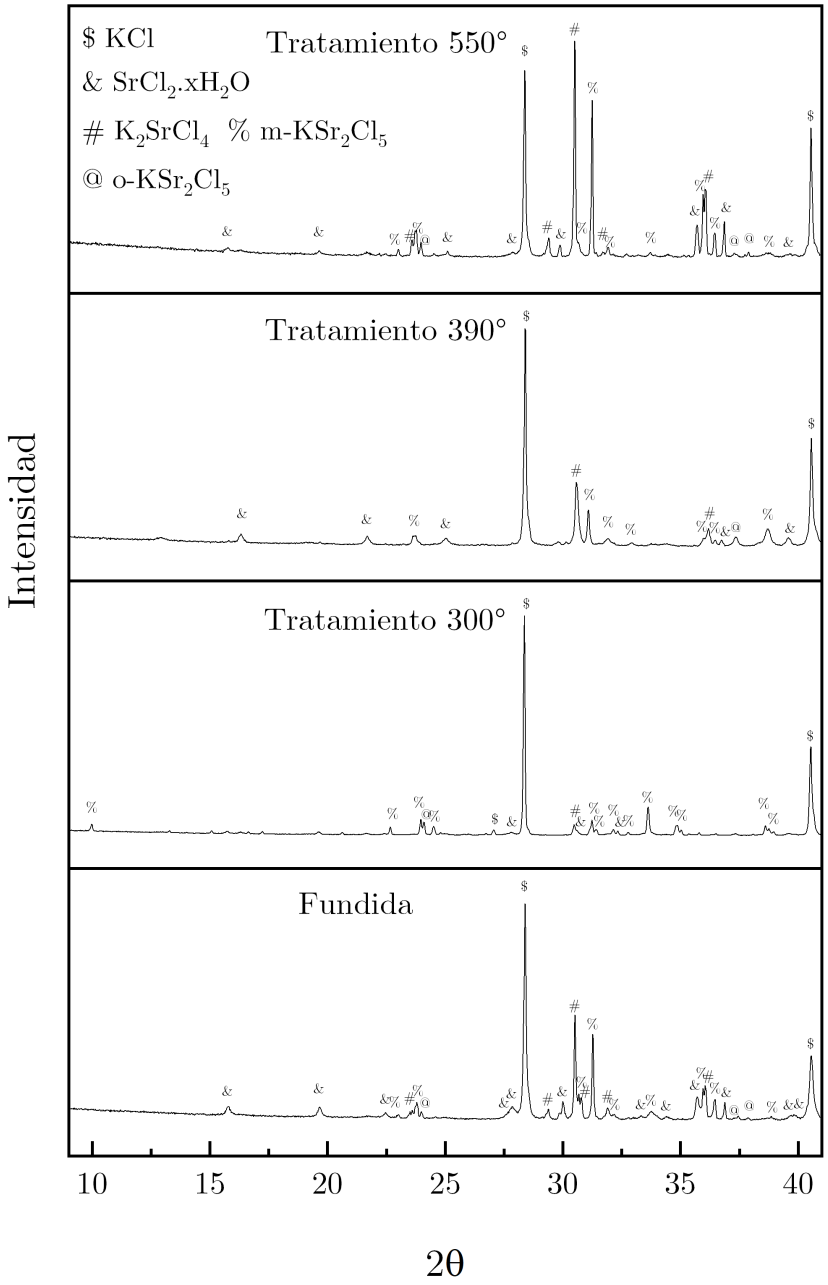


Figura 5.16: Difractogramas de difracción de rayos-x de la composición KSr-3 tratada a diferentes temperaturas y enfriada mediante *quenching*

Tabla 5.7: Fases cristalinas identificadas en la muestra KSr-3

Temperatura (°C)	Fases
Fundida	KCl, K_2SrCl_4, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$ (minoritario)
300	KCl, o-KSr_2Cl_5, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$ (minoritario)
390	KCl, K_2SrCl_4, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$ (minoritario)
550	KCl, K_2SrCl_4, m-KSr_2Cl_5, $SrCl_2 \cdot xH_2O$ (minoritario)

El análisis mediante DSC de esta muestra permitió establecer de manera más fiable su comportamiento e incorporar los resultados obtenidos en la definición del diagrama objeto de estudio. En la figura 5.17 que corresponde al primer ciclo de calentamiento/enfriamiento se pudo observar durante el calentamiento, que a temperaturas inferiores a 220 °C se detectan los picos endotérmicos a 89 °C y 150 °C asociados a las pérdidas de peso relacionadas con los procesos de deshidratación de las fases $SrCl_2 \cdot H_2O$ y $SrCl_2 \cdot 2\,H_2O$. A 424 °C, temperatura ligeramente superior a la detectada en la muestra anterior, se detecta un pico endotérmico que nuevamente se relaciona fundamentalmente con la reacción de formación de la fase K_2SrCl_4, reacción de KCl con KSr_2Cl_5, o con $SrCl_2$ y probablemente también con más formación de KSr_2Cl_5 ya que el estudio por difracción de rayos-x también detectó un incremento destacable de esta fase. A 599 °C se observa un pico endotérmico seguido de un segundo pico de menor energía a 626 °C que se atribuyen claramente a la reacción eutéctica, $L_e \leftrightarrow KCl + K_2SrCl_4$, también de acuerdo con los datos de la bibliografía, y la posterior fusión total de la composición.

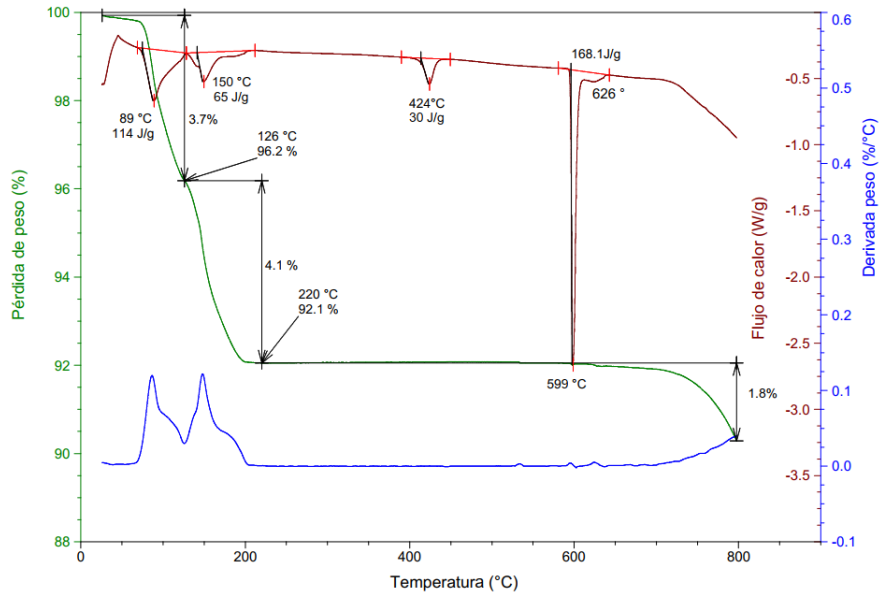


Figura 5.17: Análisis mediante DSC de la muestra KSr-3 en el primer ciclo de calentamiento

Durante el enfriamiento de la muestra, figura 5.18, se observa un leve pico exotérmico a 619 °C que se atribuye a la nucleación de la fase primaria, KCl, y un fuerte pico exotérmico a 564 °C que se atribuye a la cristalización de las fases sólidas KCl y K_2SrCl_4 a través de la reacción eutéctica antes indicada, aunque a una temperatura 30 °C inferior a la detectada durante el enfriamiento, hecho que se asocia a fenómenos de sobreenfriamiento.

Durante el segundo calentamiento, figura 5.18, se observa muy claramente el efecto endotérmico asociado a la formación del líquido por la reacción eutéctica a 598 °C y la fusión total de la composición a 628 °C. También se observó una leve señal endotérmica 576 °C, que se puede asociar a la transformación polimórfica del compuesto KSr_2Cl_5, que, aunque no es una fase estable para esta composición, los análisis por difracción de rayos-x mostraron su presencia en todos los tratamientos térmicos realizados. No se detectó el efecto exotérmico asociado fundamentalmente a la formación de la fase K_2SrCl_4 dado que esta fase ya se había formado durante el primer calentamiento, lo que a su vez indicaba que no tuvo lugar su descomposición durante el enfriamiento. Estos hechos vienen a confirmar la existencia de equilibrios metaestables en esta composición.

Finalmente, indicar que en el primer enfriamiento y el segundo calentamiento fueron claramente detectados los procesos asociados a la reacción eutéctica, lo que ponía de manifiesto que esta composición estaba muy cercana a la composición de carácter eutéctica de este subsistema binario reportada en la bibliografía al 78 % mol KCl. La tabla 5.8 resume los procesos de reacción observados en la muestra KSr-3 y la tabla 5.9 las compatibilidades en estado sólido que define esta composición.

Tabla 5.8: Procesos de reacción identificados en la composición KSr-3

Temperatura (°C)	Reacciones y fases
90 y 145	Deshidratación $SrCl_2 \cdot xH_2O$
424	Descomposición KCl y formación K_2SrCl_4
595	Reacción eutéctica $L_e \leftrightarrow K_2SrCl_4$ + KCl
625	Fusión total KCl + líquido $\leftrightarrow$ líquido

Las compatibilidades en estado sólido quedan definidas según se muestra en la tabla 5.9.

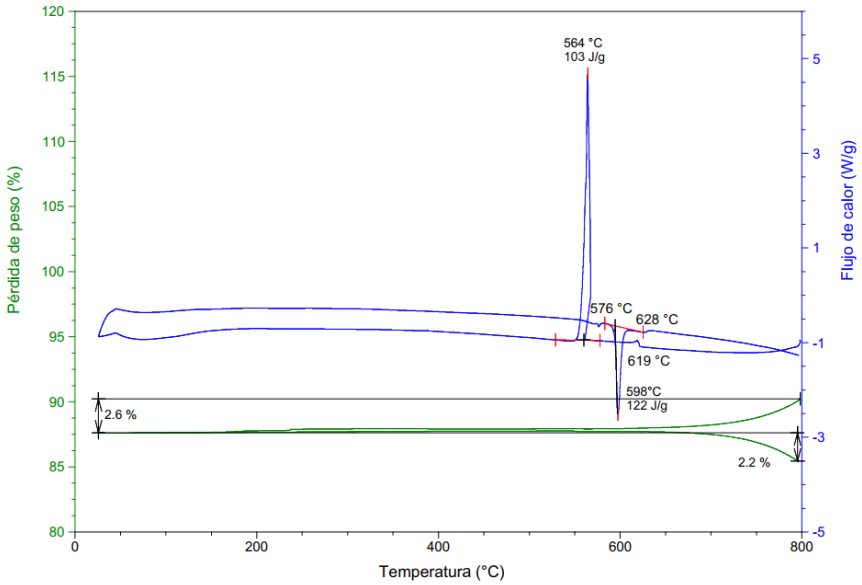


Figura 5.18: Análisis mediante DSC de la muestra KSr-3 en el enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento

Tabla 5.9: Compatibilidades en estado sólido de la composición KSr-3

Temperatura (°C)	Fases
300	KCl , m-KSr_2Cl_5
424	KCl, K_2SrCl_4
550	KCl, K_2SrCl_4)

5.2.1.5. Composición KSr-4

El estudio de las composiciones KSr-1 a KSr-3 mediante difracción de rayos-x y DSC ha permitido en primera aproximación verificar y también definir, en parte, la configuración del sistema binario KCl-$SrCl_2$.

Sin embargo, la naturaleza eutéctica o peritéctica y la temperatura del punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, con resultados no coincidentes en la literatura, está en discusión, y no pudo concretarse mediante el análisis de la composición KSr-1, localizada en dicho subsistema binario. A este fin se evaluó experimentalmente, mediante ATD-TG, una composición formulada, muy cercana, al punto invariante propuesto para este subsistema, que en este caso no fue fundida y se homogeneizó mediante una suave molienda en estado sólido.

La figura 5.19 muestra los resultados obtenidos durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento. Como se puede apreciar durante el calentamiento se pudieron detectar dos efectos endotérmicos claros a 582 °C y 643 °C que, según los resultados previamente obtenidos y la información bibliográfica disponible sobre este diagrama, solo pueden asociarse a los puntos invariantes de los subsistemas K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 y KSr_2Cl_5-$SrCl_2$. Durante el enfriamiento se observa muy claramente un efecto exotérmico a 620 °C, que corresponde con el efecto endotérmico a 643 °C y se intuye, ya que apenas se visualiza, el efecto exotérmico a 541 °C que está asociado al detectado durante el calentamiento a 582 °C, que como se indicó, correspondía al punto invariante del subsistema K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5.

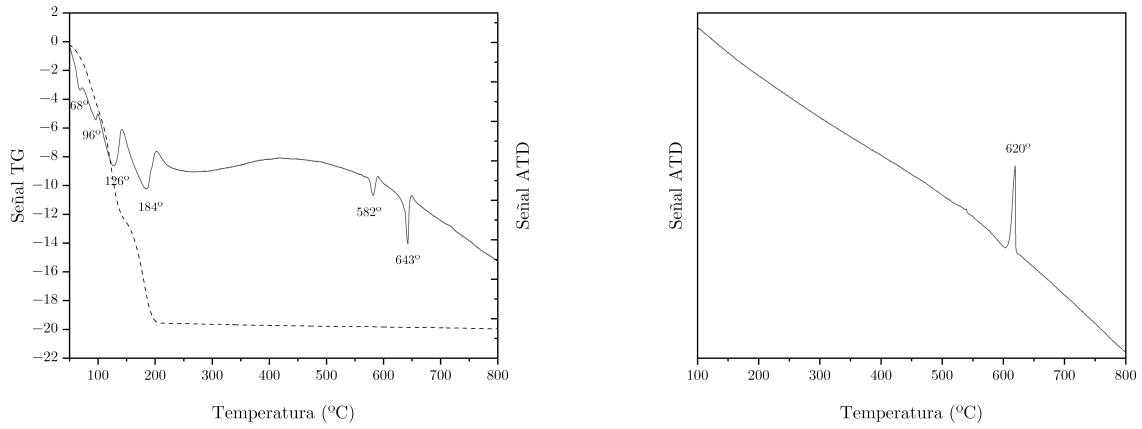


Figura 5.19: Análisis mediante ATD/TG de la muestra KSr-4 en el ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Este hecho revela que esta composición durante el enfriamiento solo detecta la reacción asociada al punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, lo que indica que la composición evaluada pertenece al subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y por tanto solidificará a la temperatura del punto invariante de este subsistema, independientemente de que este sea eutéctico o peritéctico. Las temperaturas establecidas por esta composición son casi coincidentes con las obtenidas por DSC para la muestra KSr-1, y por tanto las temperaturas de los puntos invariantes se consideran contrastados fiables y consistentes.

En este punto se debe señalar que en esta composición no se observó ningún efecto endotérmico asociado a la fusión total de esta composición durante el calentamiento, ni ningún efecto exotérmico asociado a la nucleación de la fase primaria $SrCl_2$, durante el enfriamiento. Este hecho parece sugerir que esta composición se localiza muy cercana al punto invariante de este subsistema, y que se están produciendo casi a la misma temperatura la formación de fase líquida asociada al punto invariante, eutéctico o peritéctico, y la fusión total de la composición. Esto sugiere que el punto invariante debe estar localizado en el entorno cercano de la composición KSr-4 y por tanto este resultado se alejaría de la mayoría de las propuestas existentes para este subsistema.

No obstante, la definición última de este subsistema binario, fundamentalmente naturaleza, temperatura y composición será realizada en el proceso de modelización termodinámica del sistema binario KCl-$SrCl_2$.

La figura 5.20 recoge una nueva versión del diagrama equilibrio de fases binario KCl-$SrCl_2$ establecido, en base a los resultados experimentales obtenidos. En él se ha incorporado la línea que define la transformación polimórfica m-KSr_2Cl_5 $\leftrightarrow$ o-KSr_2Cl_5 a 566 °C, la línea a 414 °C que indica la temperatura de formación de la fase K_2SrCl_4, bien a partir de la reacción $3KCl + KSr_2Cl_5 \leftrightarrow 2K_2SrCl_4$, o bien mediante la reacción $2KCl + SrCl_2 \leftrightarrow K_2SrCl_4$.

Se ha definido la compatibilidad en estado sólido del K_2SrCl_4 con KSr_2Cl_5 y KCl, en el rango de temperaturas comprendido entre 414 °C y la temperatura de primera formación de fase líquida de los correspondientes subsistemas binarios. Se ha verificado y definido la naturaleza, composición y temperatura de los puntos invariantes de los subsistemas binarios KCl-K_2SrCl_4 y K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5.

Finalmente, la naturaleza y composición del punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ se ha definido como peritéctica y se ha localizado la composición muy cercana a la composición

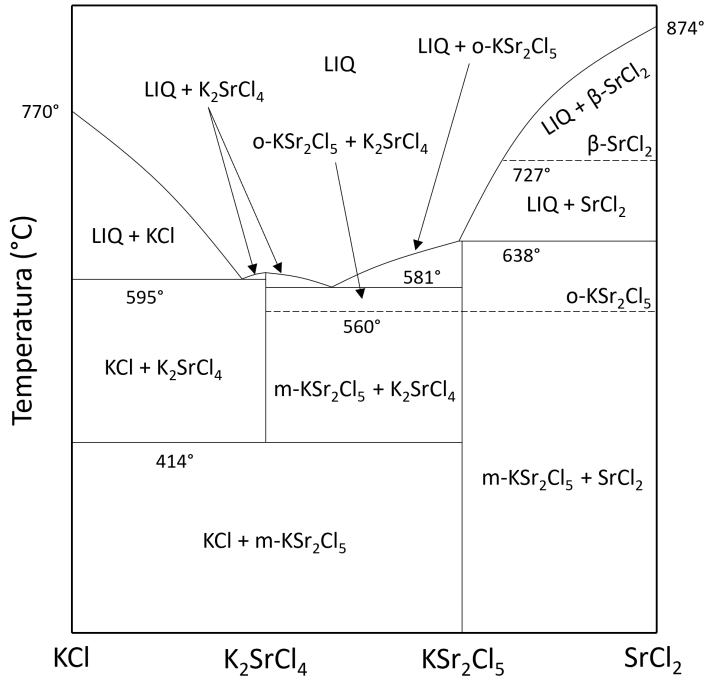


Figura 5.20: Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario KCl-$SrCl_2$

estequiométrica del compuesto KSr_2Cl_5, aunque la definición última de este punto, naturaleza y composición, puesto que la temperatura está contrastada, será establecida en el proceso de modelización termodinámica de este sistema binario.

El carácter y la temperatura de los puntos invariantes del sistema han quedado establecidos de la siguiente forma:

- Subsistema KCl-K_2SrCl_4 (70.9 %mol KCl - 29.1 %mol $SrCl_2$)
  - Reacción eutéctica a 595 ± 5 °C: $L_e \leftrightarrow KCl + K_2SrCl_4$
- Subsistema K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 (55.8 %mol KCl - 44.2 %mol $SrCl_2$)
  - Reacción eutéctica a 580 ± 5 °C: $L_e \leftrightarrow K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5$
- Subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$
  - Reacción a 639 ± 5 °C, en discusión su composición y el carácter eutéctico ($L_e \leftrightarrow KSr_2Cl_5 + SrCl_2$) o peritéctico ($L_p + SrCl_2 \leftrightarrow KSr_2Cl_5$)

5.2.1.6. Conclusiones de la evaluación experimental del sistema KCl-$SrCl_2$

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que los compuestos intermedios en el sistema KCl-$SrCl_2$ son K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5, y que este último presenta dos formas polimórficas monoclínica y ortorrómbica. Estos resultados no corroboran los resultados de Bukhalova [196], que proponía como compuesto intermedio al $K_2Sr_3Cl_8$ frente al KSr_2Cl_5.

Se confirmó la estabilidad de la fase KSr_2Cl_5 que presenta dos formas polimórficas, monoclínica estable desde temperatura ambiente hasta 566 °C y ortorrómbica estable a temperaturas superiores a 566 °C hasta su fusión. La fase ortorrómbica no puede ser retenida a temperatura ambiente por enfriamiento brusco, puesto que presenta una tendencia termodinámica muy elevada a transformar a la fase monoclínica. La compatibilidad de fases en estado sólido propuesta para este diagrama, en los tres subsistemas binarios, se recoge en la tabla 5.10.

Tabla 5.10: Compatibilidades de fases en estado sólido en el sistema KCl-$SrCl_2$

Temperatura (°C)	$SrCl_2$-KSr_2Cl_5	KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4	K_2SrCl_4-KCl
25	$SrCl_2$ + m-KSr_2Cl_5	KCl + m-KSr_2Cl_5	KCl + m-KSr_2Cl_5
390	$SrCl_2$ + m-KSr_2Cl_5	KCl + K_2SrCl_4	KCl + K_2SrCl_4
450	$SrCl_2$ + m-KSr_2Cl_5	K_2SrCl_4 + m-KSr_2Cl_5	KCl + K_2SrCl_4
560	$SrCl_2$ + o-KSr_2Cl_5	K_2SrCl_4 + o-KSr_2Cl_5	KCl + K_2SrCl_4
600	$SrCl_2$ + o-KSr_2Cl_5	-	-

Se ha revisado y establecido experimentalmente una nueva propuesta para el diagrama de equilibrio de fases KCl-$SrCl_2$, en base a los resultados experimentales obtenidos. En dicho sistema, se ha definido las temperaturas de la transformación polimórfica m-KSr_2Cl_5 $\leftrightarrow$ o-KSr_2Cl_5 a 566 °C, y la de formación del compuesto K_2SrCl_4, a 414 °C. Se ha verificado la naturaleza, composición y temperatura de los puntos invariantes de los subsistemas binarios KCl-K_2SrCl_4 y K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5. Respecto al punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, aunque la propuesta plantea un punto invariante peritéctico de composición cercana a la composición estequiométrica del KSr_2Cl_5 la naturaleza del mismo eutéctica o peritéctica y su composición serán establecidas en el proceso de modelización termodinámica del sistema KCl-$SrCl_2$.

5.2.2. Evaluación experimental de los sistemas ternarios que contienen $SrCl_2$

Tal como se ha indicado en la revisión bibliográfica, los sistemas ternarios que contienen cloruro de estroncio, NaCl-KCl-$SrCl_2$, LiCl-KCl-$SrCl_2$ y LiCl-NaCl-$SrCl_2$, presentan limitadas referencias bibliográficas. Así, en el caso de los sistemas que contienen cloruro de litio y cloruro de estroncio, LiCl-KCl-$SrCl_2$ y LiCl-NaCl-$SrCl_2$, solo existe una única referencia para cada uno de ellos, mientras que para el sistema restante, el NaCl-KCl-$SrCl_2$, existen dos referencias cuyos resultados difieren entre sí. Por otro lado, las temperaturas de los subsistemas binarios presentes en dichos diagramas no coinciden con los valores reportados por otros estudios más amplios y recientes recogidos en la revisión bibliográfica, y en general, no se consideran o trasladan a los sistemas ternarios las soluciones sólidas parciales o en muchos casos completas, que presentan los sistemas binarios, ni la problemática asociada a la formación o disociación del compuesto K_2SrCl_4 solo estable a temperaturas superiores a 414 °C de acuerdo a los resultados del presente trabajo.

Este hecho puso de manifiesto la necesidad de revisar experimentalmente aquellos aspectos esenciales de estos sistemas ternarios fundamentales para su modelización termodinámica y posteriormente la del sistema cuaternario, especialmente sus relaciones de compatibilidad en estado sólido, la estabilidad de los compuestos que lo conforman y la temperatura y el carácter de los puntos invariantes. Para abordar estas cuestiones se formularon las composiciones recogidas en la tabla 5.11.

Tabla 5.11: Composiciones estudiadas en los sistemas ternarios que contienen $SrCl_2$

Nombre	%mol LiCl	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$
LiNaSr-29	48.40	22.60	-	29.00
LiKSr-7	53.20	-	39.80	7.00
LiKSr-10	51.70	-	38.20	10.10
LiKSr-27	57.00	-	15.90	27.10
NaKSr-22	-	26.57	51.08	22.35
NaKSr-29	-	26.48	43.63	29.89
NaKSr-46	-	36.70	17.18	46.12
NaKSr-48	-	36.10	15.80	48.10

5.2.2.1. Evaluación experimental del sistema ternario LiCl-NaCl-$SrCl_2$

La búsqueda bibliográfica del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ mostró una única propuesta de Bukhalova [187], que corresponde con la figura 4.10 del capítulo anterior y donde hay que señalar que la representación del sistema ternario es del tipo $(LiCl)_2$-$(NaCl)_2$-$SrCl_2$.

Con carácter previo a la evaluación experimental de este sistema, es relevante indicar que el sistema binario NaCl-LiCl es de tipo azeotrópico (ver figura 4.1) y presenta en el subsolidus una amplia y cúpula de inmiscibilidad con el punto de consolución fijado entre el 35 y el 42 % mol de NaCl a una temperatura que varía notablemente según los autores, entre 271 °C y 320 °C. A temperaturas superiores al del punto de consolución y hasta la temperatura de formación de fase líquida la solución sólida es completa. Los sistemas binarios NaCl-$SrCl_2$ y LiCl-$SrCl_2$ son sistemas binarios simples de tipo eutéctico que no presentaron compuestos intermedios, ni soluciones sólidas relevantes.

En este sistema ternario no existen compuestos intermedios binarios ni ternarios y la singularidad más importante, ya mencionada, es la solución sólida completa del sistema binario LiCl-NaCl que determina su configuración. Por tanto, el sistema no puede considerarse un sistema ternario real, sino un sistema pseudobinario constituido por la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$ y el $SrCl_2$.

Bukhalova [187] en su propuesta plantea un supuesto punto invariante ternario, que no tiene existencia real. Este punto es en realidad el mínimo de temperatura de la línea eutéctica binaria que une la composición de los puntos invariantes eutécticos de los sistemas binarios LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$, y la temperatura mínima que considera como temperatura del punto *invariante* es en realidad la temperatura de primera formación de fase líquida para una única composición específica, con un valor también específico de la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$, y por tanto no generalizable al resto de composiciones. En definitiva, los equilibrios a alta temperatura en este sistema corresponden a los del sistema pseudobinario $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$ y las fases estables serán la fase líquida, el $SrCl_2$ y la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$. Esto implica que la secuencia de enfriamiento o calentamiento y la temperatura de primera formación de la fase líquida o de solidificación son específicas para cada composición.

La figura 5.21 muestra la configuración del diagrama a 227 °C, temperatura ligeramente inferior a la de formación de la solución sólida completa en el subsolidus. Se pueden observar las fases en equilibrio donde el sistema todavía mantiene una configuración de sistema ternario,

pero a temperaturas superiores al punto de consolución del subsolidus, e inferiores a la de formación de la fase líquida, las fases en equilibrio para cualquier composición del sistema serán siempre $SrCl_2$ y $(LiNa)Cl_{ss}$. Como ya se ha mencionado, la temperatura de formación de fase líquida, de cualquier composición, no tendrá lugar en un punto invariante, inexistente para este sistema, sino a lo largo de la línea eutéctica binaria que une los puntos invariantes de los sistemas binarios LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$.

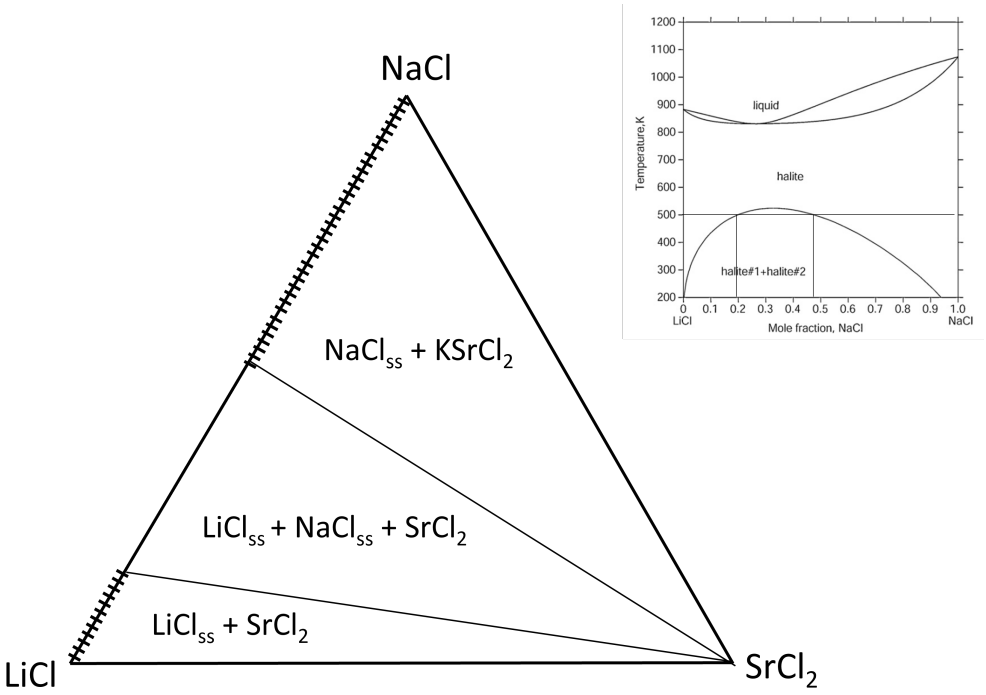


Figura 5.21: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ considerando las soluciones sólidas a 227 °C en el sistema LiCl-NaCl (500 K)

La representación de la superficie de liquidus de este diagrama según Bukhalova [187] no refleja fielmente al diagrama y, la línea a trazos representada desde el sistema binario LiCl-NaCl no tiene existencia real, ya que cualquier composición formulada en este sistema, tanto si se localiza en el campo primario de la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$ como en el campo primario de $SrCl_2$ a alta temperatura fundirá (durante el calentamiento) o solidificará (durante el enfriamiento) sobre la línea eutéctica binaria que une los puntos invariantes de los sistemas binarios LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$ donde la fase líquida coexiste en equilibrio con $(LiNa)Cl_{ss}$ y $SrCl_2$. El supuesto punto invariante eutéctico representado en el diagrama de Bukhalova [187] corresponderá a la temperatura más baja de la mencionada línea eutéctica binaria, pero en ningún caso representa un punto invariante en el sistema.

Así, solamente las composiciones situadas en el campo primario de cristalización del cloruro

de estroncio seguirán una evolución térmica usual en un sistema ternario, al no presentar el $SrCl_2$ soluciones sólidas y ser constante su composición. Durante un proceso de enfriamiento de una composición fundida, es decir que contenga 100 % de fase líquida, se proyectará desde el vértice del $SrCl_2$, hacia la línea eutéctica que une los sistemas LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$ y sobre esa línea tendrá lugar su solidificación. Así, durante el enfriamiento de una composición fundida situada en dicho campo primario, la secuencia de evolución de fases será Líquido $\leftrightarrow$ Líquido + $SrCl_2$ $\leftrightarrow$ Líquido + $SrCl_2$ + $(LiNa)Cl_{ss}$ $\leftrightarrow$ $SrCl_2$ + $(LiNa)Cl_{ss}$ o finalmente $SrCl_2$ + $LiCl_{ss}$ + $NaCl_{ss}$ si no se retiene la solución sólida. La evolución inversa será la que tenga lugar durante el calentamiento de esa misma composición.

En el caso de composiciones localizadas en el campo primario de la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$, la secuencia de evolución de fases no es generalizable y esta secuencia es una función de la composición y la temperatura, determinada por las correspondientes líneas de conexión (*tie-lines*) que unen la composición analizada con la solución sólida, cuyo valor varía con la temperatura y el $SrCl_2$. El análisis más correcto de este proceso se realiza a través del establecimiento experimental y termodinámico de secciones isotermales sucesivas muy similar al utilizado para el estudio de aleaciones de metales.

Composición LiNaSr-29

La evaluación experimental de este sistema, dadas sus características, solo contempló el estudio mediante análisis térmico diferencial y difracción de rayos-x de una única composición formulada lo más próxima posible al mínimo de temperatura de la línea que une los puntos invariantes de los sistemas binarios LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$, según Bukhalova [187]. La composición seleccionada, recogida en la tabla 5.11, se localiza casi superpuesta sobre el supuesto punto invariante propuesto por Bukhalova [187] en su diagrama, dentro del campo primario de cristalización de $SrCl_2$ según se muestra en la figura 5.22.

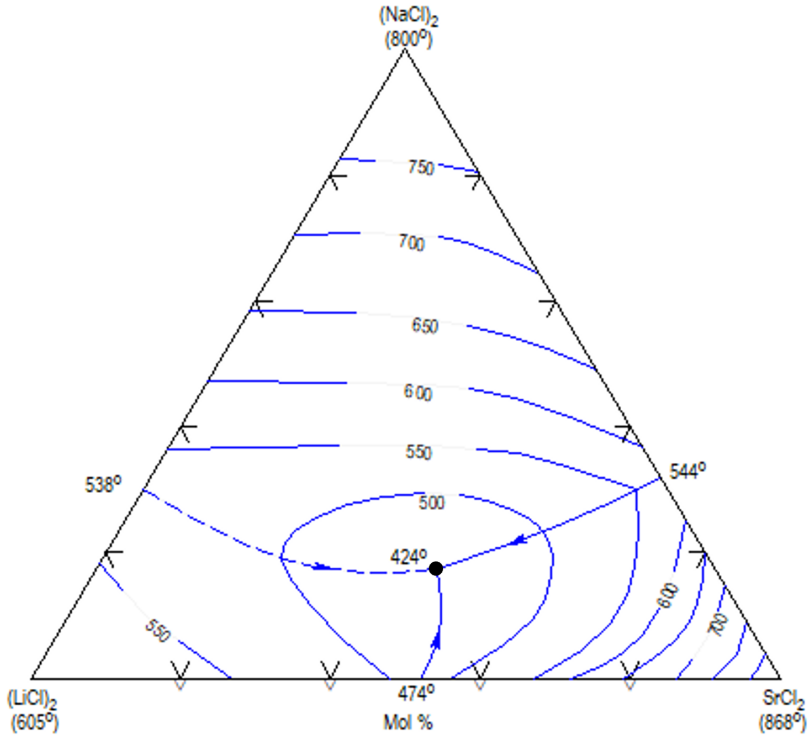


Figura 5.22: Composición evaluada en el sistema $(LiCl)_2$-$(NaCl)_2$-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova [187]

El análisis mediante ATD-TG de la composición estudiada mediante dos ciclos de calentamiento enfriamiento se muestran en las figuras 5.23 y 5.24. En el primer calentamiento (figura 5.23) se observan una serie de picos endotérmicos hasta los 250 °C, asociados a la deshidratación de los cloruros de estroncio y de litio que alcanza un valor en el entorno del 15 % en peso del total de la muestra. A temperatura superiores se detectan dos picos endotérmicos solapados a 463 °C y 467 °C, que corresponden con la temperatura de primera formación de fase líquida y la fusión total de la muestra respectivamente. El enfriamiento de esta composición permitió observar un fuerte pico exotérmico a 431 °C donde se solapaba el efecto de la cristalización de la fase primaria y la solidificación de la composición.

En el segundo ciclo (figura 5.24), las temperaturas fueron similares; un leve efecto endotérmico a 439°C y un fuerte efecto endotérmico a 456°C durante el calentamiento y los efectos

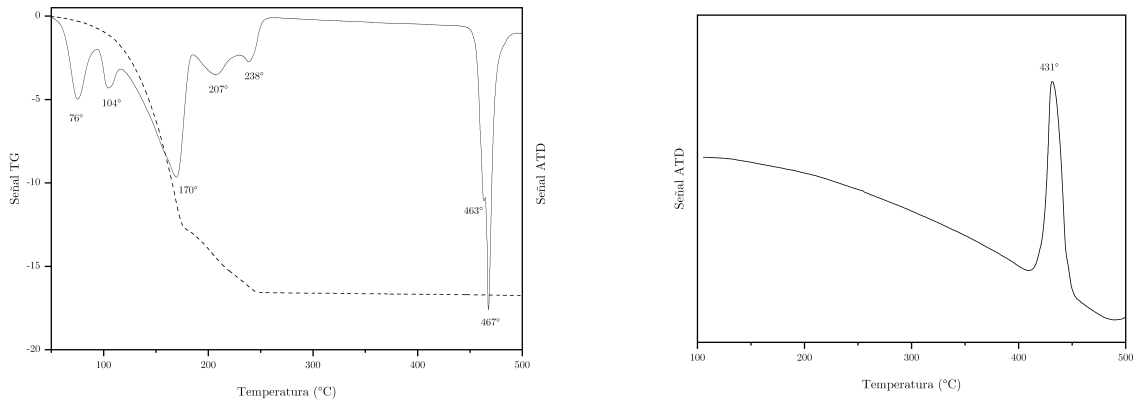


Figura 5.23: Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiNaSr-29: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

exotérmicos asociados a 450 °C y 438 °C para el enfriamiento. El solapamiento de estos picos confirma que el mínimo de temperatura de la línea eutéctica que une los puntos invariantes de los sistemas binarios LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$ está muy cercano a la temperatura de fusión completa de la composición evaluada y difieren entre 15 y 30 °C respecto al valor reportado por Bukhalova [187]en su trabajo (424 °C). No obstante, debe tenerse en cuenta que las temperaturas consideradas por este autor para los puntos invariantes de los sistemas binarios LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$ son al menos 20 °C inferiores al de los valores más recientemente reportados en la literatura.

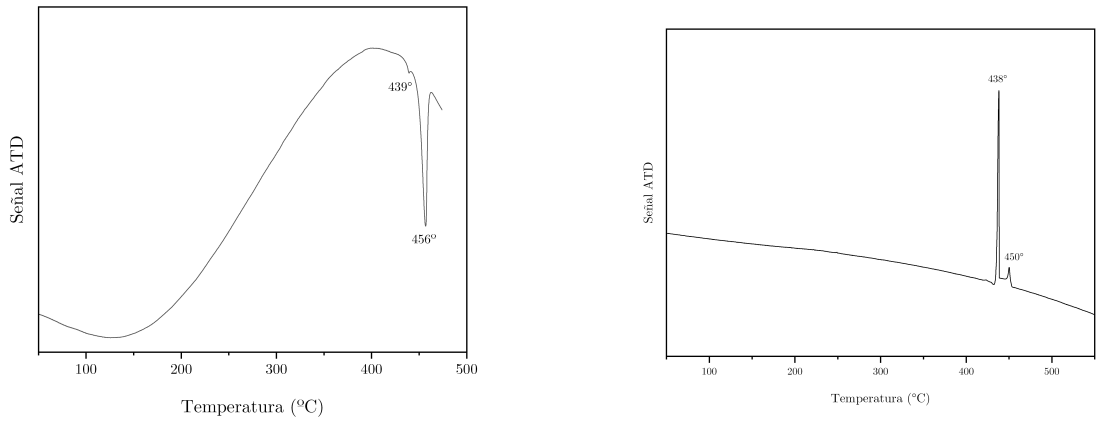


Figura 5.24: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaSr-29: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

El estudio mediante DRX de la muestra fundida, enfriada bruscamente y mantenida durante 72 horas al aire para su completa hidratación, mostrado en la figura 5.25, permitió detectar cloruro

sódico, en donde se incorporaba el cloruro de litio formando la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$, ya que no se detectaron difracciones correspondientes al cloruro de litio. Se observaron las difracciones características de los hidratos del cloruro de estroncio $SrCl_2 \cdot xH_2O$ en proporción notable, lo que está de acuerdo con las fases en equilibrio, $(LiNa)Cl_{ss}$ y $SrCl_2$, las que corresponden a esta composición.

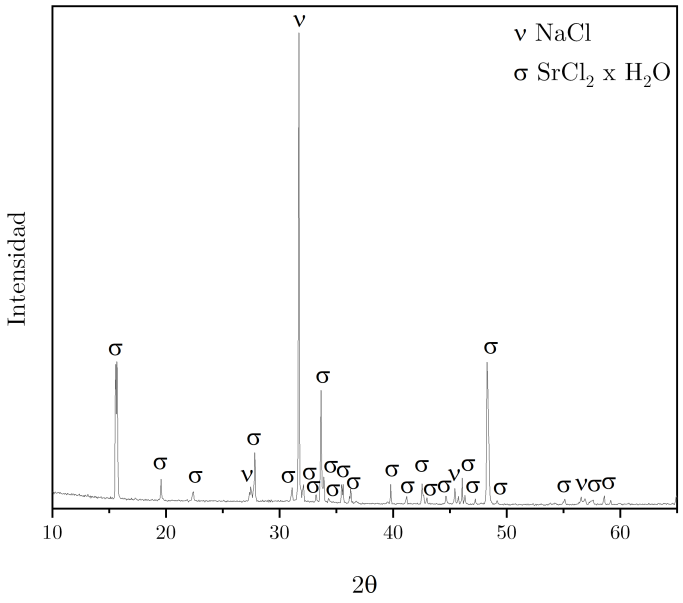


Figura 5.25: Difractograma de la muestra LiNaSr-29

Esta misma muestra, dejada al aire a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo extremadamente largo (1 mes) y cuyo difractograma se recoge en la figura 5.26, permitió confirmar las difracciones características y bien cristalizadas de cloruro de sodio, ligeramente desplazadas, que incorporaba al cloruro de litio, y de cloruro de estroncio en su forma hidratada $SrCl_2 \cdot xH_2O$.

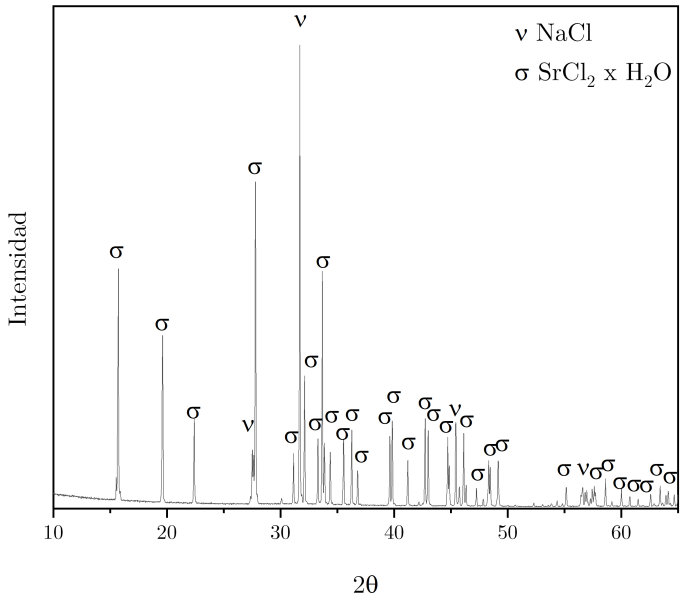


Figura 5.26: Difractograma de la muestra LiNaSr-29 tras un mes al aire

La muestra a causa de los procesos de hidratación del cloruro de litio y del cloruro de estroncio era una pasta compacta que no permitía diferenciar las fases presentes. Para la visualización de su macroestructura se disolvió en etanol y se dejó evaporar el alcohol para desagregarla y poder observar la morfología de los cristales.

En la figura 5.27 se pueden distinguir, no sin dificultad, cristales de forma relativamente cúbica que corresponden a la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$ y aglomeración de cristales de cloruro de estroncio. En la figura 5.28 se observan muy claramente los cristales de morfología acicular correspondientes a las fases hidratadas del cloruro de estroncio.

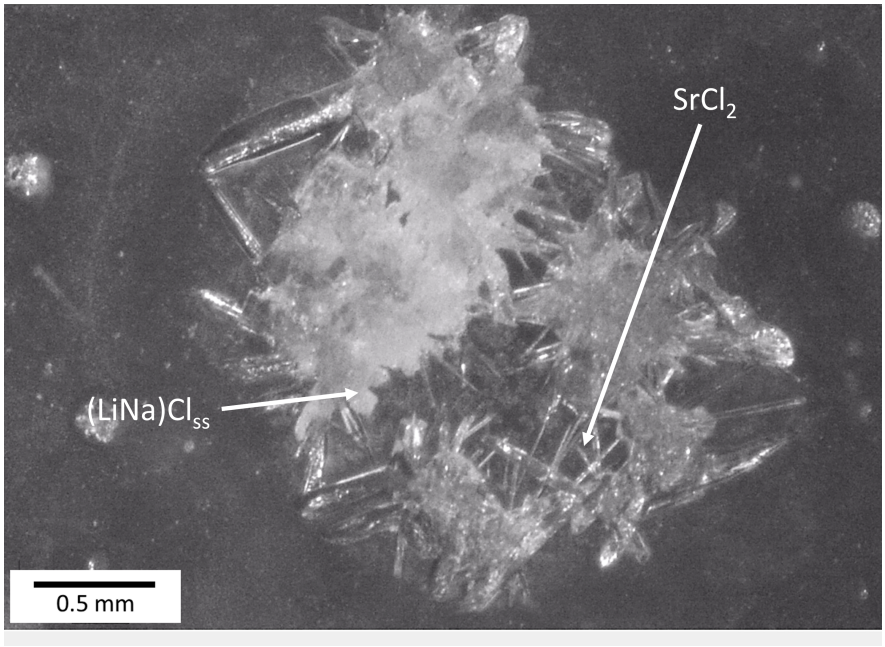


Figura 5.27: Macroestructura de la composición LiNaSr-29 homogeneizada por fusión e hidratada en aire durante un mes

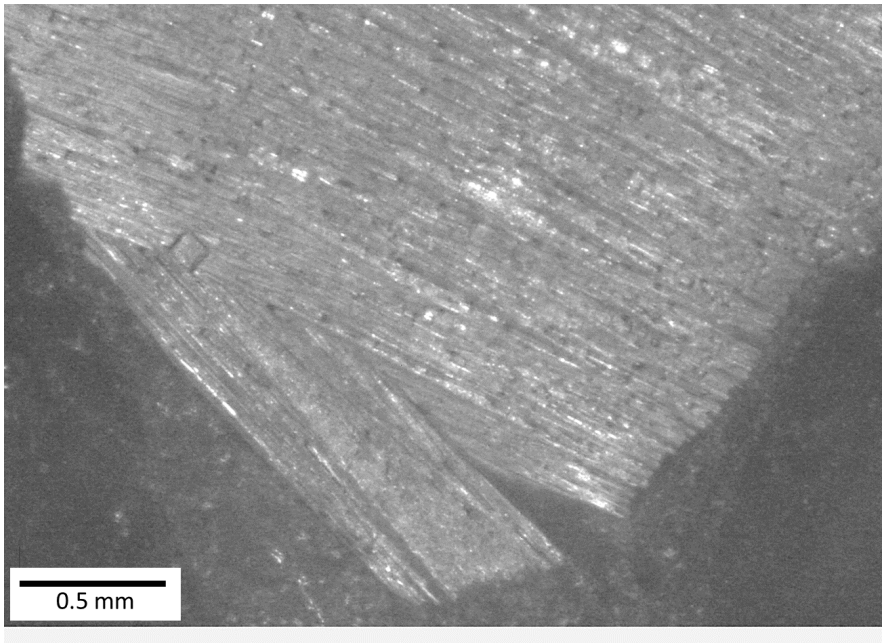


Figura 5.28: Macroestructura a mayor magnificación de la composición LiNaSr-29, homogeneizada por fusión e hidratada en aire durante un mes

Conclusiones de la evaluación experimental del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$

La evaluación experimental de este sistema permite concluir que la propuesta de Bukhalova [187], la única encontrada en la bibliografía, debe ser revisada tanto en lo que se refiere a la definición de la superficie de liquidus del sistema y corregida en lo que respecta a su propuesta de punto invariante eutéctico, que no tiene existencia real en el sistema. La temperatura mínima del sistema deberá ser también reevaluada en función de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Finalmente indicar que el sistema ternario NaCl-LiCl-$SrCl_2$ es en realidad un sistema pseudo-binario (LiNa)Cl_{ss}-$SrCl_2$ y las composiciones ternarias de este sistema fundirán o solidificarán sobre la línea eutéctica binaria que une los puntos invariantes eutécticos de los sistemas binarios eutécticos LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$.

5.2.2.2. Evaluación experimental del sistema ternario LiCl-KCl-$SrCl_2$

La única referencia bibliográfica de este sistema también corresponde a Bukhalova [187], y en ella se incluyen sus propuestas para el sistema binario KCl-$SrCl_2$, que deberán ser revisadas en función de los resultados obtenidos en esta investigación. Respecto al sistema LiCl-KCl se toma en consideración la propuesta más aceptada, la de Basin [205], donde la solución sólida entre ambos compuestos, LiCl en KCl y KCl en LiCl, alcanza valores máximos del 5 %. Para el sistema LiCl-$SrCl_2$ se tiene en cuenta la propuesta de Sandonnini [208] donde el punto invariante de este sistema se localiza en el 35 %mol de $SrCl_2$.

Las compatibilidades en estado sólido de este sistema a la temperatura de 320 °C sin considerar las soluciones sólidas en el sistema LiCl-KCl se muestra en la figura 5.29, mientras que en la figura 5.30 se indican las compatibilidades en estado sólido considerando las soluciones sólidas a la misma temperatura. Es importante remarcar que en ambos casos se ha considerado que el compuesto K_2SrCl_4 no es estable a temperaturas inferiores a 414 °C.

Como se ve puede apreciar en dichas figuras, a 320 °C el sistema solo presentará los dos subsistemas ternarios $SrCl_2$-$LiCl_{ss}$-KSr_2Cl_5 y $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5 y por tanto únicamente dos puntos invariantes. Este hecho conduce a que el diagrama propuesto por Bukhalova [187] no sea correcto, puesto que no puede haber un punto invariante eutéctico a 328 °C donde coexistan en equilibrio K_2SrCl_4-KCl-LiCl ya que a esa temperatura el compuesto K_2SrCl_4 no es estable. El mismo argumento puede utilizarse para el punto invariante peritéctico propuesto a 340 °C, donde según Bukhalova [187] coexisten LiCl-K_2SrCl_4-$K_2Sr_3Cl_8$. Por otro lado, el

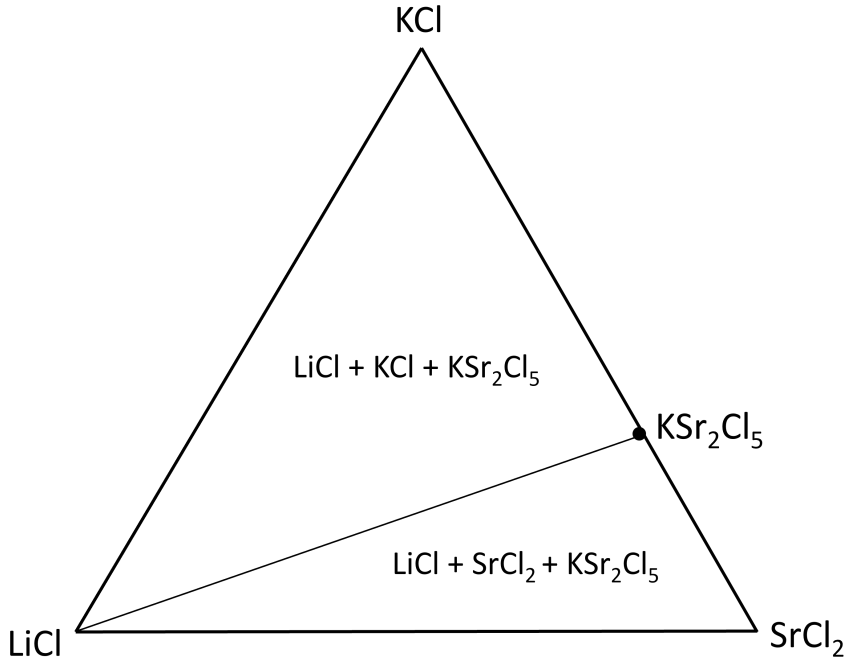


Figura 5.29: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ sin considerar las soluciones sólidas a 320 °C

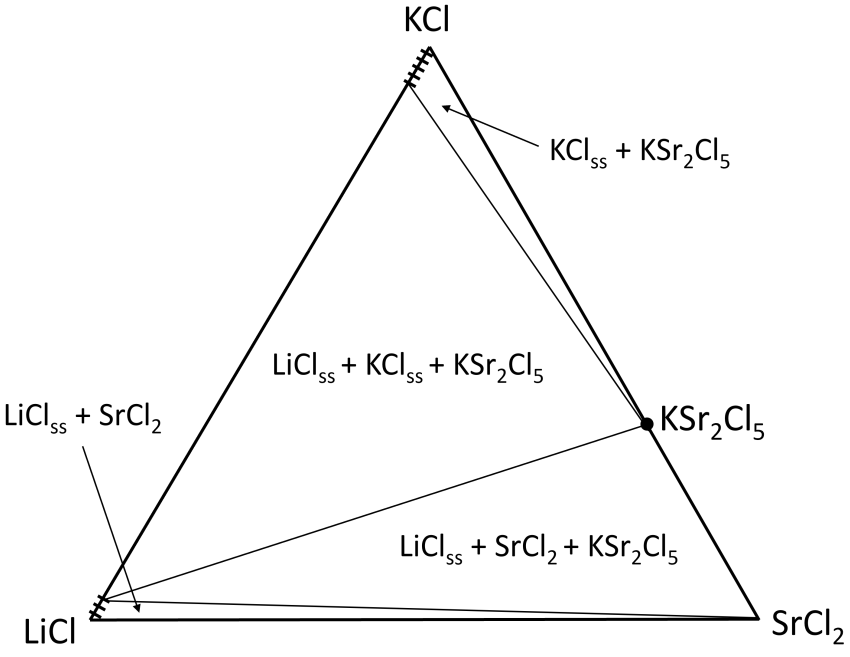


Figura 5.30: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ considerando las soluciones sólidas a 320 °C

sistema deberá presentar un punto singular correspondiente a la formación/disociación del compuesto K_2SrCl_4, que tampoco es considerado en la propuesta de Bukhalova [187]. Volver a reseñar que este autor considera el compuesto $K_2Sr_3Cl_8$ en vez del KSr_2Cl_5 en sus estudios.

En la figura 5.31 se han representado las composiciones evaluadas experimentalmente sobre el diagrama propuesto por Bukhalova [187], cuyas composiciones se recogen en la tabla 5.12, que fueron recalculadas para adecuarlas a la representación que utiliza este autor en sus estudios, $(KCl)_2$-$(LiCl)_2$-$SrCl_2$.

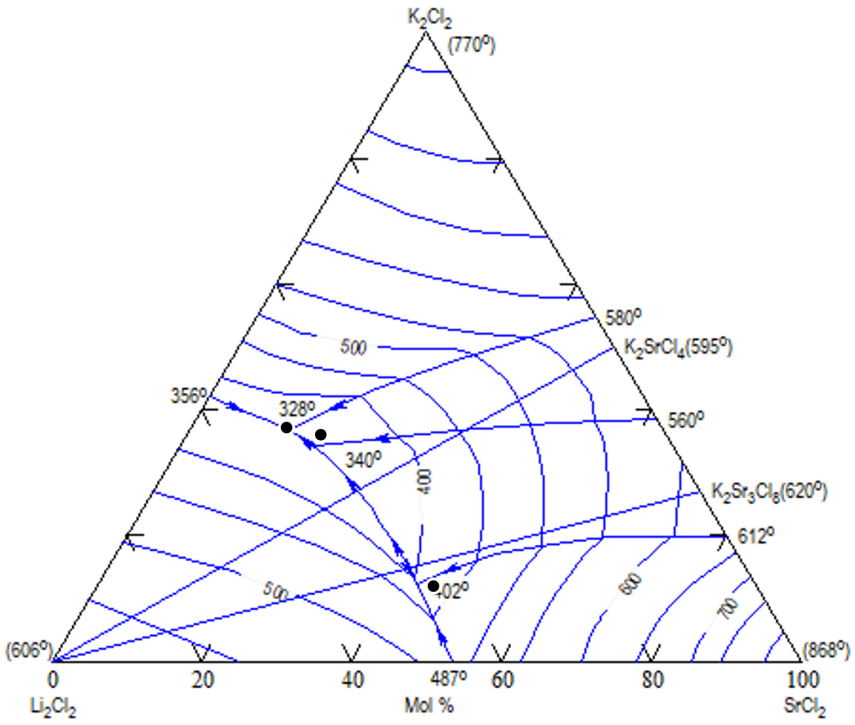


Figura 5.31: Composiciones evaluadas en el sistema $(LiCl)_2$-$(KCl)_2$-$SrCl_2$ propuesto por Bukhalova [187]

Composición LiKSr-27

El análisis mediante ATD de la composición LiKSr-27, localizada en el campo primario de cristalización del cloruro de estroncio, se realizó mediante un doble ciclo de calentamiento y

Tabla 5.12: Composiciones estudiadas en el sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$

Nombre	%mol LiCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$
LiKSr-7	53.20	39.80	7.00
LiKSr-10	51.70	38.20	10.10
LiKSr-27	57.00	15.90	27.10

enfriamiento, mostrados en las figuras 5.32 y 5.33.

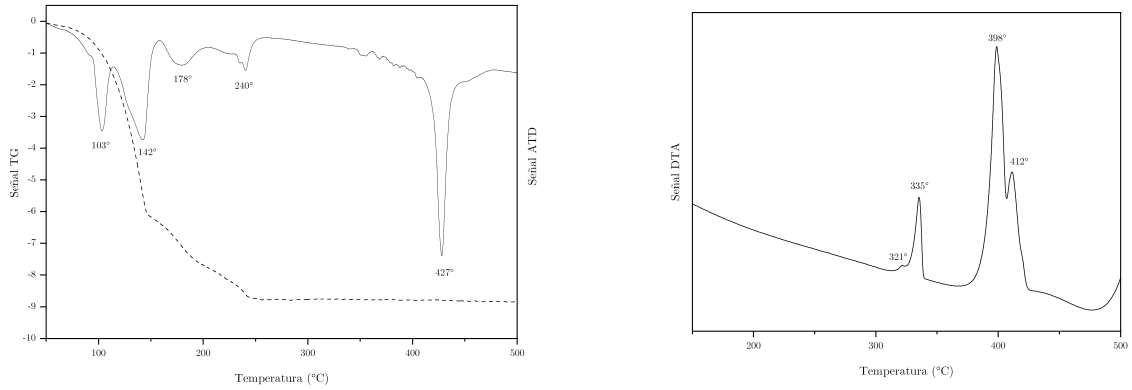


Figura 5.32: Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-27: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

El primer calentamiento reveló, después de los procesos de deshidratación de la muestra, unas muy débiles señales, no bien definidas, en el entorno de 350 °C asociadas a la formación de la fase líquida del subsistema ternario $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5, cuyo punto invariante de carácter eutéctico es el de menor temperatura del sistema ternario, temperatura a la que el compuesto K_2SrCl_4 no es estable. Se detectó a la temperatura de 427 °C un fuerte pico endotérmico, que mostraba un leve solapamiento asociado a un segundo efecto endotérmico a una temperatura ligeramente mayor. Estos efectos se atribuyen a la formación de fase líquida asociada a la reacción, previsiblemente peritéctica, del sistema $SrCl_2$-$LiCl_{ss}$-KSr_2Cl_5 y la fusión de la muestra.

Durante el enfriamiento fueron observables de forma nítida efectos exotérmicos a 412 °C, 398 °C, 335 °C con débil solapamiento a 321 °C, que se atribuyeron, de acuerdo con las deducciones previamente indicadas, a la nucleación de la fase primaria $SrCl_2$ y las reacciones correspondientes a los puntos invariantes de los subsistemas ternarios $SrCl_2$-$LiCl_{ss}$-KSr_2Cl_5 y $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5 respectivamente.

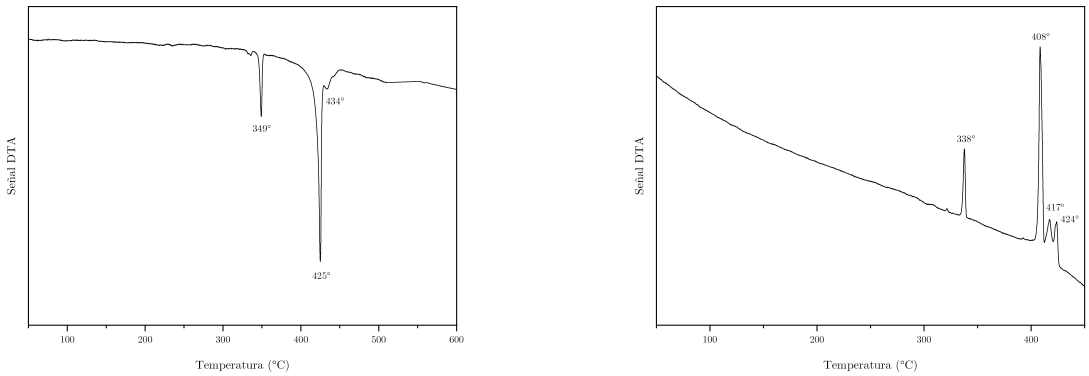


Figura 5.33: Análisis mediante ATD de la muestra LiKSr-27: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

El segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento repitió muy claramente este comportamiento con dos importantes efectos endotérmicos durante el calentamiento a 349 °C y 425 °C, asociados a los puntos invariantes de los subsistemas ternarios mencionados anteriormente, y la fusión de la composición a 434 °C.

El enfriamiento añadió un nuevo efecto exotérmico a 424 °C, que se añadía a los detectados a 417 °C, 408 °C y 338 °C. Estos tres últimos, similares a los del primer enfriamiento, se asocian igualmente a la nucleación de la fase primaria $SrCl_2$ y los correspondientes puntos invariantes de los subsistemas ternarios. El nuevo efecto exotérmico se atribuye a la disociación del compuesto K_2SrCl_4 y la formación de KCl y KSr_2Cl_5 durante su reacción de disociación.

El análisis por DRX de esta muestra homogeneizada por fusión e hidratada en aire durante un mes se muestra en la figura 5.34, donde se puede observar la presencia mayoritaria de la fase primaria de dicha composición, $SrCl_2$ en su forma hidratada. También se detectan débiles señales pertenecientes al LiCl y KSr_2Cl_5, las fases compatibles del subsistema ternario al que pertenece esta composición. No se detectaron señales asociadas a la fase K_2SrCl_4, ya que las fases compatibles de esta composición son $SrCl_2$, $LiCl_{ss}$ y KSr_2Cl_5.

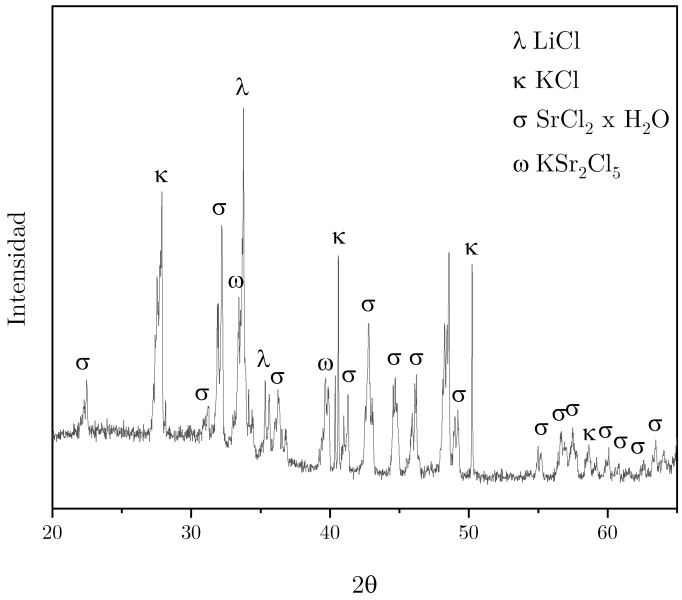


Figura 5.34: Difractograma de la muestra LiKSr-27

Composición LiKSr-10

El análisis mediante ATD-TG de la composición LiKSr-10 localizada en la propuesta de Bukhalova [187] junto al supuesto punto invariante del subsistema ternario KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(LiK)Cl_{ss}$ a 340 °C se muestra en la figura 5.35 para el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento y 5.36 para el segundo. Reseñar nuevamente que a 340 °C el compuesto K_2SrCl_4 no es estable y por tanto este sistema no tiene existencia real y esta composición se sitúa en realidad sobre el subsistema ternario $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5 y muy probablemente en el campo primario del KCl.

En el primer ciclo se observan a bajas temperaturas y de forma muy acusada los procesos de deshidratación de los compuestos de partida y un potente y único pico endotérmico a 358 °C correspondiente al punto invariante del subsistema ternario previamente indicado. Este comportamiento indica claramente la temperatura del punto invariante del subsistema ternario al que pertenece esta composición, $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5, y la posterior fusión completa de la misma a temperaturas ligeramente superiores. El enfriamiento confirma esta deducción ya que se detecta un único y potente pico exotérmico a 320 °C, desplazado en temperatura por los fenómenos de subenfriamiento, correspondiente a la formación de las fases cristalinas a través

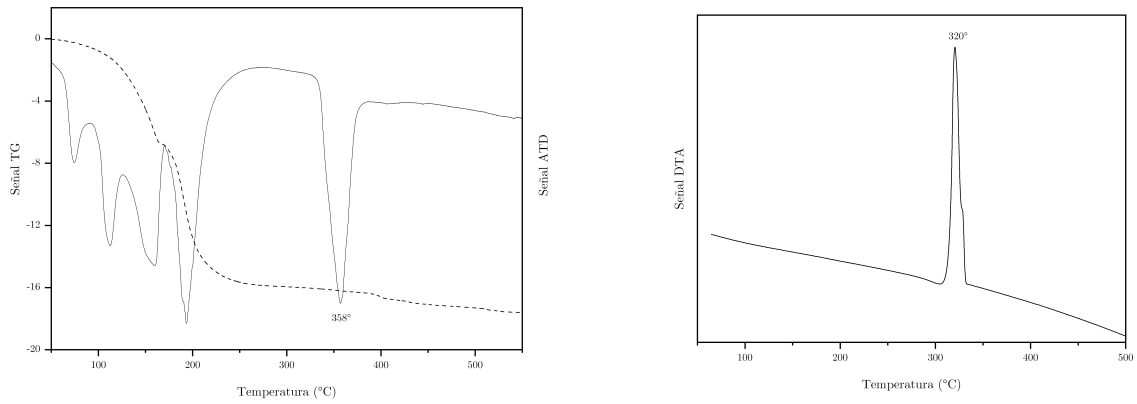


Figura 5.35: Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-10: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

de la reacción asociada al punto invariante del subsistema ternario $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5. Se puede observar un ligero hombro en esta señal que correspondería con la nucleación de la fase primaria posiblemente KCl desde el fundido. La diferencia de temperaturas detectada entre el calentamiento y enfriamiento se atribuye a fenómenos usuales de subenfriamiento en este tipo de ensayos.

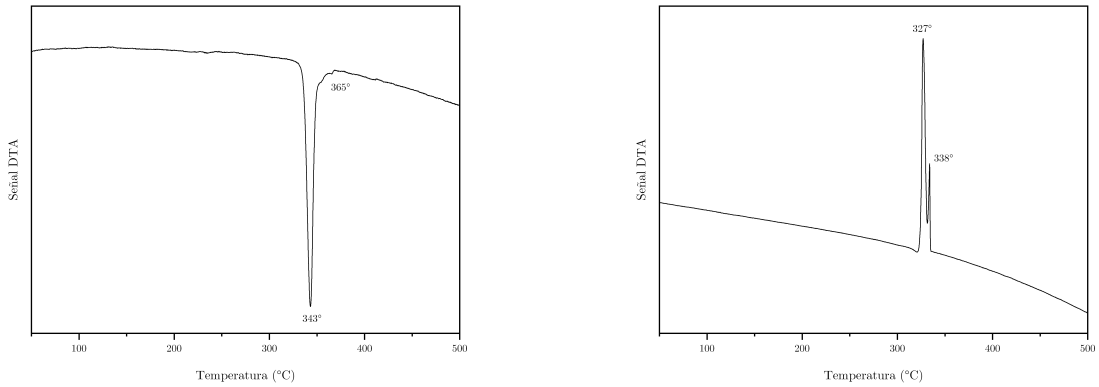


Figura 5.36: Análisis mediante ATD de la muestra LiKSr-10: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Durante el segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento, mostrado en la figura 5.36, se pudieron distinguir más claramente los efectos observados durante el primer calentamiento. Se observa el potente pico endotérmico a 343 °C y en este caso se intuye más que se aprecia el segundo efecto endotérmico a 364 °C, lo que viene a confirmar que el ATD de esta composición reporta claramente la temperatura de primera formación de fase líquida asociada a la reacción del

punto invariante del sistema $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5 y la fusión total de la composición. En el enfriamiento se pueden observar nítidamente ambos efectos muy solapados; primero, la nucleación de la fase primaria a 337 °C y el efecto exotérmico asociado a la reacción eutéctica a 327 °C. Las diferencias en las temperaturas observadas durante el calentamiento y enfriamiento se atribuyen a fenómenos de subenfriamiento.

El estudio mediante difracción de rayos X de esta muestra homogeneizada por fusión e hidratada en aire durante 1 mes se muestra en la figura 5.37. En ella se puede observar la presencia mayoritaria como fase primaria del cloruro potásico. No se detectaron difracciones asociadas al cloruro de litio, indicando que este compuesto se localizaba en solución sólida en el cloruro potásico. El difractograma tampoco detectó ninguna difracción correspondiente al KSr_2Cl_5 y sin embargo fueron evidentes las señales asociadas al cloruro de estroncio hidratado. Esta presencia solo puede justificarse por los procesos de hidratación/descomposición que tuvieron lugar en el KSr_2Cl_5 durante el mes que estuvo expuesta la muestra al aire. La descomposición de este compuesto genera cloruro de estroncio y cloruro de potasio de acuerdo a la reacción $KSr_2Cl_5 \leftrightarrow KCl+2SrCl_2$, lo que justifica la presencia mayoritaria de KCl y la fase hidratada del $SrCl_2$ en el difractograma.

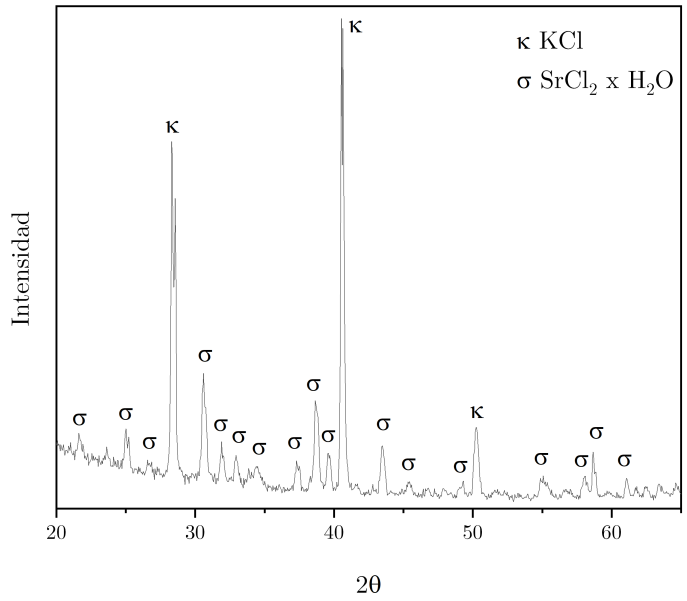


Figura 5.37: Difractograma de la muestra LiKSr-10

Composición LiKSr-7

El análisis del comportamiento de esta composición mediante ATD-TG es totalmente similar a la anterior, puesto que su localización es muy cercana y claramente situada en el campo de primario de cristalización del KCl. Esta muestra, a diferencia de las anteriores, no fue expuesta al aire. Las figuras 5.38 y 5.39 muestran su respuesta después de un doble ciclo de calentamiento-enfriamiento. Los resultados obtenidos replican casi exactamente el comportamiento de la muestra anterior.

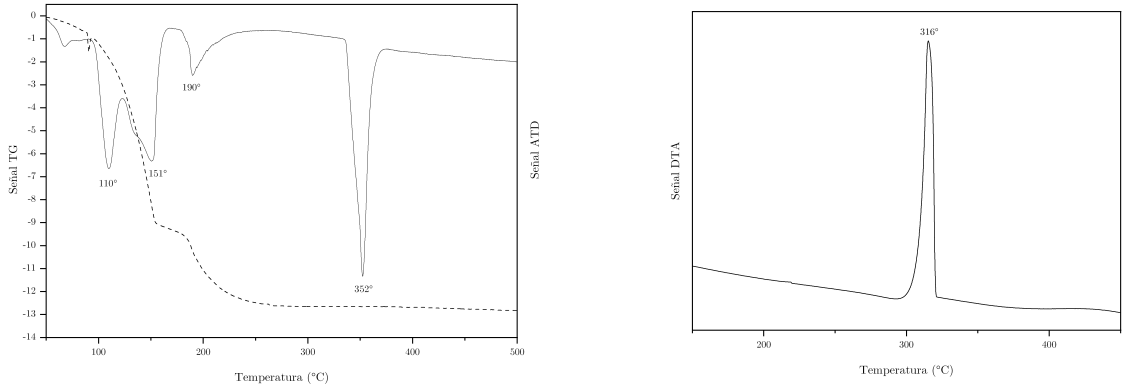


Figura 5.38: Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-7: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

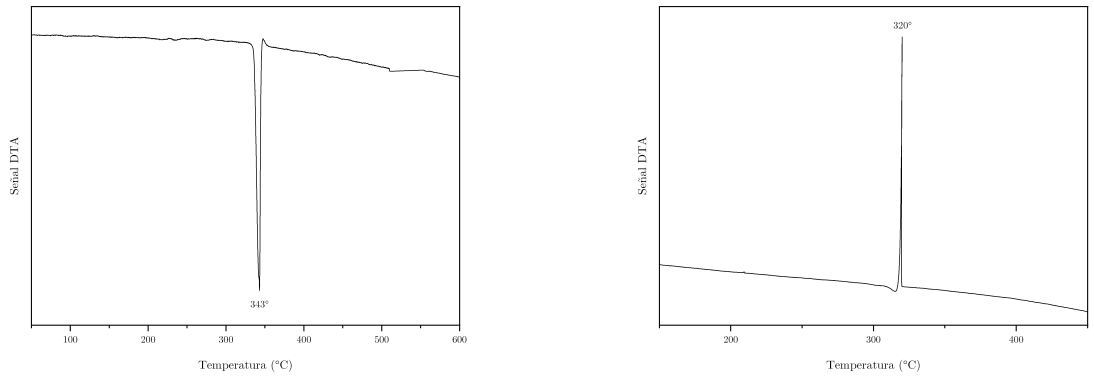


Figura 5.39: Análisis mediante ATD-TG de la muestra LiKSr-7: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

En el primer calentamiento se presenta una fuerte señal endotérmica a 350 °C y el correspondiente efecto exotérmico durante el enfriamiento a 315 °C, no detectándose efectos de solapamiento sobre ambos picos endotérmicos. Durante el segundo ciclo el comportamiento se repitieron los efectos a las temperaturas 345 °C y 320 °C.

El hecho más destacable del análisis de esta composición, que a diferencia de las composiciones anteriores no fue expuesta al aire durante un mes, se detectó en el estudio por DRX recogido su difractograma en la figura 5.40 y en él se pudo detectar la presencia de cloruro potásico, cloruro de estroncio y unas señales de baja intensidad correspondientes a cloruro de litio. La presencia mayoritaria de cloruro potásico y la presencia minoritaria de cloruro de litio indicaba que el porcentaje de KCl presente en esta composición y la limitada solución sólida del LiCl en KCl (5 %) no era suficiente para incorporar a todo el cloruro de litio en solución sólida en el cloruro potásico.

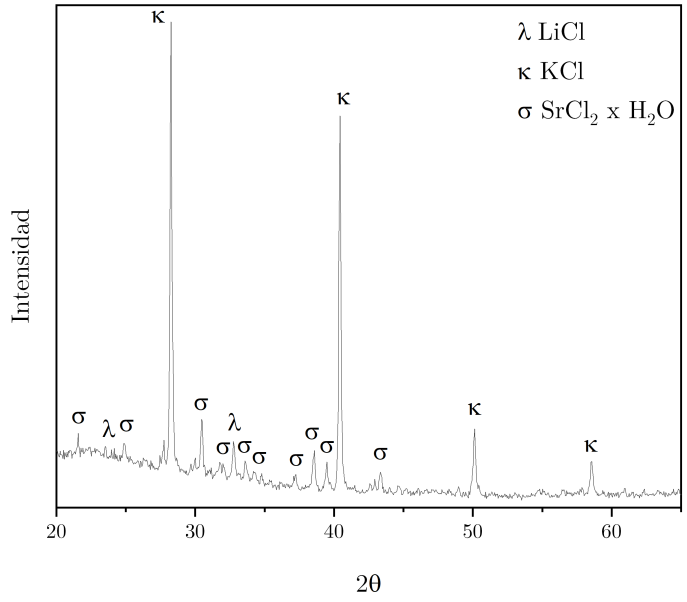


Figura 5.40: Difractograma de la muestra LiKSr-7

La presencia de cloruro de estroncio en su forma hidratada venía a corroborar el proceso de hidratación-descomposición del KSr_2Cl_5, fase que no fue detectada en el difractograma. Los resultados de esta composición, aunque estaban de acuerdo con la propuesta de Bukhalova [187] para la temperatura de los puntos invariantes, no mostraba una buena concordancia con las fases cristalinas esperables de acuerdo con la superficie de liquidus propuesta para este sistema en la zona del supuesto, en realidad inexistente, punto invariante KCl-LiCl-K_2SrCl_4

Conclusiones de la evaluación experimental del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$

La evaluación experimental de este sistema permite concluir que la propuesta de Bukhalova [187], la única encontrada en la bibliografía, debe ser revisada en profundidad en lo que

se refiere a la definición de la superficie de liquidus del sistema, los campos primarios de cristalización y los puntos invariantes del sistema. Se debe tener en cuenta la solución sólida parcial entre el LiCl y el KCl, reflejar la descomposición o disociación de la fase K_2SrCl_4 a temperaturas inferiores a 414 °C y considerar que, si la temperatura de un punto invariante es inferior a la mencionada, este punto invariante no puede contemplar la presencia de este compuesto. El sistema solo se puede subdividir en dos subsistemas y deberá incluir un punto de formación/disociación de la fase K_2SrCl_4 a la temperatura de 414 °C. Los resultados obtenidos en esta evaluación serán incorporados al proceso de modelización termodinámica de este sistema que conducirá a la definición de una nueva propuesta para el mismo.

5.2.2.3. Evaluación experimental del sistema ternario NaCl-KCl-$SrCl_2$

La búsqueda bibliográfica del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ mostró dos propuestas para este diagrama [240, 251], mostradas en la revisión bibliográfica en las figuras 4.11 y 4.12. Previo a la evaluación experimental es relevante indicar que el sistema binario NaCl-KCl es de tipo azeotrópico (figura 4.4), presenta en el subsolidus una amplia cúpula de inmiscibilidad hasta 503 °C y una zona de completa solubilidad en estado sólido hasta la formación de fase líquida (figura 4.5), cuya definición está totalmente contrastada y se considera fiable a efectos de esta investigación. Respecto al sistema binario KCl-$SrCl_2$, el estudio experimental realizado corroboró la existencia de los compuestos intermedios, KSr_2Cl_5 y K_2SrCl_4, este último solo estable a temperaturas superiores a 414 °C y la ausencia de soluciones sólidas en ambos compuestos y en el $SrCl_2$. Finalmente, el diagrama binario NaCl-$SrCl_2$ presenta un único punto invariante eutéctico y no están reportadas soluciones sólidas entre sus componentes.

Respecto al propio sistema ternario, las propuestas de la bibliografía presentan algunas incoherencias; en la propuesta de Scholich [240], la línea eutéctica binaria que parte del sistema KCl-$SrCl_2$ se inicia desde el punto que corresponde al compuesto KSr_2Cl_5 lo que no es correcto, ya que si el punto invariante binario es eutéctico, debe partir en un punto de la línea que une KSr_2Cl_5-KCl, y si es peritéctico partiría de un punto de la línea que une KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4. Además, el punto invariante ternario correspondiente al subsistema $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-NaCl, más correctamente expresado como $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$, lo refleja como peritéctico y si es así, nunca puede estar localizado dentro de este subsistema, sino fuera.

La temperatura que indica para este punto invariante, $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$ a 523 °C, es errónea o una errata, ya que es la misma temperatura que indica para la intersección de la

línea eutéctica con la línea de compatibilidad que une al KSr_2Cl_5 con el NaCl. La temperatura del punto invariante debe ser superior a 523 °C, si el error está en la temperatura propuesta para el invariante. Si el error está en la temperatura señalada en el punto de intersección de la línea eutéctica binaria con la línea de compatibilidad, deberá ser superior a 523 °C si el punto invariante es un eutéctico, o inferior a 523 °C, si el punto invariante es un peritéctico.

El punto invariante eutéctico ternario del subsistema KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$NaCl_{ss}$ está correctamente localizado y lo establece en 504 °C. Finalmente, representa correctamente la solución sólida completa entre el KCl y NaCl.

En el caso de Prokhorov [251], la propuesta de este autor representa tres eutécticos en el sistema KCl-$SrCl_2$ y aunque representa correctamente las líneas eutécticas binarias que nacen de dicho sistema, su propuesta de tres puntos invariantes eutécticos en el sistema no es correcto, pese a estar bien representados, porque el sistema solo puede contener dos puntos invariantes debido a la solución sólida completa entre el NaCl y el KCl. Así, no representa correctamente la solución sólida y dibuja, a trazos, una línea que no tiene existencia real, que nace del sistema binario KCl-NaCl, lo que conduce a que tampoco este adecuadamente reflejada en el diagrama el área que indica la estabilidad de la solución sólida completa entre el NaCl y el KCl. Establece en su estudio las temperaturas de 504 °C y 496 °C para los dos puntos invariantes que sí están de acuerdo con los datos bibliográficos y fija en 514 °C el otro punto invariante que no tiene existencia real en el sistema.

Reseñar que ninguna de las propuestas representa correctamente en la superficie de liquidus la formación o disociación del compuesto K_2SrCl_4 a 414 °C. Además, cabe indicar que la definición de las compatibilidades en estado sólido de este sistema, no reportadas en los estudios de ambos autores, debe establecerse en función de la temperatura, no solo porque el sistema binario KCl-$SrCl_2$ presenta un compuesto intermedio que no es estable en todo el rango de temperaturas sino también por las características de la solución sólida entre el KCl y el NaCl que llega a ser completa a temperaturas relativamente cercanas al de formación de fase líquida.

Así, se puede deducir que, a temperaturas inferiores a la de formación del compuesto intermedio K_2SrCl_4 (414 °C) este sistema ternario se subdivide en dos subsistemas: un sistema ternario, $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$ y un subsistema pseudobinario KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$. A temperaturas superiores a la mencionada, el sistema está constituido por tres subsistemas: el subsistema $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$, que se mantiene sin cambios, y en donde el subsistema pseudobinario KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$ es sustituido por el subsistema ternario KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ y el

sistema pseudobinario K_2SrCl_4-(NaK)Cl_{ss}.

La figura 5.41 presenta la compatibilidad de fases en estado sólido del sistema ternario y los subsistemas ternarios que lo conforman teniendo en cuenta las fases que se pueden formar en dicho sistema, sin considerar soluciones sólidas y a temperaturas inferiores a 414 °C donde el compuesto K_2SrCl_4 no es estable y la figura 5.42 muestra la compatibilidad de fases del sistema ternario y sus subsistemas, sin soluciones sólidas a temperaturas superiores a 414 °C y donde el compuesto K_2SrCl_4 sí es estable.

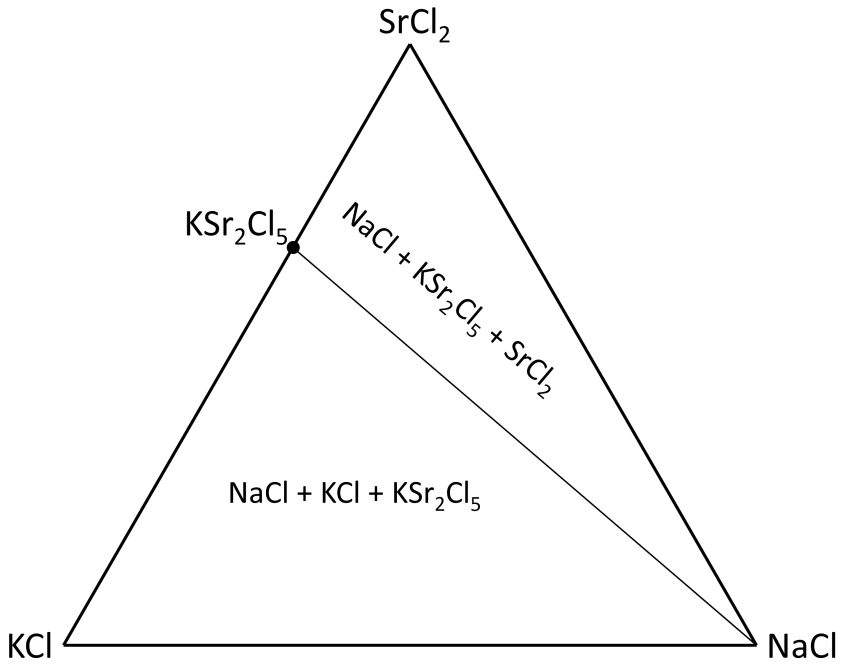


Figura 5.41: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas inferiores a 414 °C

La figura 5.43 representa las compatibilidades en estado sólido a 380 °C, considerando las soluciones sólidas descritas en la cúpula de inmiscibilidad del subsolidus del diagrama NaCl-KCl, que los sistemas KCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$ no presentan soluciones sólidas y finalmente que el compuesto K_2SrCl_4 no es estable. La figura 5.44 presentan la compatibilidad de fases en estado sólido del sistema ternario a 450 °C, considerando las soluciones sólidas y en donde se ha incluido al compuesto K_2SrCl_4, estable a esta temperatura.

A temperaturas superiores a las de la cúpula de inmiscibilidad en el subsolidus del sistema NaCl-

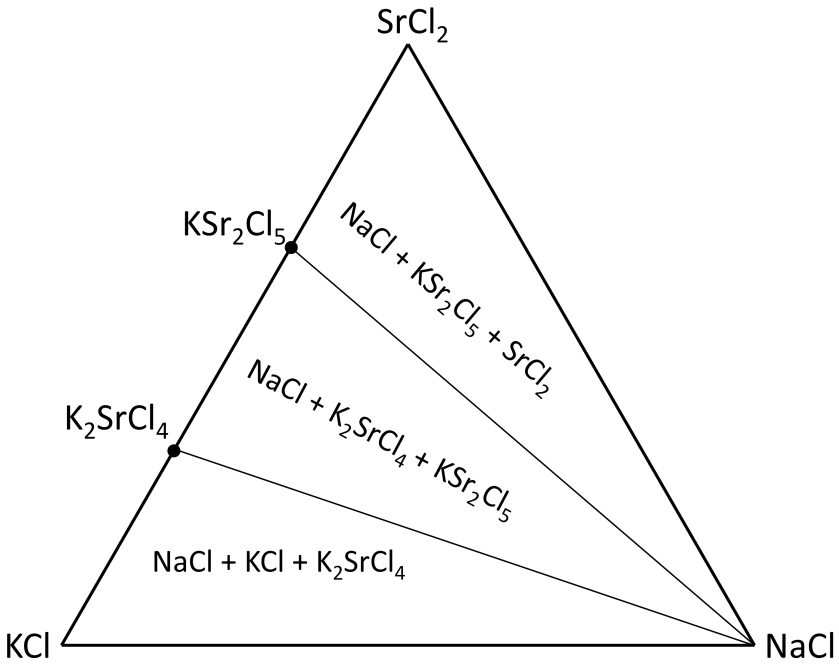


Figura 5.42: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas superiores a 414 °C

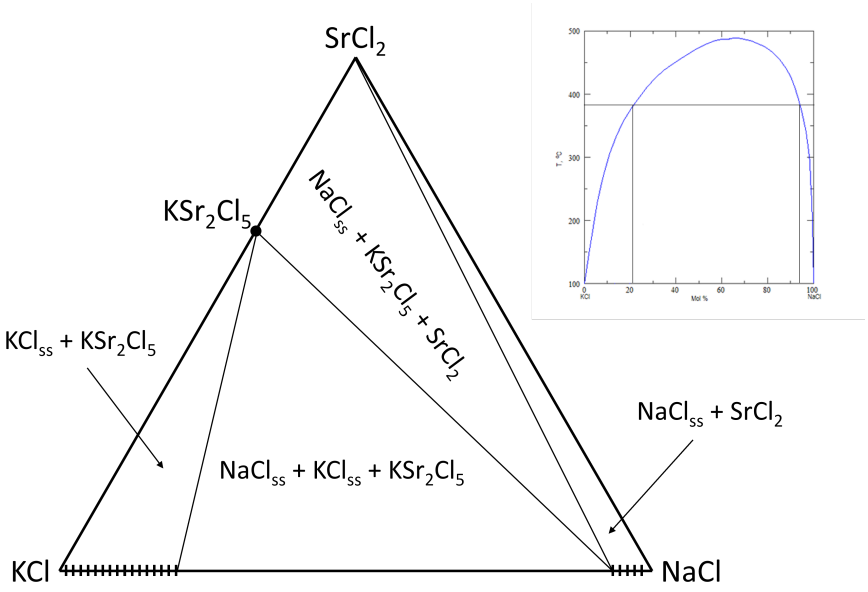


Figura 5.43: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 380 °C considerando las soluciones sólidas

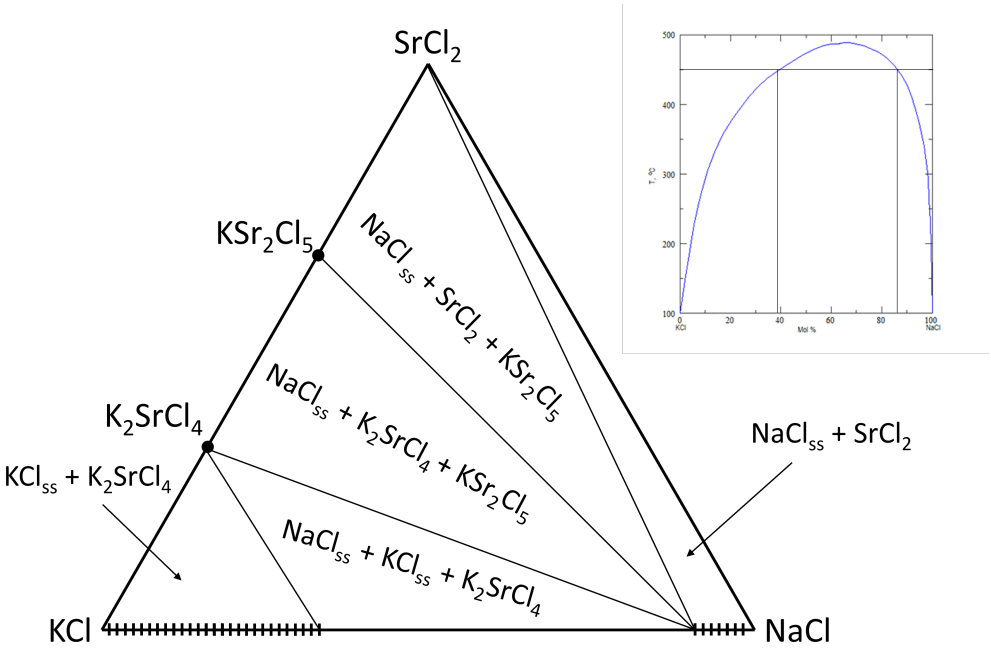


Figura 5.44: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 450 °C considerando las soluciones sólidas

KCl, 503 °C, y hasta la temperatura de primera formación de fase líquida, la solución sólida completa $(NaK)Cl_{ss}$ se comporte como una única fase y por tanto el sistema gana un grado de libertad, lo que determina que las compatibilidades en estado sólido del sistema presenten además de las zonas trifásicas, zonas bifásicas. La extensión de las áreas de compatibilidad bifásicas y trifásicas se modifica ahora en función de las fases estables compatibles y de la composición final de la solución sólida $(NaK)Cl_{ss}$ de equilibrio.

La figura 5.45 muestra las compatibilidades en estado sólido del sistema ternario a 510 °C que determina una composición equimolar en sodio y potasio de la solución sólida de equilibrio $(NaK)Cl_{ss}$. Se puede apreciar que la formación de la solución sólida $(NaK)Cl_{ss}$ da lugar a que el sistema KCl-NaCl-$SrCl_2$, en realidad el sistema pseudobinario $SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$, presente cuatro áreas de compatibilidad en estado sólido, dos trifásicas KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ y $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$ y dos bifásicas K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ y $SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$. En las áreas de compatibilidad bifásica no se puede definir un punto invariante ternario, puesto que en equilibrio solo pueden coexistir dos fases sólidas con la fase líquida, y por tanto se dispone de un grado de libertad adicional que hace que la temperatura de primera formación de fase líquida sea específica para cada composición. En las áreas donde coexisten tres fases sólidas en equilibrio con la fase líquida, cero grados de libertad, si existirá un punto invariante de temperatura y composición determinada

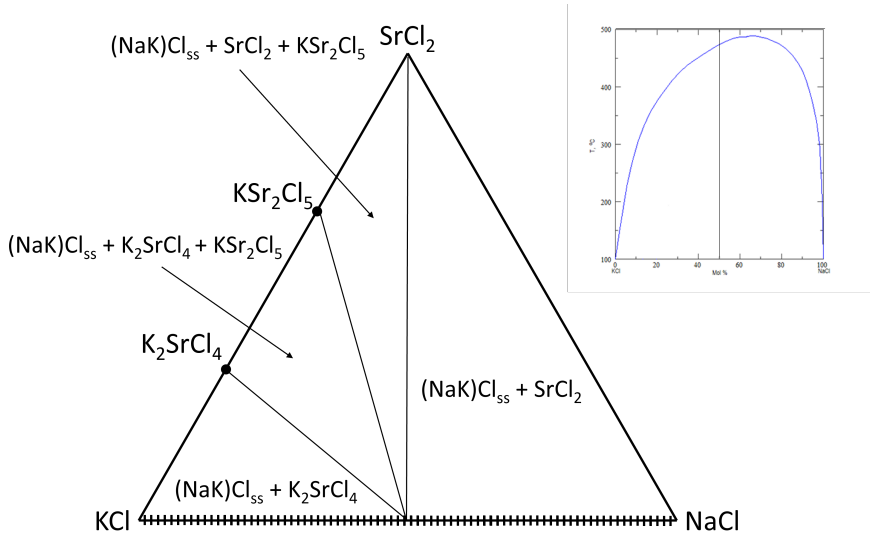


Figura 5.45: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C considerando una solución sólida equimolar en el sistema NaCl-KCl

De manera similar, las figuras 5.46 y 5.47 definen nuevamente las compatibilidades en estado sólido del sistema a 510 °C, para otras dos composiciones supuestas de la solución sólida, con diferentes razones molares KCl/NaCl, una rica en NaCl y otra en KCl respectivamente. Las áreas de compatibilidad en estado sólido quedan definidas por estas razones molares y las fases compatibles en equilibrio por el valor final de la solución sólida en equilibrio $(NaK)Cl_{ss}$. En definitiva, el sistema mantiene su configuración pero se modifican los límites de los subsistemas ternarios y pseudobinarios que conforman el sistema.

Una vez establecidas la configuración en estado sólido de las fases presentes en el sistema, es importante remarcar que el comportamiento de cualquier composición de este sistema ternario a temperaturas inferiores a la de primera formación de fase líquida y superiores al punto de consolución de la cúpula de inmiscibilidad sólida del sistema NaCl-KCl viene determinada por la composición de la solución sólida de equilibrio. Este hecho es muy relevante puesto que la temperatura de los puntos invariantes de los sistemas ternarios que contengan NaCl y KCl y del propio sistema cuaternario se encuentran, como se verá más adelante, en este rango de temperaturas.

La evaluación experimental de este sistema en lo que respecta a la superficie de liquidus del mismo se dirigió a verificar y/o modificar la temperatura y el carácter de los puntos invariantes del mismo. La tabla 5.13 muestra las composiciones evaluadas, todas ellas localizadas en la cercanía de los puntos invariante reportados en la literatura, tal como se puede observar en la

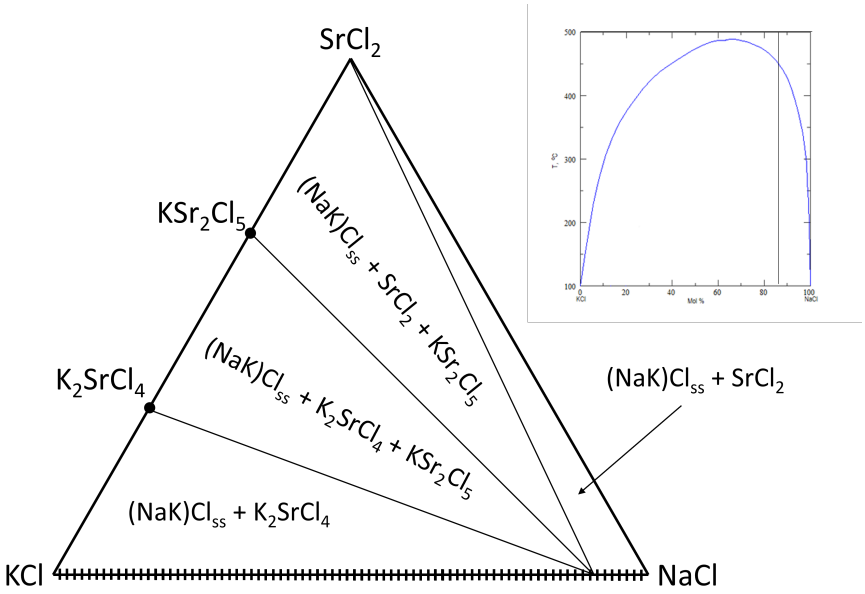


Figura 5.46: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C considerando una solución sólida rica en sodio en el sistema NaCl-KCl

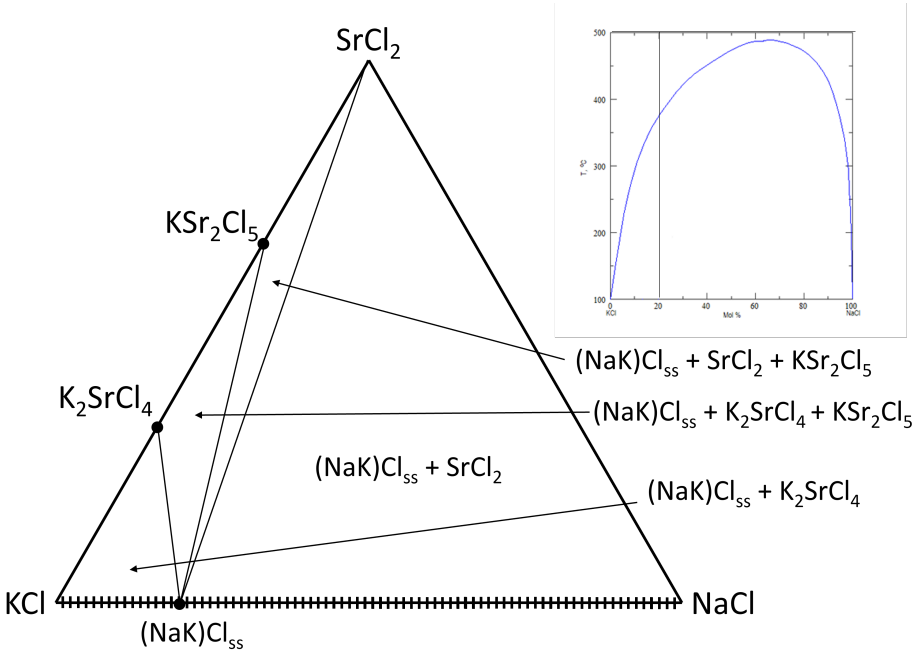


Figura 5.47: Compatibilidad de fases en estado sólido del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C considerando una solución sólida rica en potasio en el sistema NaCl-KCl

figura 5.48.

Tabla 5.13: Composiciones estudiadas en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$

Nombre	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$
NaKSr-22	26.57	51.08	22.35
NaKSr-29	26.48	43.63	29.89
NaKSr-46	36.70	17.18	46.12
NaKSr-48	36.10	15.80	48.10

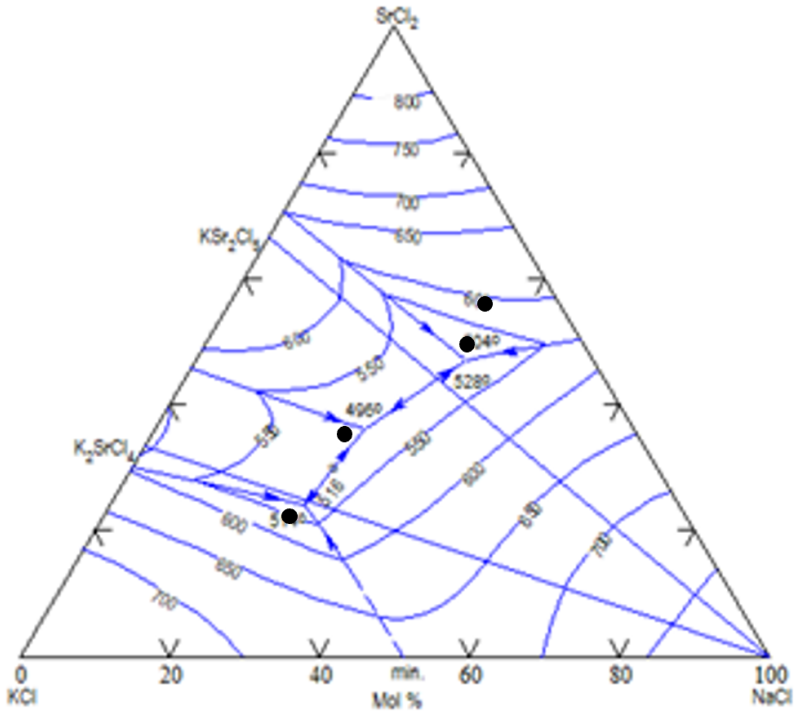


Figura 5.48: Composiciones evaluadas en el sistema NaCl–KCl–$SrCl_2$ propuesto por Prokhorov [251]

Composición NaKSr-22

Esta composición, que presenta de partida una razón molar KCl/NaCl de 1.92, se localiza en el área de estabilidad o campo primario de cristalización de la solución sólida $(NaK)Cl_{ss}$, muy

cercana a la línea eutéctica que separa los campos de cristalización de la solución sólida y el compuesto K_2SrCl_4 y sobre la isoterma de 550 °C, de acuerdo a la figura 5.19.

Para poder entender más correctamente su comportamiento, esta composición ternaria se ha representado en el sistema que representa sus compatibilidades en estado sólido a 510 °C, figura 5.49. A partir de esta figura, se deduce que las fases inicialmente estables de esta composición serán mayoritariamente $(NaK)Cl_{ss}$ + $SrCl_2$, y en función de la composición final de la solución sólida de equilibrio, podrá desplazarse al campo de coexistencia de KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ e incluso al campo de coexistencia de KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ encontrándose, en ambos casos, en proporciones minoritarias KSr_2Cl_5 y K_2SrCl_4. No obstante, la composición final de solución sólida no diferirá en exceso de la razón KCl/NaCl de partida, puesto que no existen o apenas son relevantes las soluciones sólida de potasio y/o sodio en los otros compuestos del sistema.

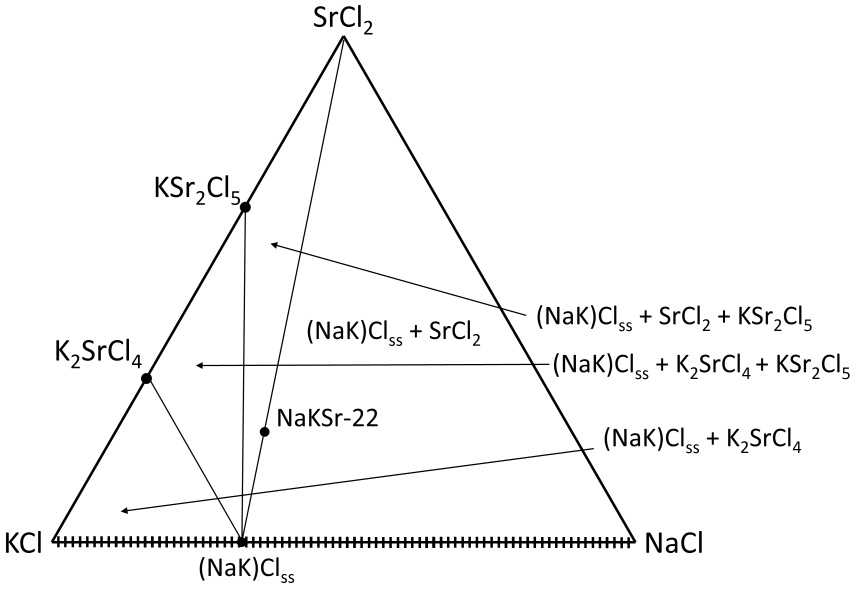


Figura 5.49: Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C donde se ha representado la composición NaKSr-22

El análisis por difracción de rayos X de la muestra NaKSr-22, homogeneizada previamente por fusión, tratada a 550 °C y enfriada bruscamente, figura 5.50, puso de manifiesto la presencia mayoritaria de KCl y $SrCl_2$, este compuesto en su forma hidratada $SrCl_2xH_2O$. También se detectaron difracciones asociadas a NaCl y la presencia minoritaria de la fase KSr_2Cl_5. Estos resultados indicaban claramente que la solución sólida no era retenida durante el *quenching* y que la muestra fundida se localizaba inicialmente en el área trifásica $SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ y KSr_2Cl_5.

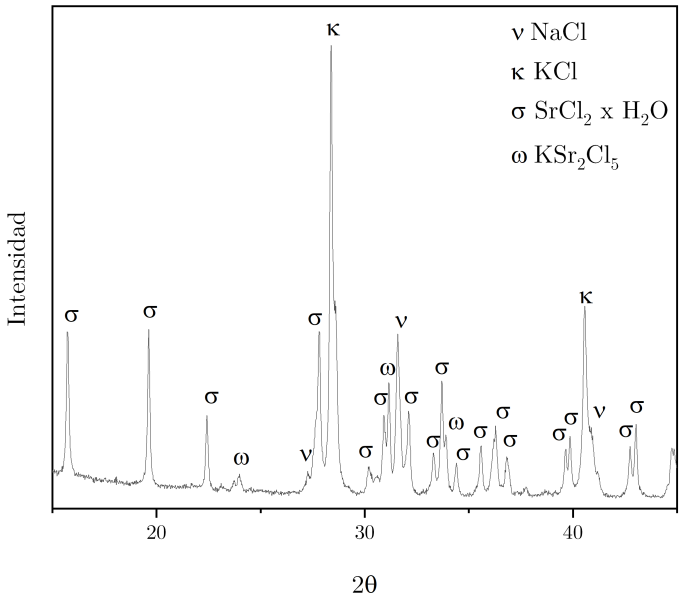


Figura 5.50: Difractograma de la muestra NaKSr-22

Los resultados obtenidos no están totalmente de acuerdo con la propuesta realizada por Prokhorov para este diagrama [251], puesto que la localización de esta composición en su diagrama implica que las fases estables para esta composición, muy cercana al supuesto (pero inexistente) punto invariante eutéctico propuesto deberían ser la solución sólida $(NaK)Cl_{ss}$ y la fase K_2SrCl_4. Sin embargo, los resultados obtenidos por DRX indican que las fases presentes están más de acuerdo con lo que predicen las compatibilidades en estado sólido a 510 °C para este sistema, aunque la solución sólida no se retenga completamente durante el enfriamiento. Por tanto, la composición estudiada solidificará sobre la línea eutéctica que separa los campos de cristalización de la solución sólida, en este caso, una mezcla de KCl_{ss} y $NaCl_{ss}$, puesto que no se retiene, y el compuesto K_2SrCl_4 o bien el compuesto KSr_2Cl_5, lo que conduce a los puntos invariantes donde coexisten K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5 y KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ lo que está de acuerdo a lo que se deduce a partir de las compatibilidades en estado sólido de este sistema mostradas en la figura 5.49.

El análisis mediante ATD-TG de esta composición previamente homogeneizada por fusión hasta 550 °C, correspondientes a dos ciclos de calentamiento y enfriamiento consecutivos se muestran en las figuras 5.51 y 5.52 respectivamente.

En el primer ciclo de calentamiento se observan dos efectos endotérmicos, el primero muy

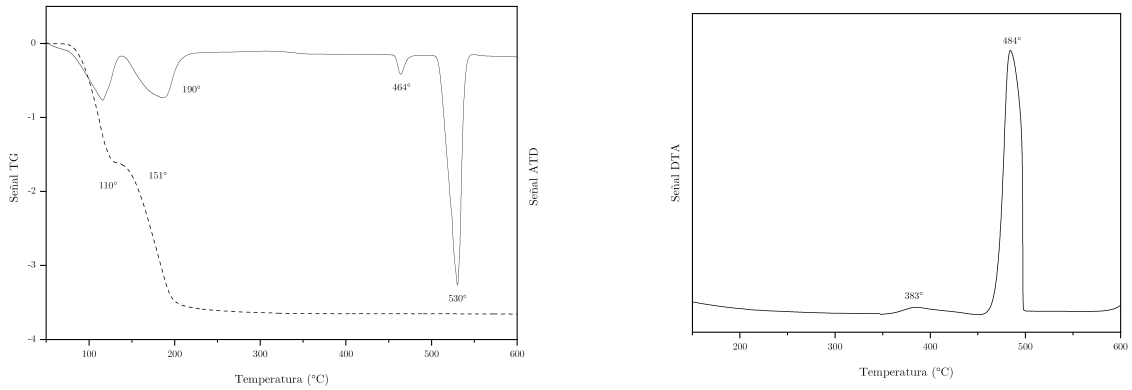


Figura 5.51: Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-22: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

débil a 464 °C y el segundo muy fuerte a 530 °C, que pueden relacionarse con las temperaturas de primera formación de fase líquida a la temperatura del punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ y la fusión total de la composición. El primer enfriamiento permite observar los procesos inversos, la solidificación de la composición a 484 °C, muy desplazada respecto a la temperatura del calentamiento, debido a los fenómenos de subenfriamiento [260] y un apenas perceptible efecto exotérmico a 383 °C, que puede ser asociado a un fenómeno de metaestabilidad que hace posible la *existencia* del subsistema KCl-K_2SrCl_4-NaCl, propuesto por Bukhalova, bajo los supuestos de que durante el enfriamiento no ha disociado totalmente el compuesto K_2SrCl_4 y que la solución sólida no se retuvo. No obstante, la conclusión contrastada del comportamiento de esta composición es que su primara formación de fase líquida y la solidificación mayoritaria entre 464 °C y 484 °C, está determinada por el subsistema KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$.

En el segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento, figura 5.52, el comportamiento de la composición es exactamente el mismo que el observado para el primer ciclo, aunque ahora es casi imperceptible el segundo efecto exotérmico observado durante el primer enfriamiento, lo que sugiere la desaparición del fenómeno de metaestabilidad previamente mencionado. Estos resultados ponen de manifiesto que en esta composición la fusión o solidificación se asocia al sistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ y por tanto su comportamiento se puede interpretar a partir del diagrama propuesto por Scholich [240], alejándose notablemente de la propuesta de Prokhorov [251].

Composición NaKSr-29

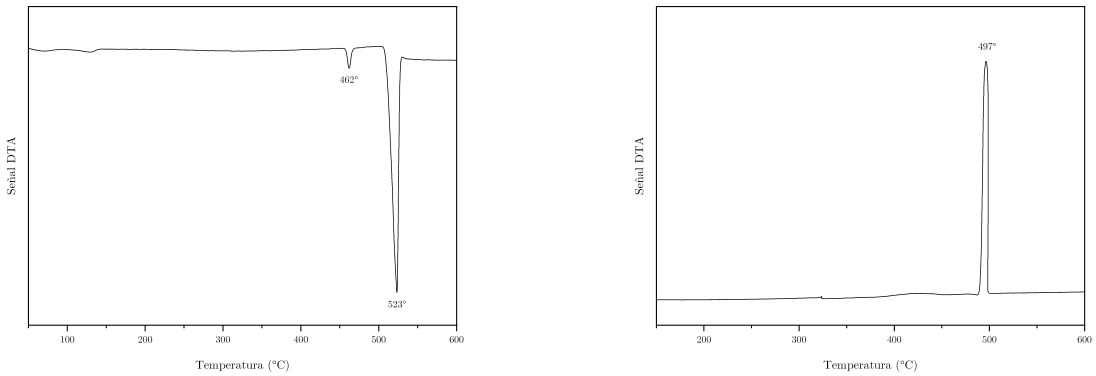


Figura 5.52: Análisis mediante ATD de la muestra NaKSr-22: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Esta composición, de razón inicial KCl/NaCl igual a 1.62, se localiza en el diagrama de equilibrio de fases propuesto por Prokhorov [251] sobre la línea eutéctica binaria que separa los campos de cristalización del K_2SrCl_4 y la solución sólida completa $(NaK)Cl_{ss}$ y muy cercana al punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ como puede observarse en la figura 5.48. Sin embargo, su representación considerando las compatibilidades de las fases sólidas a 510 °C mostrada en la figura 5.53, permite deducir que esta composición está localizada sobre la línea límite de subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$, aunque en función de la composición final de la solución sólida podría localizarse dentro del subsistema mencionado o incluso en el subsistema KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ de acuerdo a la propuesta de Prokhorov [251].

El estudio por DRX de esta composición mostró el mismo patrón de comportamiento que la muestra anterior, en donde no se retuvo la solución sólida completa y se detectaron la presencia mayoritaria de KCl_{ss} y de la fase hidratada del $SrCl_2$ ($SrCl_2 \cdot xH_2O$), y la presencia de $NaCl_{ss}$ en menor proporción respecto al KCl_{ss} y de KSr_2Cl_5 de forma minoritaria. Esto parece indicar, al igual que la muestra anterior, su pertenencia inicial al subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$, ya que no se detectó evidencia alguna de la fase K_2SrCl_4. Sin embargo, los estudios mediante ATD-TG hasta 600 °C sí detectaron los efectos endotérmicos y exotérmicos asociados a los subsistemas KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ y KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$, evidenciando que la no retención de la solución sólida hace que la composición evolucione desde su posición inicial hacia zonas más ricas en KCl_{ss}, lo que implica generar equilibrios en las áreas de estabilidad de los subsistemas mencionados.

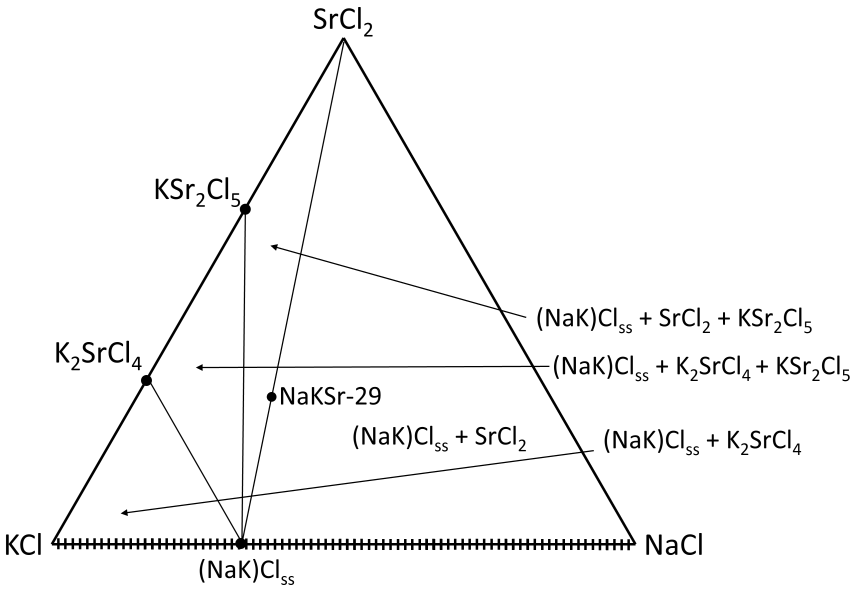


Figura 5.53: Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ a 510 °C donde se ha representado la composición NaKSr-29

El análisis detallado de los resultados obtenidos mediante ATD-TG de esta composición previamente homogeneizada por fusión y correspondientes a un doble ciclo de calentamiento y enfriamiento se pueden observar en las figuras 5.54 y 5.55. En el primer calentamiento se observa a la temperatura de 498 °C un pico endotérmico que se solapa con un segundo efecto endotérmico a 511 °C, que se relacionan con los puntos invariantes propuestos por Prokhorov [251] a 496 °C y 504 °C correspondientes a los subsistemas ternarios KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ y KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ respectivamente y finalmente una muy débil señal solapada que se asocia a la fusión de la composición a 525 °C. Estos valores también están cercanos a los propuestos por Scholich [240] que los fija en 504 °C y 521 °C respectivamente. El enfriamiento replica este proceso en sentido inverso y se producen los efectos exotérmicos muy solapados a 480 °C y 477 °C, y no se observa ninguna otra señal exotérmica, lo que confirma que la composición está muy cercana al punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$, ya que es indistinguible la cristalización primaria de la cristalización eutéctica.

Durante el segundo calentamiento se observaron nuevamente de forma muy clara a 500 °C, y 511 °C ambos efectos endotérmicos, casi superpuestos, y de igual intensidad que corroboran su atribución a los puntos invariantes de los subsistemas previamente mencionados. El estudio de esta composición mostró un buen acuerdo entre los valores experimentales obtenidos para la definición de los puntos invariantes KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ y KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$

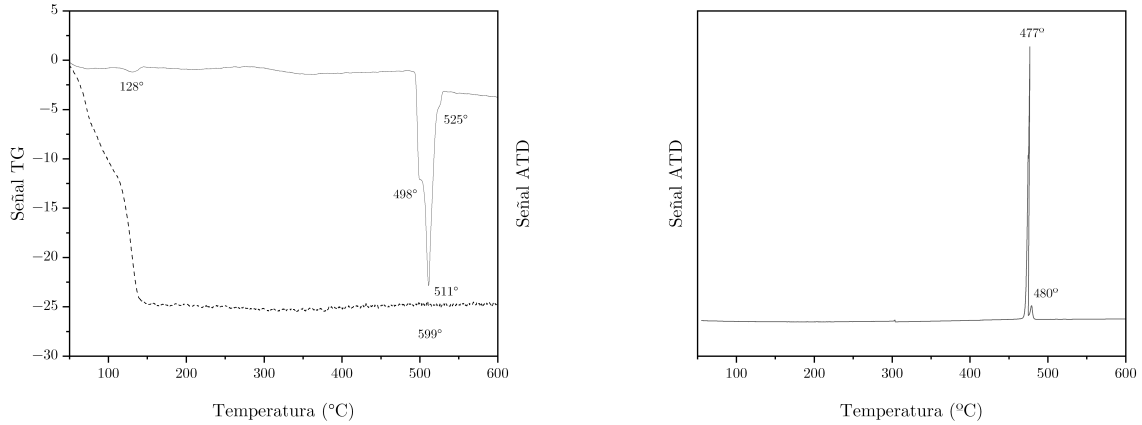


Figura 5.54: Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-29: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

y las propuestas bibliográficas para esta zona del diagrama..

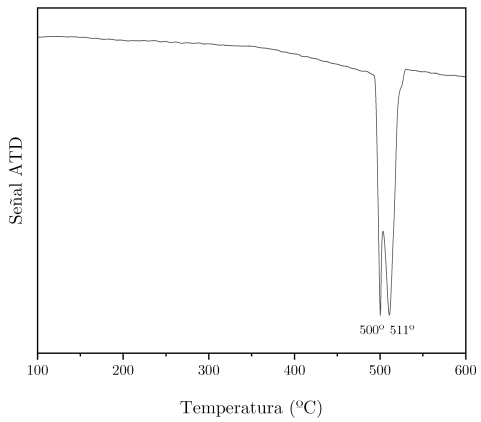


Figura 5.55: Análisis mediante ATD de la muestra NaKSr-29: segundo calentamiento

Composición NaKSr-46

La composición NaKSr-46, de razón inicial KCl/NaCl 0.47, se localiza en el campo primario de cristalización del cloruro de estroncio, y presenta como fase secundaria la solución sólida $(NaK)Cl_{ss}$ y muy cercana al punto invariante del subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ propuesto por Prokhorov [251] identificado en la figura 5.48. Los ATD-TG de esta composición se muestran en las figuras 5.56 y 5.57 y corresponden a dos ciclos de calentamiento y enfriamiento consecutivos.

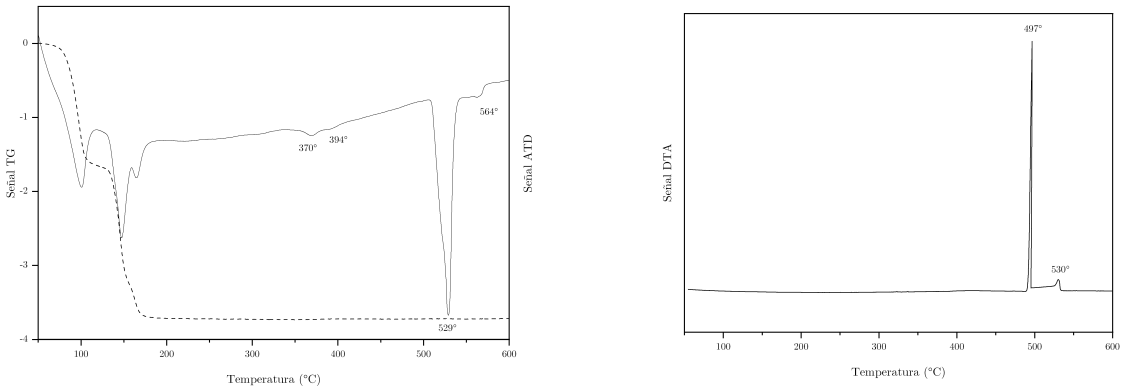


Figura 5.56: Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-46: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

En el primer calentamiento a temperaturas inferiores a 200 °C se observan los procesos de deshidratación del cloruro de estroncio ya descritos. A temperaturas superiores se observan unos débiles efectos endotérmicos a 370 °C y 394 °C, atribuidos a los procesos metaestables de formación de fase líquida, transitoria, previamente descritos. A temperaturas más elevadas se detectan un primer efecto endotérmico a 529 °C, que se atribuye a la fusión asociada al punto invariante más cercano a esta composición, el que corresponde al subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ y un segundo efecto endotérmico, mucho más débil a 564 °C, que se asocia a la fusión total de la composición.

Durante el primer enfriamiento se observan dos efectos exotérmicos, el primero a 530 °C asociado a la cristalización desde el fundido de la fase primaria ($SrCl_2$) y el segundo atribuido al punto invariante del sistema previamente mencionado a 498 °C. Estas temperaturas están desplazadas respecto a las observadas durante el calentamiento atribuibles a fenómenos usuales de subenfriamiento [260].

En el segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento únicamente se repitieron de forma nítida los efectos endotérmicos/exotérmicos asociados al punto invariante del sistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$ a 521 °C durante el calentamiento y 495 °C durante el enfriamiento, y la fusión total o solidificación de la composición a 540 °C y 530 °C respectivamente.

Los ensayos realizados para esta composición y la anterior pusieron de manifiesto una muy buena concordancia en la temperatura observada para el punto invariante del subsistema ternario, $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$, entre 521 °C y 529 °C muy cercana a la propuesta por Scholich [240] (523 °C) y más alejada a la propuesta por Prokhorov [251] (504 °C). Reseñar que

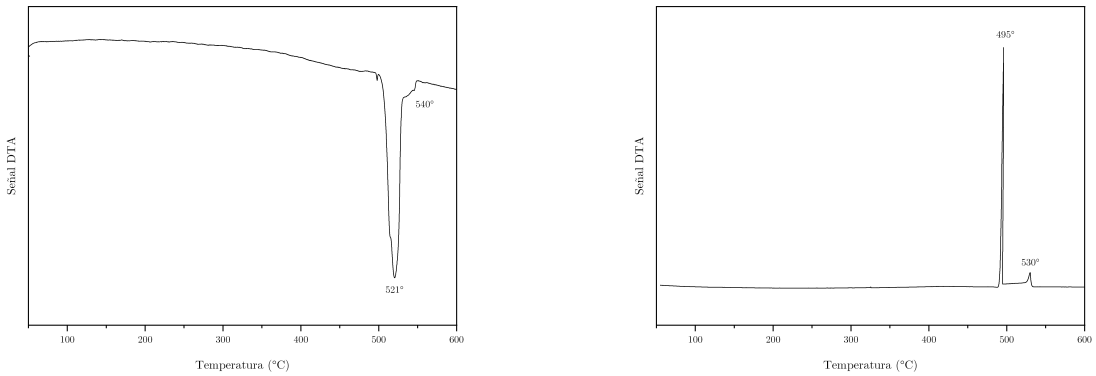


Figura 5.57: Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-46: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

durante el segundo calentamiento no se observaron los efectos endotérmicos a la temperatura de 370-394 °C lo que confirma la eliminación de los fenómenos metaestables previamente indicados.

Composición NaKSr-48

Esta composición tuvo como único objetivo corroborar los datos obtenido en la composición anterior y verificar que las propuestas reportadas en la literatura para la zona de alto contenido en $SrCl_2$ del diagrama son consistentes, aunque difieran ligeramente en la temperaturas propuestas (496 °C y 504 °C según Prokhorov [251], y 508 °C y 521 °C para Scholich [240]).

El análisis mediante ATD-TG de la muestra, en un ciclo simple de calentamiento/enfriamiento, figura 5.58, permitió corroborar los diferentes procesos ya analizados en la muestra anterior. A temperaturas inferiores a 210 °C tienen lugar los procesos de deshidratación ya descritos en la muestra anterior. Se observan nuevamente los efectos endotérmicos a 375-380 °C, ya detectado en la composición anterior, a 529 °C se observa un efecto endotérmico de elevada intensidad que se asocia al punto invariante del sistema $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$ y finalmente la fusión total de la composición a 562 °C, temperatura de fusión más elevada que la muestra anterior debido al mayor contenido de $SrCl_2$. Estos valores son totalmente similares a los de la muestra anterior.

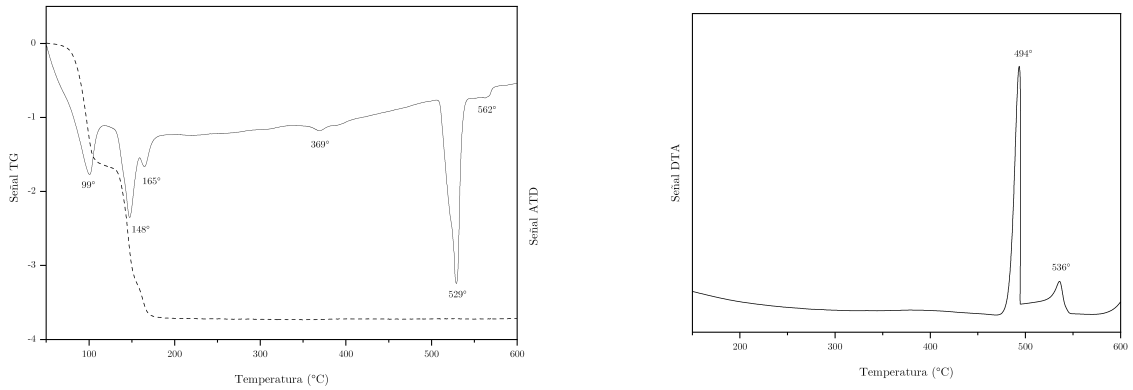


Figura 5.58: Análisis mediante ATD-TG de la muestra NaKSr-48: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Conclusiones de la evaluación experimental del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$

La evaluación experimental de este sistema permite concluir que la propuesta de Prokhorov [251] se aleja bastante de los resultados obtenidos en el presente trabajo en la zona de influencia de la solución sólida completa $(NaK)Cl_{ss}$, mientras que la propuesta de Scholich [240] es bastante coincidente con los resultados obtenidos en los estudios aquí presentados. Respecto a la superficie de liquidus, se detectan ligeras discrepancias en la temperatura, composición y naturaleza eutéctica o peritéctica de los puntos invariantes del sistema, que el proceso de modelización permitirá solventar de forma fiable, teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos en este apartado y los previamente analizados para el sistema binario KCl-$SrCl_2$.

Es relevante remarcar que el sistema ternario K_2SrCl_4-KCl-NaCl es en realidad un sistema pseudobinario K_2SrCl_4-$(NaK)Cl_{ss}$, no existe un punto invariante ternario para el mismo. Las composiciones sobre la línea eutéctica binaria donde coexisten en equilibrio, Líquido + K_2SrCl_4 + $(NaK)Cl_{ss}$, fundirán o solidificarán cada una de ellas a una temperatura específica, definida por la línea eutéctica binaria que separa los campos primarios de cristalización de K_2SrCl_4 y $(NaK)Cl_{ss}$.

5.2.3. Análisis del sistema ternario LiCl-NaCl-KCl

Tal como ha puesto de manifiesto la revisión bibliográfica, este sistema está ampliamente estudiado y aunque su configuración, mostrada en la figura 4.9, no está correctamente formulada, define adecuadamente una única línea eutéctica binaria, proveniente del sistema binario LiCl-KCl, que se inicia a 354 °C, temperatura del punto invariante eutéctico de dicho sistema y finaliza a 343 °C, temperatura que no puede considerarse realmente la correspondiente a un punto invariante del sistema ternario dadas las solución sólidas, existentes en los sistemas binarios que conforman este sistema ternario.

Es importante remarcar que los cloruros de litio, sodio y potasio presentan la misma estructura cristalina cúbica centrada en las caras como se representa en la figura 5.59, lo que da lugar a procesos de formación de soluciones sólidas parciales y totales entre estos cloruros tal como ha puesto de manifiesto la revisión bibliográfica de los sistemas binarios y ternarios. Por otro lado, el cloruro de estroncio cristaliza en el sistema hexagonal, figura 5.60, y no se han reportado ni encontrado soluciones sólidas entre este cloruro y los cloruros alcalinos mencionados. Este hecho es relevante puesto que las soluciones sólidas juegan un papel esencial en el comportamiento de las composiciones de este sistema, que se traslada a los otros sistemas ternarios y fundamentalmente al propio sistema LiCl-KCl-NaCl-$SrCl_2$.

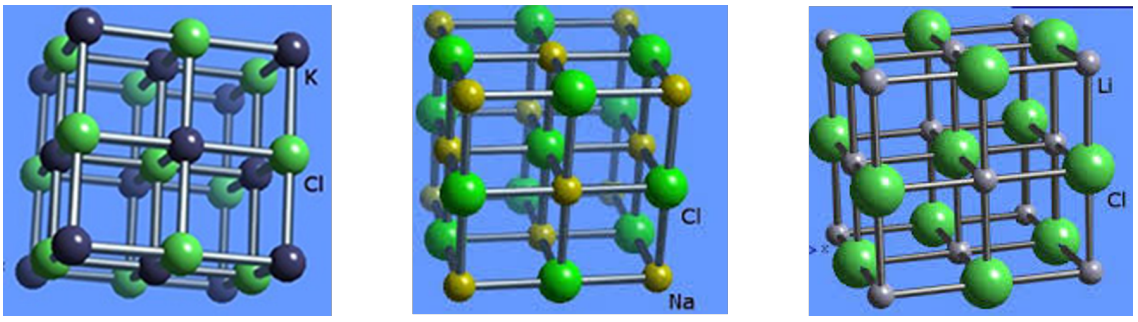


Figura 5.59: Estructuras cristalinas de los cloruros de potasio, sodio y litio [261]

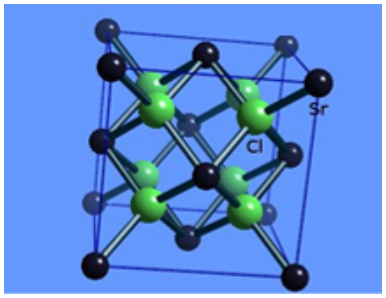


Figura 5.60: Estructura cristalina del cloruro de estroncio [261]

El análisis de las compatibilidades en estado sólido del sistema KCl-NaCl-LiCl, se aborda a partir de la información disponible de los sistemas binarios, lo que permite establecer los potenciales equilibrios entre las diferentes fases cristalinas y por tanto definir esos equilibrios en función de la temperatura. La figura 5.61 muestra la configuración del sistema a 227 °C y donde se puede observar los campos de estabilidad monofásicos, bifásicos y trifásicos del sistema. Reseñar que a esta temperatura no existe una solución sólida completa entre el LiCl y NaCl, solo es parcial, y que las soluciones sólidas entre los cloruros determina el cloruro de potasio solución sólida, KCl_{ss}, esté presente en la mayoría de los equilibrios entre fases.

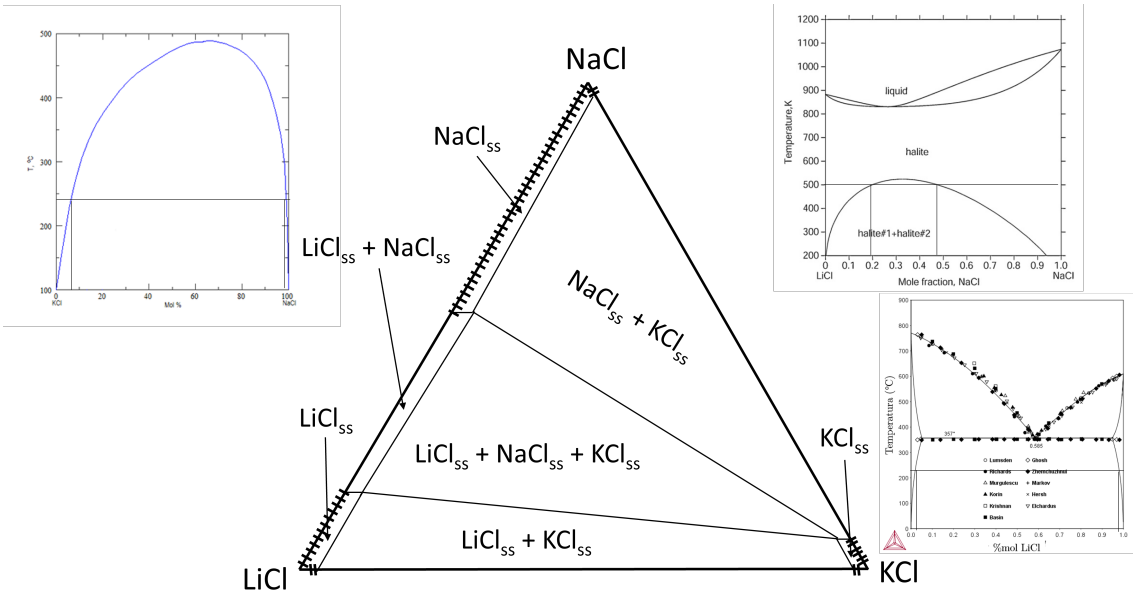


Figura 5.61: Compatibilidades en estado sólido en el sistema LiCl-NaCl-KCl a 227 °C (500 K)

La figura 5.62 permite observar el sistema a 340 °C, temperatura inferior a la de primera formación de fase líquida en el sistema ternario, y en este caso, dada la completa solución sólida en el sistema LiCl-NaCl, el sistema se configura de una forma singular en el cual los

campos de estabilidad bifásicos quedan definidos por las líneas de conexión o *tie-lines* donde cada línea de conexión define la composición de las fases en equilibrio y permite calcular la proporción de cada fase. A modo de ejemplo, alguna de estas líneas se ha representado en dicha figura, dibujadas a trazos, para la zona donde coexisten en equilibrio $(LiNaK)Cl_{ss}$+KCl_{ss}.

Tal como se puede observar en esta figura, el campo de estabilidad correspondiente al equilibrio $(LiNaK)Cl_{ss}$+KCl_{ss} es mayoritario, mientras que las soluciones sólidas parciales existentes en los otros campos permiten delimitar las reducidas áreas de estabilidad donde coexisten $LiCl_{ss}$+KCl_{ss}, $NaCl_{ss}$+KCl_{ss} y $(LiNaK)Cl_{ss}$+KCl_{ss} por un lado y los campos primarios de cristalización del KCl_{ss} y la solución sólida completa $(LiNaK)Cl_{ss}$ por otro. Destacar que el KCl esta presente en todos los campos de estabilidad, excepto el monofásico correspondiente a la solución sólida ternaria $(LiNaK)Cl_{ss}$.

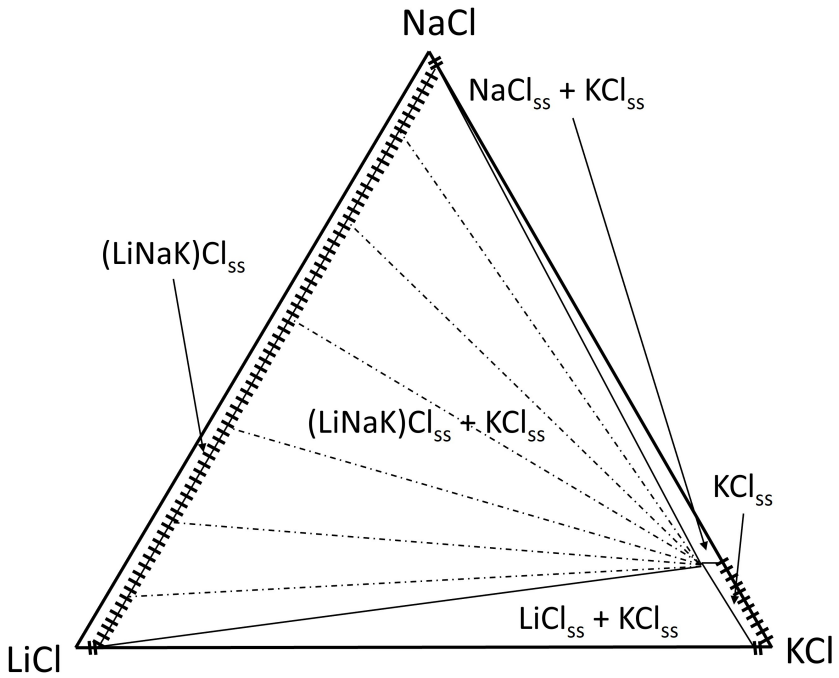


Figura 5.62: Compatibilidades en estado sólido en el sistema LiCl-NaCl-KCl a 340 °C

A temperaturas superiores a la de formación de fase líquida el sistema se debe analizar a partir de secciones isotermales y el comportamiento de cada composición será específico, en función del área donde se localice. En la figura 5.63 se ha establecido la sección isotermal del sistema a 350 °C, donde se pueden observar los diferentes campos de estabilidad de las soluciones sólidas y las áreas de coexistencia de las mismas con la fase líquida. Nuevamente, se han representado las líneas de conexión para la zona bifásica del diagrama que define la

coexistencia en equilibrio de la solución sólida $(LiNaK)Cl_{ss}$ con la fase líquida.

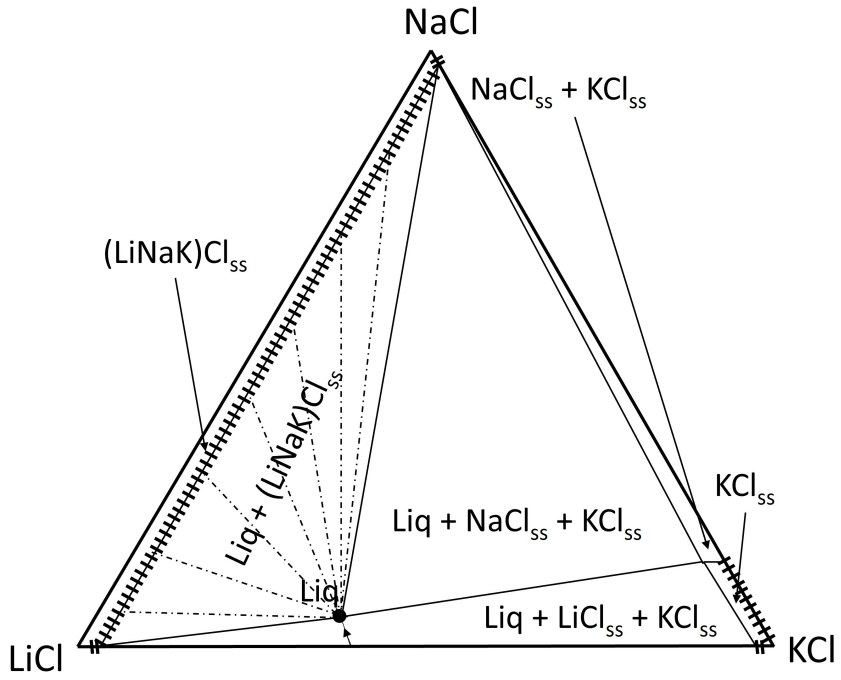


Figura 5.63: Sección isotermal del sistema LiCl-NaCl-KCl a 350 °C

Finalmente indicar que este diagrama no será objeto de una evaluación experimental específica puesto que la modelización termodinámica del mismo a partir de la amplia y relevante información experimental y termodinámica que aportan los sistemas binarios que lo constituyen junto a la del propio sistema ternario permitirán su correcta definición termodinámica de manera fiable y precisa. Reseñar por su relevancia que la solución sólida del cloruro de potasio, en las secciones isotermales a 340 °C y 350 °C, es una fase estable en todos los campos del diagrama de equilibrio a excepción del correspondiente a la fase líquida, y el campo monofásico que define la solución sólida completa $(LiNaK)Cl_{ss}$. La evaluación termodinámica definirá las soluciones sólidas completas y/o parciales en los sistemas binarios que constituyen el sistema ternario, los campos de estabilidad, y la temperatura del punto singular del sistema ternario que nace del punto eutéctico del sistema LiCl-KCl.

5.2.4. Evaluación experimental del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

La evaluación experimental del sistema se abordó teniendo en cuenta las consideraciones previamente indicadas respecto a las características particulares de los sistemas binarios y ternarios que lo conforman. Las más relevantes se circunscriben fundamentalmente a las soluciones sólidas parciales o completas que pueden formar a alta temperatura los cloruros de litio, sodio y potasio y la inestabilidad o estabilidad de la fase K_2SrCl_4 a temperaturas inferiores o superiores a 414 °C.

Es relevante indicar que dos de los sistemas ternarios que conforman el sistema, KCl-NaCl-LiCl y KCl-LiCl-$SrCl_2$, presentan una temperatura de primera formación de fase líquida a 343 °C y 348 °C respectivamente, temperaturas a las que la fase K_2SrCl_4 no es estable. Por tanto, la temperatura de formación de fase líquida, en definitiva, los puntos *invariantes* de los subsistemas cuaternarios, serán inferiores a las temperaturas mencionadas. Adicionalmente, al no ser estable a dichas temperaturas el compuesto K_2SrCl_4, el sistema, *a priori*, presenta únicamente los puntos *invariantes* correspondientes a los subsistemas cuaternarios LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5-KCl, en realidad los sistemas pseudoternarios $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-KCl, y un punto singular a 414 °C relacionado a la formación/disociación del compuesto K_2SrCl_4 ($2KCl + SrCl_2 \leftrightarrow K_2SrCl_4$ ó $3KCl + KSr_2Cl_5 \leftrightarrow 2K_2SrCl_4$).

Por otro lado, el sistema ternario NaCl-KCl-$SrCl_2$ presenta puntos invariantes a temperaturas superiores a 414 °C, y uno de ellos involucra a las fases K_2SrCl_4, KSr_2Cl_5 y $(NaK)Cl_{ss}$ a 499 °C, según la evaluación experimental. Además, el sistema NaCl-LiCl-$SrCl_2$, realmente el sistema $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$, presenta un mínimo de temperatura a 439 °C, lo que conduce a que, junto a los subsistemas cuaternarios anteriormente mencionados, puede existir un tercer subsistema cuaternario LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4 siempre que el punto invariante sea superior a 414 °C.

Finalmente, el sistema ternario LiCl-NaCl-KCl solo presenta un punto singular a 343 °C y puesto que esta temperatura es inferior a 414 °C, este sistema no afecta a la definición de los subsistemas pseudoternarios o cuaternarios que conforman el sistema cuaternario.

Dados los escasos y discrepantes datos disponibles en la literatura sobre este sistema y que estos estudios apenas hacen mención ni consideración a las soluciones sólidas que presenta,

se hizo necesario un análisis previo del sistema y una evaluación experimental del mismo. En consecuencia, el primer paso a realizar, para poder evaluar adecuadamente los resultados experimentales de las composiciones objeto de estudio, es establecer las compatibilidades en estado sólido del sistema en función de la temperatura, de las soluciones sólidas y de la presencia o ausencia del compuesto K_2SrCl_4. La presencia de las soluciones sólidas parciales o completas dará lugar a que el sistema cuaternario presente regiones bifásicas y trifásicas y solo regiones cuaternarias a temperaturas inferiores a 237 °C (la temperatura límite inferior de la solución sólida completa en el sistema NaCl-LiCl). La información obtenida en los sistemas binarios y ternarios que lo conforman junto a la que obtenga en este apartado sobre el propio sistema cuaternario permitirá, una vez establecidas las compatibilidades en estado sólido, representar los campos primarios de cristalización de cada una de las fases y las relaciones de fusión entre ellas.

5.2.4.1. Compatibilidades en estado sólido del sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$

De manera general y sin considerar soluciones sólidas, el sistema cuaternario se divide en diferentes subsistemas dependiendo de la estabilidad del K_2SrCl_4. A temperaturas menores a la de estabilidad de dicho compuesto, el sistema cuaternario se divide en dos subsistemas cuaternarios, LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y LiCl-NaCl-KCl-KSr_2Cl_5 como se muestra en la figura 5.64.

A temperaturas superiores, en las que el compuesto K_2SrCl_4 resulta estable, el sistema se subdivide en tres subsistemas LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, LiCl-NaCl-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 y LiCl-NaCl-KCl-K_2SrCl_4, representado en la figura 5.65.

La figura 5.66 muestra esquemáticamente las compatibilidades en estado sólido en el sistema cuaternario a temperaturas inferiores a 230 °C, donde el compuesto K_2SrCl_4 no es estable, incluyendo todas las soluciones sólidas que presentan los sistemas binarios y ternarios que lo conforman. En esta figura se ha representado las soluciones sólidas a 230 °C, que en todos los casos son parciales, con el objetivo de poder visualizar muy claramente los diferentes campos de estabilidad de las diferentes fases que configuran el sistema.

Las compatibilidades en estado sólido desagregadas se pueden observar en la figura 5.67, donde se han dibujado las diferentes áreas que definen las compatibilidades; campos bifásicos ($LiCl_{ss}$-$SrCl_2$ y KCl_{ss}-KSr_2Cl_5), trifásicos ($LiCl_{ss}$-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$,$LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5, $LiCl_{ss}$-

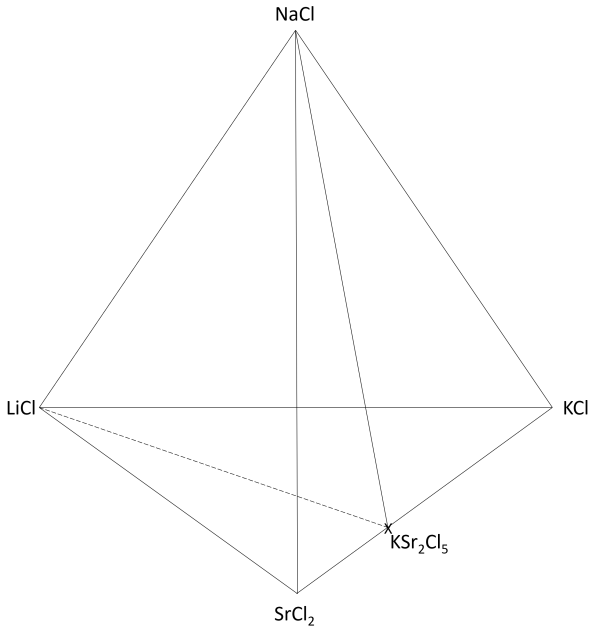


Figura 5.64: Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas inferiores a la de estabilidad del compuesto K_2SrCl_4

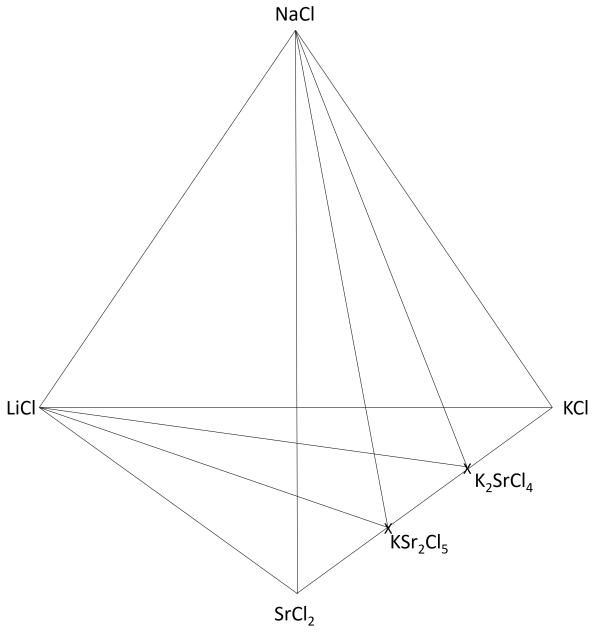


Figura 5.65: Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ sin considerar soluciones sólidas a temperaturas donde el compuesto K_2SrCl_4 es estable

$NaCl_{ss}$-$SrCl_2$, $NaCl_{ss}$-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5 y $NaCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5) y tetrafásicos ($LiCl_{ss}$-$NaCl_{ss}$-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5,$LiCl_{ss}$-$NaCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5).

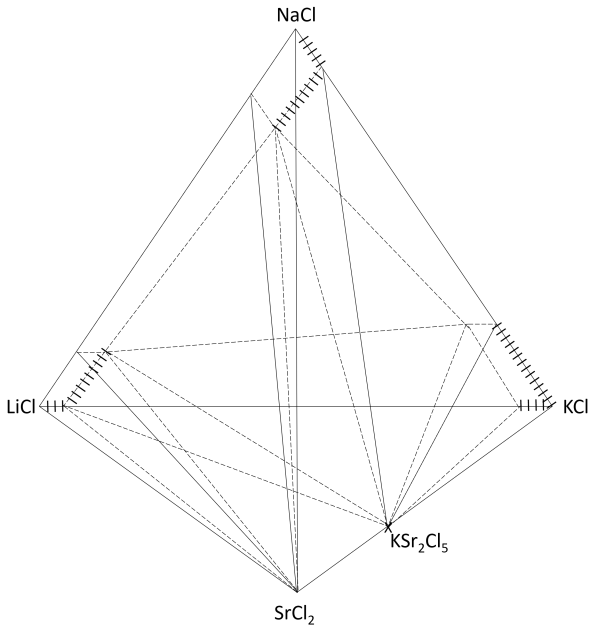


Figura 5.66: Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 230 °C considerando soluciones sólidas parciales. El compuesto K_2SrCl_4 no es estable

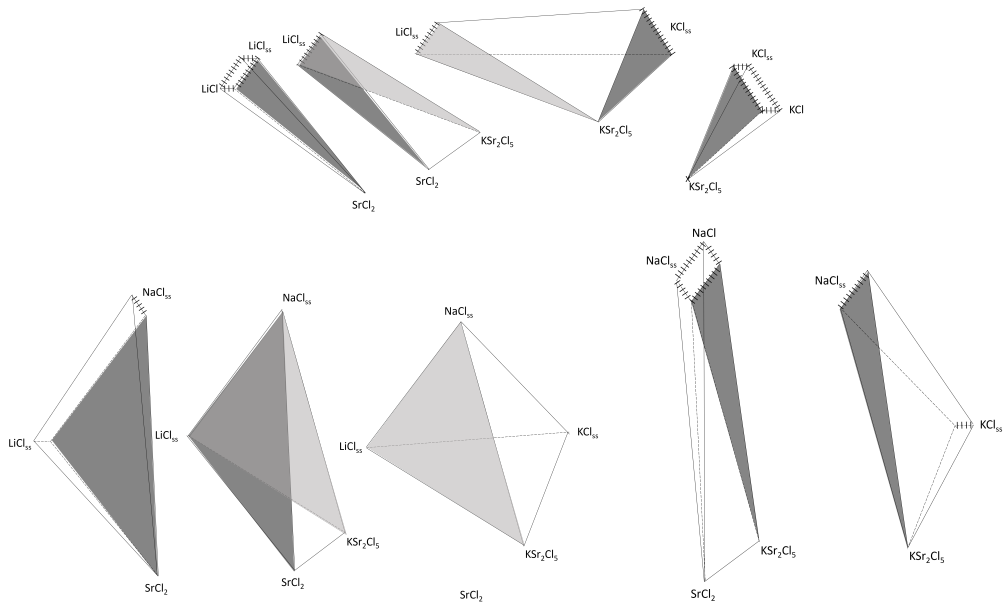


Figura 5.67: Desglose de las áreas de compatibilidad en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 230 °C considerando las soluciones sólidas parciales

En la figura 5.68 se han representado las compatibilidades en estado sólido a 300 °C, tempera-

tura a la que el compuesto K_2SrCl_4 sigue sin ser estable, para una composición determinada (•) de la solución sólida completa del sistema LiCl-NaCl. La configuración del sistema será siempre similar al que muestra esta figura en el rango de temperaturas comprendidas entre 230 °C y la de primera formación de fase líquida en el sistema. El valor de la razón Li/Na de la solución sólida en la fase $(LiNa)Cl_{ss}$) determinará la extensión de los diferentes campos de estabilidad, áreas bifásicas ($(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$ y KCl_{ss}-KSr_2Cl_5) y áreas trifásicas ($(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5,$(LiNa)Cl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5 y $LiCl_{ss}$-KCl_{ss}-KSr_2Cl_5). La solución sólida completa en el sistema LiCl-NaCl impide que el diagrama presente áreas tetrafásicas.

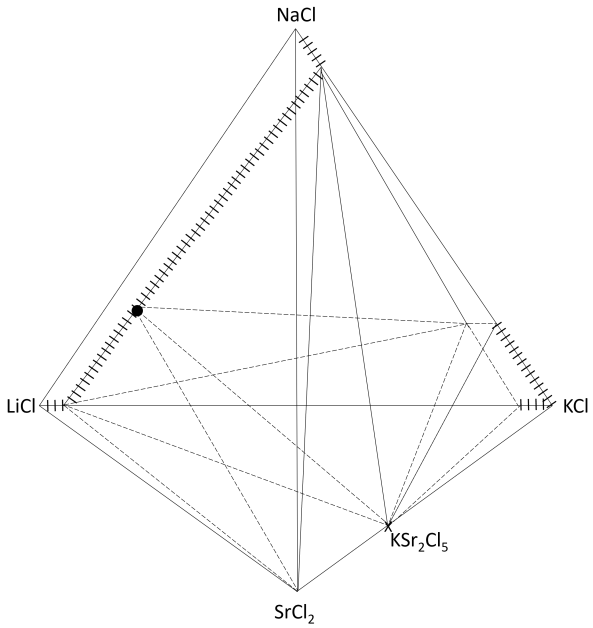


Figura 5.68: Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 300 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl

En la figura 5.70 se muestran esquemáticamente las compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-LiCl-KCl-$SrCl_2$ a la temperatura de 450 °C. Destacar que en esta figura se incluye al compuesto K_2SrCl_4 que es estable a esta temperatura y que al igual que en la figura anteriores se han tenido en cuenta todas las soluciones sólidas posibles en el sistema. Como ya ha sido indicado, el sistema se divide ahora en tres subsistemas que no son cuaternarios sino pseudoternarios, ($(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5, $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 y $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4-KCl.

La figura 5.71 muestra los distintos volúmenes de compatibilidad de fases que conforman ahora el sistema cuaternario y en donde se pueden visualizar con claridad las áreas bifásicas

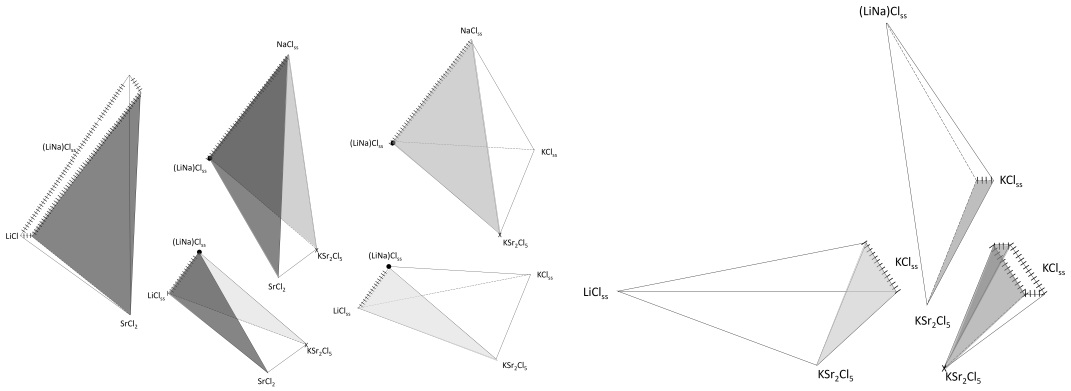


Figura 5.69: Desglose de las áreas de compatibilidad en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 300 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl

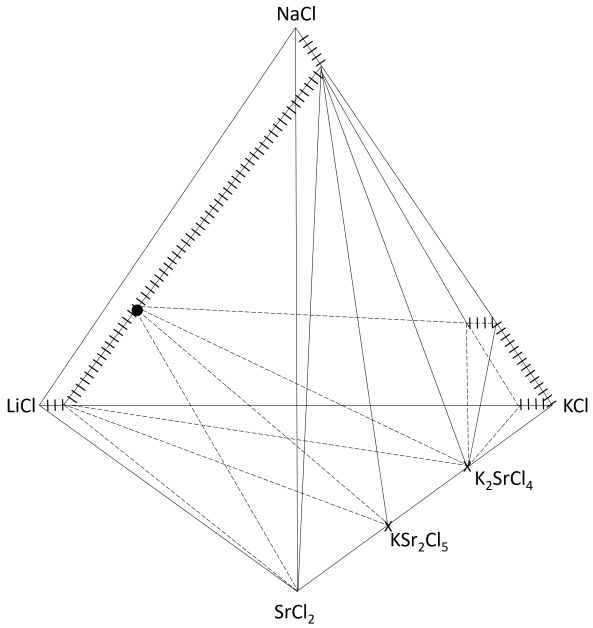


Figura 5.70: Compatibilidades en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 450 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl y en donde el compuesto K_2SrCl_4 es estable

y trifásicas del mismo y que la extensión de los campos trifásicos $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5, $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 y $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4-KCl_{ss} depende del valor de la razón Na/Li de la solución sólida $(LiNa)Cl_{ss}$. El sistema, tal como se ha indicado previamente, no presenta áreas tetrafásicas.

La representación de las compatibilidades en estado sólido ha permitido obtener información de notable interés sobre el sistema y seleccionar primero y discutir y comprender después el comportamiento de las muestras cuaternarias sujetas a evaluación experimental.

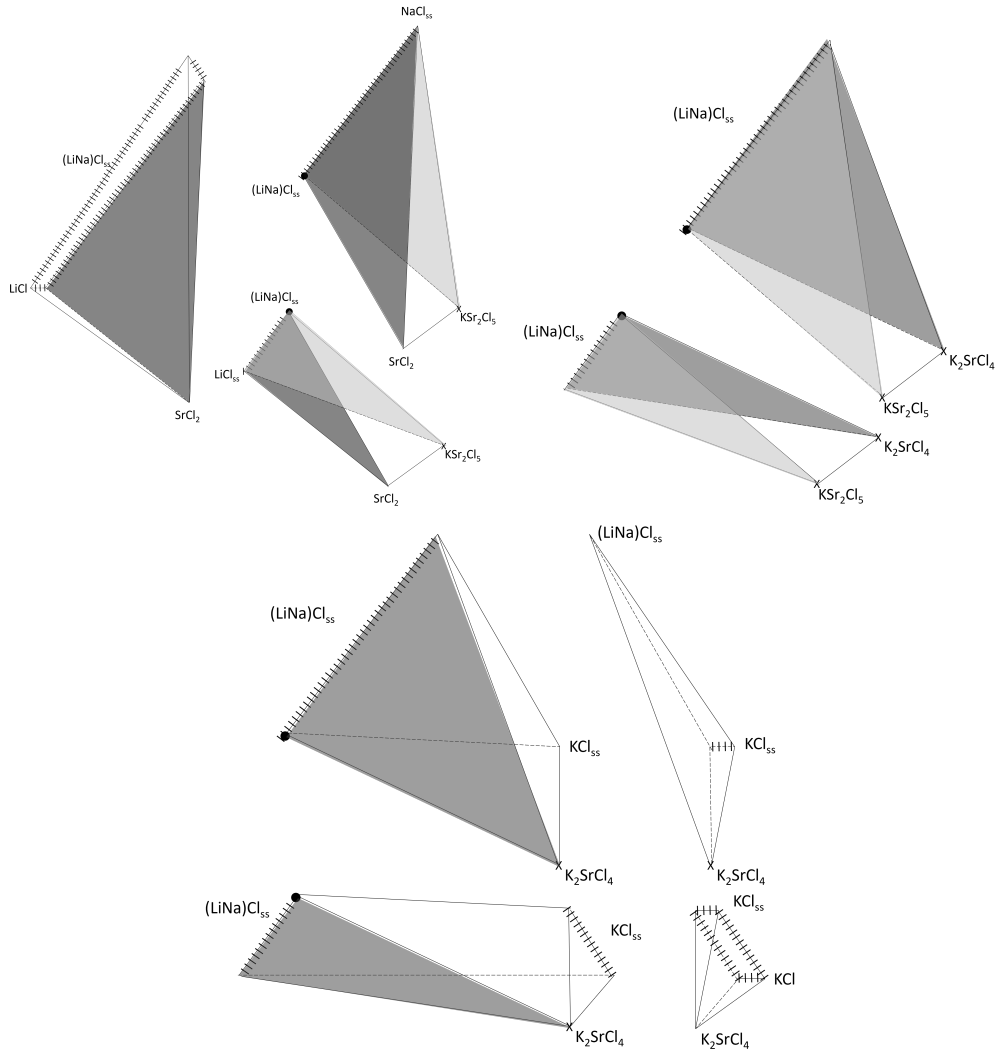


Figura 5.71: Desglose de las áreas de compatibilidad en estado sólido en el sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$ a 450 °C para una composición determinada de la solución sólida en el sistema LiCl-NaCl

5.2.4.2. Relaciones de fusión y puntos invariantes del sistema NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$

Una vez establecidas las configuraciones del sistema y de los subsistemas que lo constituyen, la evaluación experimental se dirigió principalmente a establecer la temperatura y carácter de los puntos *invariantes* de los diferentes subsistemas y los equilibrios para dichas composiciones. La selección de las muestras a evaluar experimentalmente fue realizada teniendo en cuenta la información obtenida en este trabajo acerca de los sistemas ternarios y el sistema binario KCl-$SrCl_2$. Entre éstos, especialmente aquellos que presentan las temperaturas más bajas de formación de fase líquida, concretamente los sistemas LiCl-KCl-$SrCl_2$ y LiCl-NaCl-KCl.

Respecto a las muestras a estudiar, hay que considerar que las temperaturas más bajas de primera formación de fase líquida en los sistemas ternarios correspondían al sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$, para composiciones con contenidos de $SrCl_2$ en el entorno del 10 % molar y con razones molares de KCl/LiCl alrededor de 1. Bajo estas consideraciones se formularon muestras cuyo contenido de $SrCl_2$ varió entre el 7 y el 11 % molar y la razón molar KCl/LiCl entre el 1.0 y el 1.2, formuladas en las proximidades de los puntos invariantes de los sistemas ternarios mencionados en el párrafo anterior y *a priori* cercanas a los puntos *invariantes* de los subsistemas objeto de estudio.

Adicionalmente, se evaluaron experimentalmente las composiciones indicadas por las dos referencias encontradas en la revisión bibliográfica de este sistema. La primera de ellas (Gasalaniev [253]) reporta una temperatura de 386 °C y una composición molar entre el 43-47 % LiCl, 5-6 % NaCl 18-22 % KCl y 30-29 % $SrCl_2$ para el supuesto invariante eutéctico cuaternario $L_e \leftrightarrow$ LiCl-NaCl-$SrCl_2$-$K_2Sr_3Cl_8$, considerando como fase estable $K_2Sr_3Cl_8$ en vez de KSr_2Cl_5. La segunda referencia (Gheribi [254]) informa de una composición molar constituida por 46.9 % LiCl, 6.2 % NaCl, 38 % KCl y 8.90 % $SrCl_2$ que funde a 324 °C sin dar detalles sobre el equilibrio de fases y a que invariante se refiere, aunque por la temperatura que reporta se entiende que correspondería al sistema que presenta la menor temperatura de formación de fase líquida. Ambas composiciones fueron evaluadas experimentalmente tomando para la propuesta de Gasanaliev [253] el valor medio de los porcentajes por él indicados. La Tabla 5.14 recoge todas las composiciones evaluadas.

Todas las composiciones cuaternarias evaluadas fueron primero homogeneizadas mediante una molienda suave y previamente a su estudio mediante ATD-TG, doble ciclo de calentamiento/enfriamiento, fueron analizadas mediante DRX.

Tabla 5.14: Composiciones estudiadas en el sistema cuaternario NaCl-KCl-LiCl-$SrCl_2$

Nombre	%mol LiCl	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$
LiNaKSr-1	38.84	9.55	40.61	11.00
LiNaKSr-2	37.28	7.18	45.40	10.14
LiNaKSr-3	37.90	9.32	44.19	8.59
LiNaKSr-4	41.04	9.02	42.79	7.15
LiNaKSr-5 ([254])	46.90	6.20	38.00	8.90
LiNaKSr-6 ([253])	45	5.50	20.00	29.50

Los difractogramas obtenidos para todas las composiciones fueron totalmente similares y permitieron detectar las difracciones características y mayoritarias del cloruro potásico y del cloruro de estroncio hidratado, así como las asociadas al cloruro de sodio de menor intensidad. En estas muestras se detectaron difracciones muy débiles asociadas al cloruro de litio pese al alto porcentaje molar de este compuesto en las composiciones estudiadas (37.28 %-46.90 % molar). Este hecho indicaba que la energía asociada el proceso de homogeneización por molienda era suficiente para incorporar al cloruro de litio en solución sólida, fundamentalmente en el cloruro sódico, y de forma muy limitada en cloruro potasio. La figura 5.72 presenta a modo ilustrativo el difractograma de una de las composiciones evaluadas.

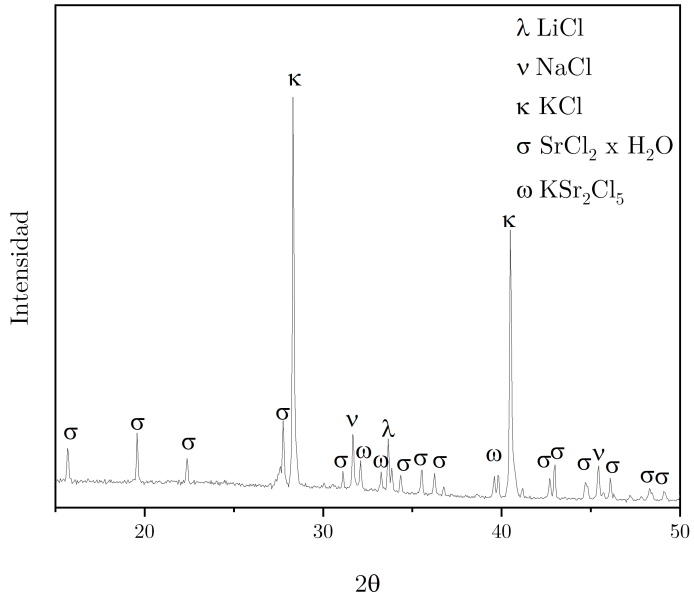


Figura 5.72: Difractograma de la muestra LiNaKSr-3

Composición LiNaKSr-1

El estudio experimental de esta composición mediante ATD-TG se muestra en las figuras 5.73 y 5.74. Durante el primer calentamiento (figura 5.73), se observaron inicialmente los efectos asociados a la deshidratación de la muestra, y posteriormente se detectó un doble efecto endotérmico cercano pero no solapado a 335 °C y 345 °C, que se atribuyeron a la temperatura de primera formación de fase líquida de la composición y la fusión de la misma respectivamente. El primer enfriamiento permitió evaluar muy claramente el comportamiento de esta composición, puesto que se detectaron dos picos exotérmicos, el primero débil a 378 °C y un segundo extremadamente marcado a 314 °C, que se asociaron a los supuestos *invariantes* de los subsistemas pseudoternarios (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 respectivamente, los dos subsistemas del sistema cuaternario en ausencia del compuesto K_2SrCl_4. Por la intensidad de los efectos exotérmicos se puede inferir que esta composición se localizaba en el subsistema pseudoternario (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5.

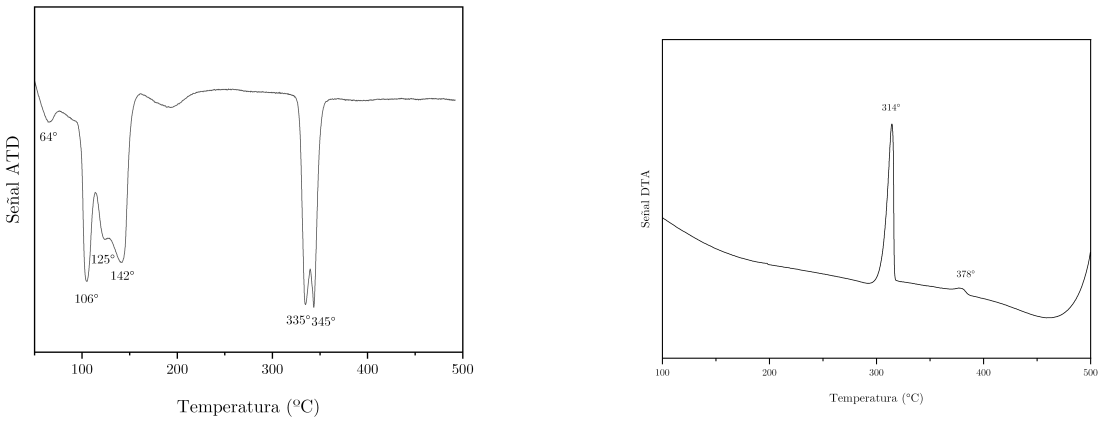


Figura 5.73: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-1: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

El segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento, representado en la figura 5.74, corroboró los resultados del primer ciclo de calentamiento ya que se repitieron los mismos efectos endotérmicos y exotérmicos. La formación de fase líquida y fusión de la composición, casi simultánea, durante el calentamiento, a 332 °C y 341 °C y la solidificación de la composición durante el enfriamiento en dos etapas a 380 °C y 318 °C, asociados a los supuestos *invariantes*, temperaturas mínimas de formación de fase líquida, de los subsistemas pseudoternarios (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 tal como se había indicado anteriormente.

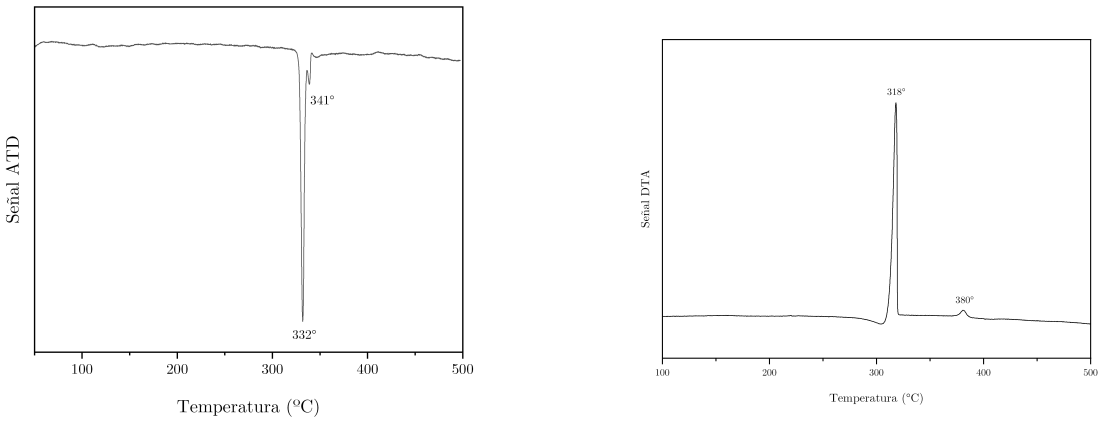


Figura 5.74: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-1: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Remarcar que la temperatura de primera formación de fase líquida no corresponde exactamente con la temperatura del supuesto *invariante* del sistema al que pertenece, sino que es la temperatura específica a la que tiene lugar la primera formación de fase líquida; no existe un punto invariante como tal ya que la temperatura de primera formación de fase líquida es función de la composición.

Composición LiNaKSr-2

Esta composición presentaba respecto a la muestra anterior ligeras variaciones en su contenido, específicamente una menor proporción de NaCl (2.37 %mol), LiCl (1.56 %mol) y $SrCl_2$ (0.86 %mol), que se compensaba con un incremento del 4.79 %mol de KCl. Los resultados obtenidos en la evaluación experimental mediante ATD se presentan en las figuras 5.75 y 5.76.

Durante el primer calentamiento se detectó un doble efecto endotérmico claramente solapado, a 335 °C y 341 °C, totalmente similares a los de la composición anterior. En este caso los efectos endotérmicos, asociados a la primera formación de fase líquida y la fusión total de esta composición, indican que esta formulación se localiza muy cerca o casi se superpone sobre la temperatura mínima de formación de fase líquida, el supuesto *invariante* del subsistema al que pertenezca.

Ahora bien, durante el primer enfriamiento se observó un débil efecto exotérmico a 414 °C

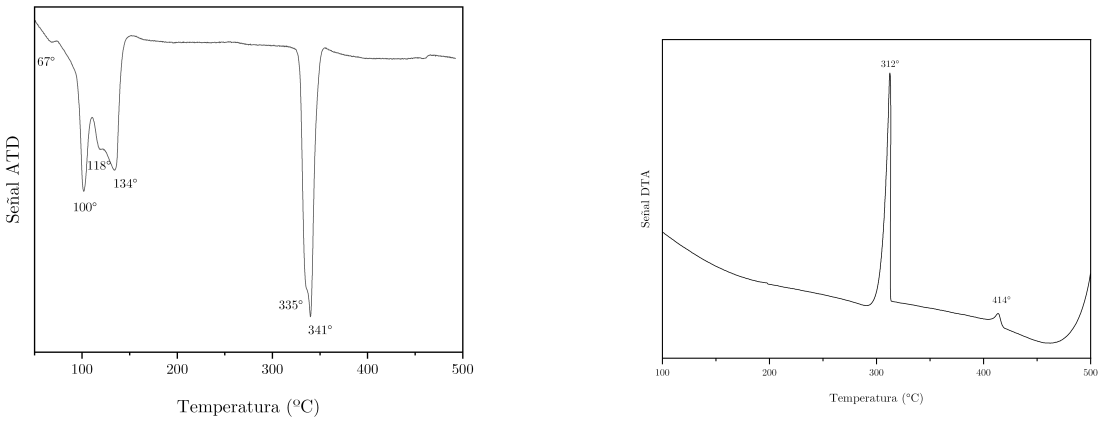


Figura 5.75: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-2: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

y un fuerte pico exotérmico a 312 °C y sin embargo, a diferencia de la muestra anterior, no se detectó el efecto exotérmico en el entorno de los 379 °C. El efecto exotérmico a 312 °C está claramente asociado mínimo de temperatura de primera formación de fase líquida o solidificación de esta composición, el supuesto punto *invariante* del subsistema pseudoternario (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 y por tanto esta composición se localiza claramente en este subsistema.

El débil efecto exotérmico a 414 °C no parece claro que pueda asociarse a la temperatura mínima de formación de fase líquida, la temperatura del supuesto punto (*invariante*) del otro sistema pseudoternario (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ dada la importante diferencia de temperatura encontrada en esta muestra respecto a la anterior. Teniendo en cuenta que esta temperatura es coincidente con la temperatura de formación/disociación del compuesto K_2SrCl_4, esta señal puede relacionarse con el equilibrio $2K_2SrCl_4 \leftrightarrow 3KCl + KSr_2Cl_5$, en definitiva, la formación de KCl y KSr_2Cl_5 que se produce a la temperatura del punto disociación de esta fase.

Por otro lado, esta composición contiene un porcentaje mayor de KCl, del orden de un 5 % molar respecto a la anterior y por tanto esta diferencia parece haber sido suficiente para que, esta composición a diferencia de la anterior, permita detectar los equilibrios asociados al compuesto K_2SrCl_4. Este efecto que se observa en esta composición cuaternaria, puede observarse más claramente en el sistema ternario KCl-LiCl-$SrCl_2$ puesto que composiciones localizadas en el campo primario del cloruro de litio pueden interaccionar con los puntos invariantes LiCl-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ (422 °C) y LiCl-KSr_2Cl_5-KCl (348 °C), mientras que composiciones localizadas en el campo primario del KCl lo hacen con el punto de formación/disociación de la fase K_2SrCl_4 y posteriormente con el punto invariante del sistema LiCl-KSr_2Cl_5-KCl (348 °C) que

corresponde al punto invariante de más baja temperatura en este sistema al que llegan ambas composiciones.

La diferencia en el comportamiento se puede explicar de forma similar a lo que ocurre con las fases en equilibrio en el sistema ternario LiCl-KCl-KSr_2Cl_5. En este sistema, una composición localizada en el campo primario del KCl, durante un ciclo de enfriamiento desde un fundido dará lugar inicialmente a la formación de la fase primaria KCl, posteriormente, al alcanzar la línea eutéctica que limita el campo primario de cristalización de la fase K_2SrCl_4, el equilibrio pasará a ser KCl+K_2SrCl_4 y al seguir enfriando y alcanzar la temperatura de disociación del K_2SrCl_4, 414 °C, el equilibrio evolucionará desde KCl + K_2SrCl_4 a KCl + KSr_2Cl_5 de acuerdo a la reacción de disociación del compuesto K_2SrCl_4, lo que da lugar a esta temperatura a la formación de KCl que se suma al que presentaba inicialmente la muestra, y la nucleación de la fase KSr_2Cl_5. Finalmente, esta composición solidificará a la temperatura del punto invariante (348 °C) del sistema de equilibrio KCl-KSr_2Cl_5-LiCl.

Un proceso equivalente es el que ocurre en esta composición cuaternaria y por tanto la señal a 414 °C corresponde con la disociación del K_2SrCl_4y el efecto exotérmico visible con la formación de KCl y KSr_2Cl_5 que tiene lugar durante la disociación.

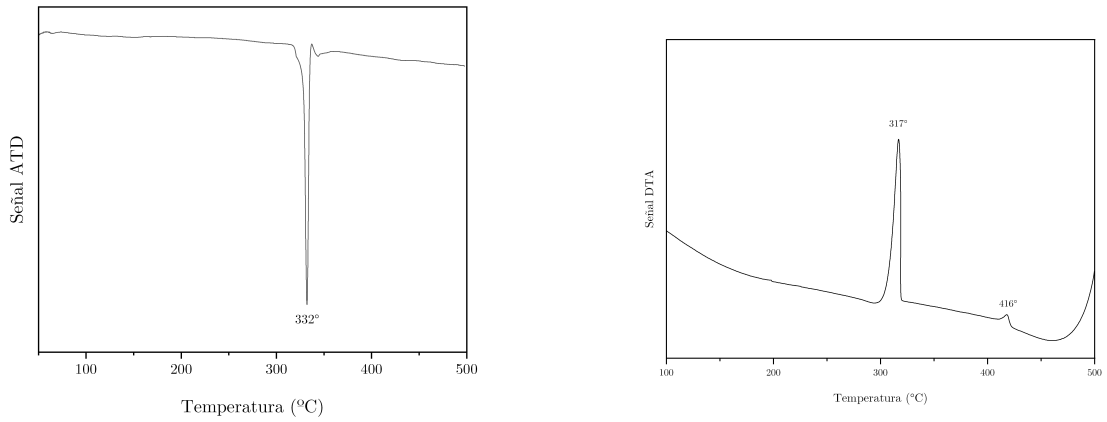


Figura 5.76: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-2: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

En el segundo calentamiento no se apreció el solapamiento del primer efecto endotérmico de la muestra anterior y fijó una temperatura para un único pico endotérmico, bien definido, a 332 °C correspondiente al efecto conjunto de formación de fase líquida y fusión de la composición. Durante el enfriamiento se confirmaron los efectos exotérmicos a 416 °C, débil, y 317 °C,

fuerte y muy bien definido, previamente analizados.

Composición LiNaKSr-3

Los resultados obtenidos en la evaluación experimental de esta composición mediante ATD-TG, en doble ciclo de calentamiento-enfriamiento, se muestran en las figuras 5.77 y 5.78. Los resultados obtenidos fueron muy similares a los de la muestra anterior.

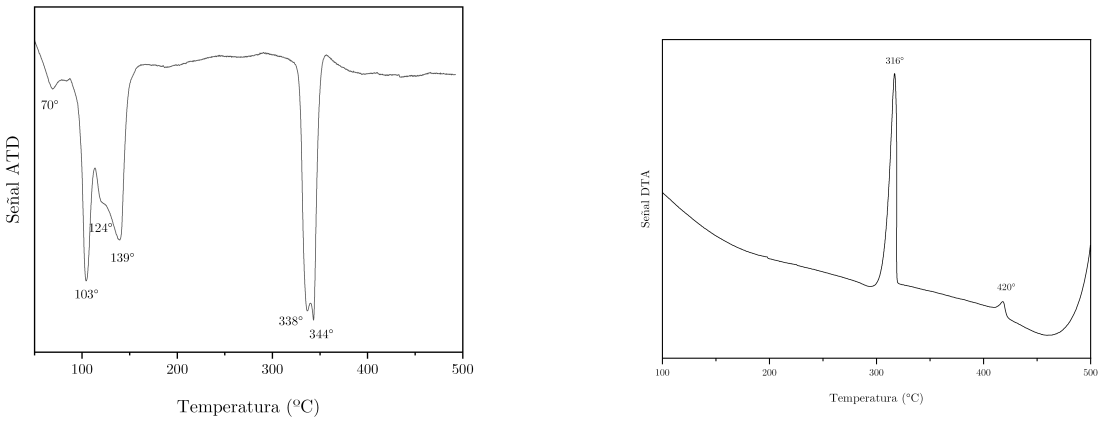


Figura 5.77: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-3: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Durante el primer calentamiento se observó un doble efecto endotérmico solapado a 338 °C y 344 °C, temperaturas ligeramente superiores a la de composición anterior y que igualmente se asociaron a la formación de fase líquida y la fusión total de la composición. Durante el primer enfriamiento se advirtió nuevamente el débil efecto exotérmico a 420 °C, ya ampliamente analizado en la muestra anterior y la fuerte señal exotérmica 316 °C asociado a la temperatura de primera formación de fase líquida de esta composición en el subsistema pseudoternario $(NaK)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-KCl.

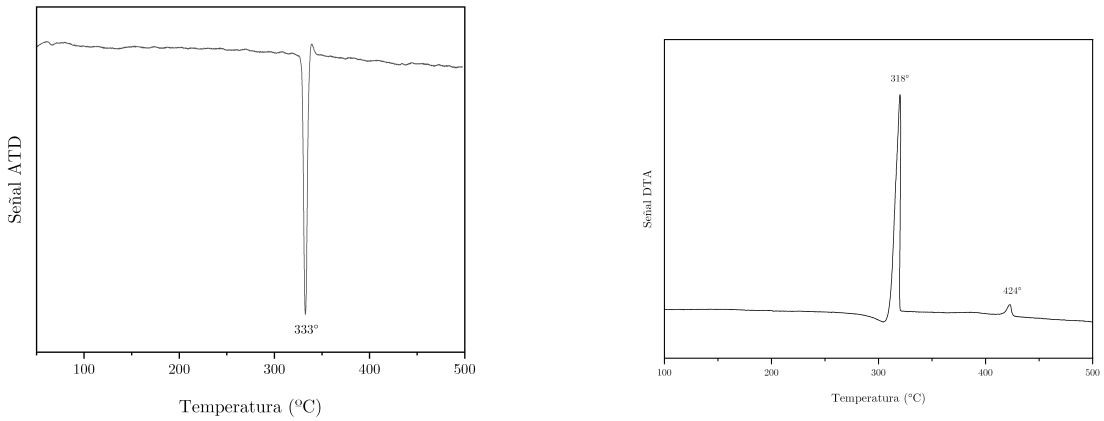


Figura 5.78: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-3: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

En el segundo calentamiento no se apreció el efecto solapado del primer efecto endotérmico del primer calentamiento, solo se observó un único efecto a 333 °C, lo que confirma que la formación de fase líquida y la fusión total de la composición era simultánea y por tanto que la muestra se localizaba muy cercana al supuesto punto que define la temperatura mínima *invariante* del sistema para esta composición. Durante el enfriamiento se confirmaron los efectos exotérmicos a 424 °C y 318 °C ya descritos en las muestras anteriores.

Composición LiNaKSr-4

La evaluación experimental de esta composición se muestra en las figuras 5.79 y 5.80. Durante el primer calentamiento se observó un doble efecto endotérmico solapado a 336 °C y 340 °C que se asocian a la formación de fase líquida y la fusión completa de la composición. Durante el primer enfriamiento se observan nuevamente los efectos exotérmicos a 412 °C y 318 °C, ya ampliamente analizados.

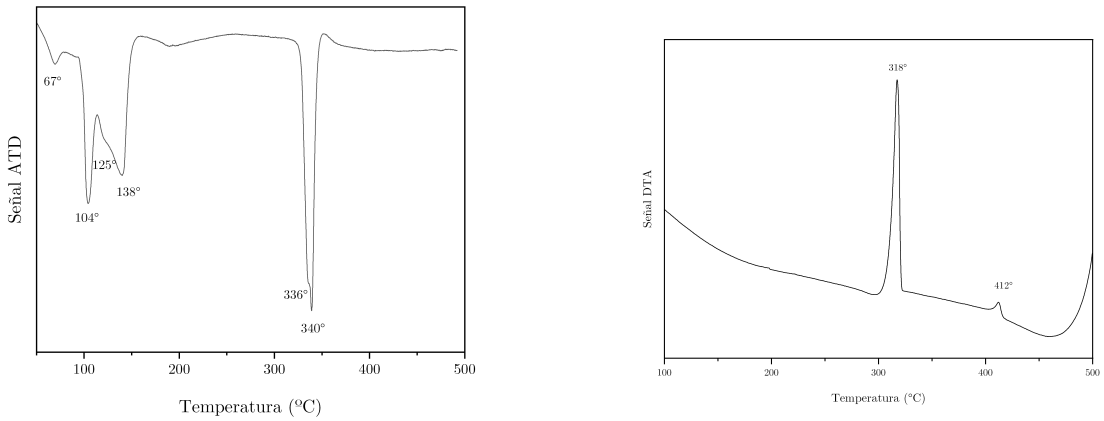


Figura 5.79: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-4: primer ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

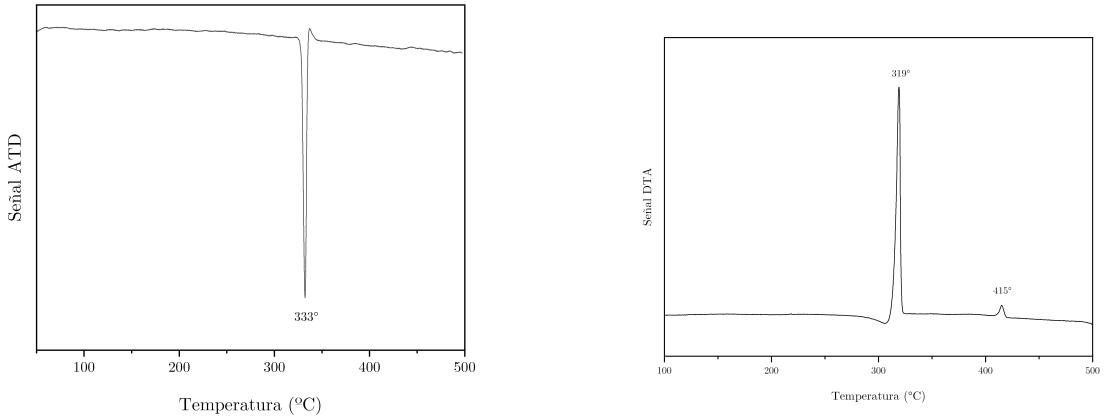


Figura 5.80: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-4: segundo ciclo de calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

En el segundo calentamiento apenas se apreció el efecto solapado durante la fusión y fijó la temperatura del fuerte pico endotérmico a 332 °C y el segundo enfriamiento confirmó los efectos exotérmicos producidos a 415 °C y 319 °C.

Composición LiNaKSr-5

Esta composición corresponde a la propuesta por Gheribi [254]. Previamente homogeneizada, fue analizada por DRX y el difractograma obtenido se recoge en la figura 5.81. El análisis

permitió observar muy claramente las difracciones correspondientes del cloruro de potasio y del cloruro de estroncio hidratado, así como las asociadas al cloruro de sodio, de menor intensidad puesto que su proporción molar era baja. Se detectaron difracciones, relativamente pequeñas, asociadas al cloruro de litio pese al elevado porcentaje molar de este compuesto, el más alto de las muestras evaluadas. (46.84 %). Estos resultados volvieron a poner en evidencia que el LiCl se encuentra en su gran mayoría en solución sólida en el NaCl, puesto que la solubilidad del cloruro de litio en el cloruro potásico es limitada, inferior al 5 % molar, y nula en el cloruro de estroncio.

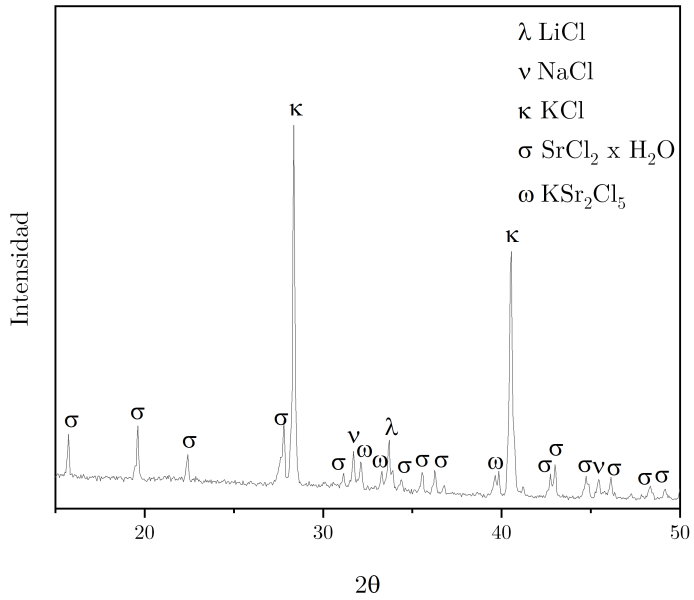


Figura 5.81: Difractograma de la muestra LiNaKSr-5

La evaluación experimental mediante ATD-TG en un ciclo simple de calentamiento/enfriamiento se muestra en la figura 5.82. Durante el calentamiento, se observó un fuerte pico endotérmico a 341 °C, muy nítido y bien marcado que se asocia a la fusión de la composición. Durante el enfriamiento se generó una fuerte señal exotérmica a 305 °C perfectamente definida que en principio puede atribuirse o estar muy cercana a la temperatura mínima, supuesto punto *invariante* del subsistema pseudoternario $(NaK)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-KCl. Esta atribución está también soportada por la ausencia durante el enfriamiento de ningún otro efecto exotérmico, ni en el entorno de los 380 °C ni alrededor de 414 °C. Sin embargo, esta composición presenta el más fuerte efecto de subenfriamiento de las muestras evaluadas, de casi 40 °C con respecto a la temperatura de fusión detectada, muy a tener en cuenta a la hora de considerar la temperatura de primera formación de fase líquida en el sistema.

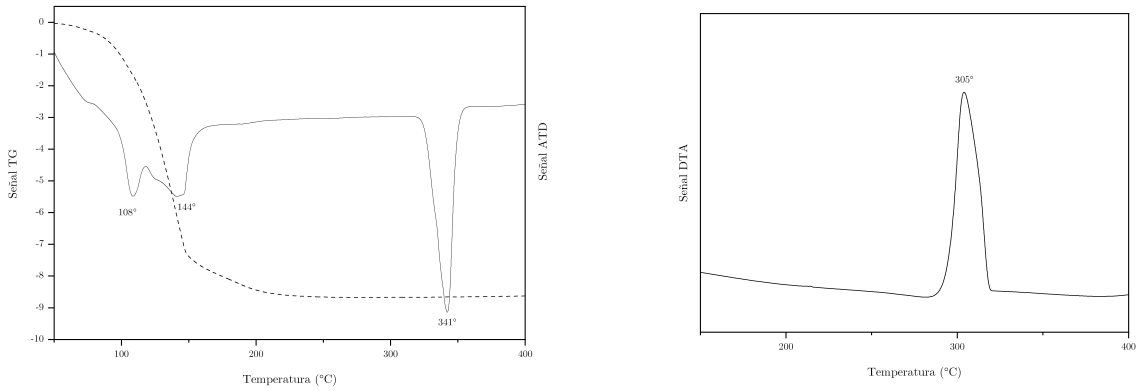


Figura 5.82: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-5: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Composición LiNaKSr-6

El análisis mediante ATD-TG de esta composición, que corresponde a la propuesta de Gasanaliev [253] para el *invariante* del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$-$K_2Sr_3Cl_8$, se realizó mediante un ciclo simple de calentamiento/enfriamiento y mostrados en la figura 5.83. En una primera aproximación y considerando su composición, es esperable un comportamiento diferente al de las muestras anteriores.

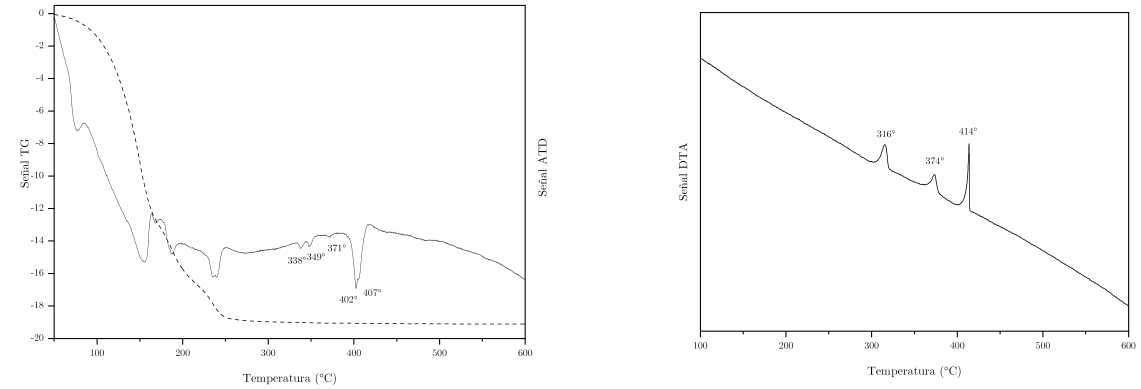


Figura 5.83: Análisis mediante ATD de la muestra LiNaKSr-6: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

El calentamiento reveló, después de los procesos de deshidratación de la muestra, una serie de débiles señales endotérmicas a 338 °C, 349 °C y 371 °C casi solapadas y un marcado efecto

endotérmico a 407 °C que, sin duda, correspondió a la fusión completa de la composición. Los leves efectos endotérmicos casi solapados son similares a los de muestras anteriores y en este caso corresponden a etapas muy incipientes de primera formación de fase líquida.

Sin embargo, los resultados obtenidos durante el enfriamiento permitieron discernir con mucha certeza el comportamiento de esta composición y ofreció información muy relevante sobre la estructura de las temperaturas de primera formación de fase líquida. Se observaron tres efectos exotérmicos bien diferenciados; el primero de fuerte intensidad a 414 °C y dos débiles efectos exotérmicos a 374 °C y 316 °C.

Estas débiles señales a 374 °C y 316 °C se atribuyeron claramente a los supuestos puntos *invariantes*, las temperaturas mínimas de primera formación de la fase líquida (durante el calentamiento), de los subsistemas pseudoternarios (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl_{ss}. Estos resultados vienen a confirman la propuesta de Gasanaliev [253] para la temperatura mínima, del supuesto punto *invariante* del supuesto sistema NaCl-LiCl-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5 a 386 °C considerando $K_2Sr_3Cl_8$ como fase estable (en vez de KSr_2Cl_5). Estos resultados también están de acuerdo con la temperatura mínima obtenida en los resultados de las composiciones cuaternarias evaluadas experimentalmente y la propuesta de Gheribi [254] para la temperatura del también supuesto sistema NaCl-LiCl-KSr_2Cl_5-KCl a 324 °C.

La clara señal exotérmica a 414 °C confirma las señales detectadas en anteriores composiciones y tal como se ha indicado previamente está relacionada con los procesos asociados a la disociación del compuesto K_2SrCl_4 que da lugar a la formación de KCl y KSr_2Cl_5.

5.2.4.3. Conclusiones de la evaluación experimental del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

La evaluación experimental de este sistema permite concluir que la propuesta de Gasanaliev [253] para la temperatura del supuesto punto *invariante* del sistema pseudoternario (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ está en buen acuerdo con los resultados experimentales de este estudio y que la propuesta de Gheribi [254], en este caso para la temperatura del supuesto punto *invariante* de menor temperatura del sistema se acerca a los resultados obtenidos en esta investigación para el sistema pseudoternario (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl_{ss}.

Se ha establecido que las temperaturas de los puntos de primera formación de fase líquida (los supuestos *invariantes*) se localizan en el entorno de 380 °C para el sistema pseudoternario (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y 315 °C para el sistema pseudoternario (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl_{ss}. También se ha establecido que a 414 °C tiene lugar la disociación del compuesto K_2SrCl_4 y que, a temperaturas superiores a ésta, el sistema pseudoternario (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4 presenta un único punto singular, el punto de disociación, no presentando ningún otro supuesto punto invariante. Esta configuración, como será vera en el modelado termodinámico, es equivalente a la que se determina para el sistema LiK-KCl-$SrCl_2$.

En definitiva, el estudio experimental corrobora el hecho de que el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ objeto de estudio presenta dos sistemas pseudoternarios, (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl_{ss} y (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, a temperaturas inferiores a la de formación del compuesto K_2SrCl_4, mientras que a temperaturas superiores a la mencionada tiene existencia el sistema pseudoternario (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4, que queda definido por la temperatura de disociación del compuesto K_2SrCl_4.

Capítulo 6

Evaluación termodinámica del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

6.1. El método CALPHAD

Como se ha indicado en el capítulo 3, el uso exclusivo de métodos experimentales es un trabajo lento y costoso que se hace muy complejo a medida que aumenta el número de componentes del sistema y de las variables a considerar. Gracias al importante desarrollo de los métodos de cálculo, el estudio de diagramas de equilibrio de fases basados en su modelización termodinámica y su uso combinado con los resultados del estudio experimental permiten establecer los diagramas de equilibrio objeto de estudio con una elevada fiabilidad.

En este capítulo se describen los estudios y los resultados obtenidos en la modelización termodinámica de los sistemas que constituyen el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ utilizando la metodología CALPHAD. En la figura 6.1 se describe la metodología empleada para la modelización termodinámica de los diferentes sistemas.

Las funciones de energía libre de Gibbs de las fases del sistema deben ser calculadas a partir de los datos experimentales y termodinámicos disponibles en la literatura y por tanto la recopilación de toda esta información es esencial para una correcta definición del diagrama. No obstante, es fundamental realizar una evaluación critica de los datos recopilados y, puesto que no todos ellos merecen la misma confianza o fiabilidad, se debe atribuir a cada dato

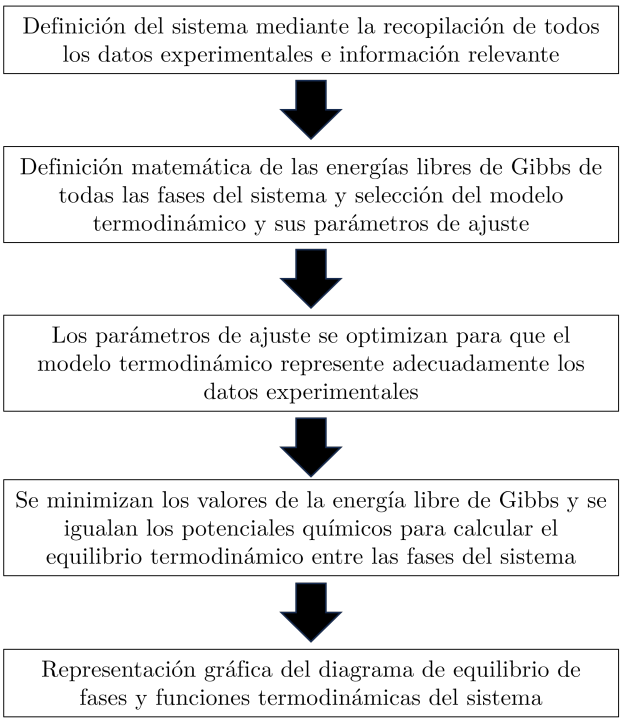


Figura 6.1: Esquema de la metodología CALPHAD

experimental un peso que será función de su propia calidad. Así, los datos más fiables tendrán mayor peso en la optimización de los parámetros que definirán las funciones de energía libre de Gibbs.

La modelización termodinámica de un diagrama de equilibrio de fases hace imprescidible la utilización de modelos para describir las fases que presentan más de un componente. A continuación, se describen los más utilizados:

- Modelos de sustitución aleatoria: distribución aleatoria de los componentes en la red
  - Soluciones diluidas: solución con una muy baja proporción de un segundo componente
  - Soluciones ideales: la energía de interacción entre los componentes de la fase es nula
  - Soluciones regulares: la interacción binaria existente entre los componentes de la fase varía linealmente con la composición
  - Soluciones subregulares: solamente existe interacción binaria entre los componentes

de la fase, que tiene una dependencia polinómica con la composición

- Modelos de subred: las fases están formadas por varias subredes con sus correspondientes factores de ocupación
  - Soluciones ideales: la energía de interacción entre los componentes de la fase es nula
  - Soluciones regulares: la interacción binaria existente entre los componentes de la fase varía linealmente con la composición
  - Soluciones subregulares: solamente existe interacción binaria entre los componentes de la fase, que tiene una dependencia polinómica con la composición
- Modelos para líquidos: útiles para líquidos iónicos
  - Modelo celular: considera la formación de celdas simétricas y asimétricas
  - Modelos cuasiquímicos: atribuyen mayor probabilidad a la ordenación del líquido con composiciones específicas
  - Modelos de subred: líquido formado o procedente de dos subredes

En el campo de los materiales sólidos inorgánicos no metálicos pueden ser empleados el modelo de sustitución aleatoria, el modelo de subred y el modelo para líquidos iónicos. Por otro lado, como se indicaba en el capítulo 3, la extrapolación de los datos termodinámicos básicos a sistemas de multicomponentes está basada en la combinación e interacción de la energía libre de Gibbs de exceso de las fases binarias y ternarias. A este fin, los modelos existentes se pueden subdividir en dos categorías: los modelos simétricos como el de Kohler [160] o el de Muggianu [161] en donde el peso de las contribuciones de los sistemas binarios sobre un sistema ternario o de modo genérico, de los sistemas de orden inferior sobre un sistema de orden superior son equivalentes; o asimétricos como el de Toop [162] o Chou [262], en el que se consideran contribuciones diferentes de los sistemas de orden inferior.

Una solución sólida de sustitución es una mezcla homogénea de componentes a nivel atómico de dos tipos diferentes de átomos en estado sólido y que tiene una estructura cristalina común. En esta estructura, todos los espacios son equivalentes y todos los átomos de los componentes que lo forman pueden sustituirse entre sí. Así, los cloruros de litio y sodio

cristalinos, que presentan una solución sólida completa en el sistema binario que se traslada a los correspondientes sistemas ternarios y al propio sistema cuaternario, poseen una red cúbica centrada en las caras donde los huecos ocupados por los cationes pueden albergar tanto litio como sodio, no existiendo apenas diferencia entre las redes de uno u otro compuesto cuando éstos forman una solución sólida. Por otro lado, la posición preferente de los átomos en la red cristalina permite dividir la estructura en subredes. En definitiva, la estructura cristalina de dichos cloruros se puede dividir en dos subredes cúbicas centradas en las caras entrelazadas, una ocupada por cationes litio y sodio y la otra por aniones cloruro. Este concepto fue introducido por Temkin [263], sugiriendo que la configuración de la entropía de una mezcla de sales podría estimarse suponiendo que todos los cationes se mezclan al azar entre ellos y todos los aniones hacen lo mismo.

Para sólidos, el caso más simple de este tipo de modelos es el de dos subredes con varios constituyentes en cada una, según la expresión 6.1, donde los subíndices p y q dan la proporción de sitios en las dos subredes (en un sólido cristalino n y m son números fijos [155]) y los constituyentes A,B,U,V,W representan átomos, iones, vacantes, etc.

$$(A, B, ...)_n(U, V, W, ...)_m \tag{6.1}$$

La ecuación de la energía de Gibbs de mezcla para una fase bajo este modelo se representa en la ecuación 6.2, donde y_i' y y_j'' son las fracciones de los constituyentes de las subredes 1 y 2 respectivamente. El término ${}^{\varphi}G^{o}_{i:j}$ es la energía de Gibbs de la fase φ cuando solo existe un componente puro en cada subred en base a su superficie de energía de referencia.

$${}^{\varphi}G_m = \sum_i \sum_j y_i' y_j''\ {}^{\varphi}G^{o}_{i:j} + RT(y_i' ln(y_i') + y_j'' ln(y_j'')) +\ {}^{\varphi}G^{E}_{m} \tag{6.2}$$

El sistema estudiado en esta investigación se modela utilizando hasta tres componentes en una subred y uno solo en la otra $(A, B, C)_p D_q$. Considerando una mezcla aleatoria de las especies en una subred, el término de exceso ${}^{\varphi}G^{E}_{m}$ se expresa según la ecuación 6.3, en donde se considera un parámetro de interacción $L_{ij:k}$ para cada subred dependiendo del constituyente de la otra subred.

$$^{\varphi}G_m^E = y'_A y'_B y''_D L_{AB:D} + y'_A y'_C y''_D L_{AC:D} + y'_B y'_C y''_D L_{BC:D} \tag{6.3}$$

Para líquidos, donde existe una red cristalina de muy corto alcance, pese a no existir sitios fijos en el espacio sino una separación completa de cationes en una subred y aniones, vacantes y especies neutras en la otra, se puede pues describir matemáticamente como dos subredes, con especies aniónicas, catiónicas y neutras según la expresión 6.4. En esta expresión, C representa los cationes, A los aniones, Va las vacantes hipotéticas y B las especies neutras. La carga de un ion se indica como v y los índices i, j y k se utilizan para indicar constituyentes específicos (en los sucesivo se omitirán). Los valores de p y q son números estequiométricos que varían con la composición, que para mantener la electroneutralidad de la red se calculan a partir de la ecuación 6.4.

$$\begin{gathered}(C^{+v_i})_p(A^{-v_j}, Va, B_k^o)_q \\ p = \sum_j v_j y_{A_j} + q y_{Va} \\ q = \sum_i v_i y_{C_i}\end{gathered} \tag{6.4}$$

Teniendo en cuenta lo anterior, la energía de Gibbs total de mezcla de la fase líquida y la de exceso de esta misma fase vienen dadas por las ecuaciones 6.5 y 6.6.

$$\begin{aligned}&^{liq}G_m - H^{SER} = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j}\ {}^{liq}G^o_{C_i:A_j} + q y_{Va} \sum_k y_{C_i}\ {}^{liq}G^o_{C_i} + q \sum_k y_{B_k}\ {}^{liq}G^o_{B_k} + \\ &+\ RT\left[p \sum_i y_{C_i} ln(y_{C_i}) + q\left(\sum_i y_{A_j} ln(y_{A_j}) + y_{Va} ln(y_{Va}) + \sum_k y_{B_k} ln(y_{B_k})\right)\right] +\ {}^{liq}G_m^E\end{aligned} \tag{6.5}$$

$$\begin{aligned}&^{liq}G_m^E = \sum_{i_1}\sum_{i_2}\sum_j y_{i_1} y_{i_2} y_j L_{i_1 i_2:j} + \sum_{i_1}\sum_{i_2} y_{i_1} y_{i_2} y_{Va} L_{i_1 i_2:Va} \sum_i \sum_{j_1}\sum_{j_2} y_i y_{j_1} y_{j_2} L_{i:j_1 j_2} + \\ &+ \sum_i \sum_j y_i y_j y_{Va} L_{ij:Va} + \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k L_{ij:k} + \sum_i \sum_k y_i y_k y_{Va} L_{ik:Va} + \sum_{k_1}\sum_{k_2} y_{k_1} y_{k_2} y_j L_{k_1 k_2}\end{aligned} \tag{6.6}$$

Calculadas las funciones de energía de Gibbs para las fases del sistema, se puede calcular el diagrama de equilibrio de las mismas. Así, el estado de equilibrio del sistema cerrado, en condiciones de temperatura y presión constantes, está determinado por un mínimo global en la energía de Gibbs del sistema completo expresado como la suma de la de cada una de sus fases (ver expresión 6.7).

$$^{TOTAL}G_m(T,P,x_i) = \sum_{\varphi} {}^{\varphi}G_m(T,P,x_i) \tag{6.7}$$

Las condiciones de equilibrio del sistema imponen las restricciones a tener en cuenta a la hora de minimizar la función anterior. Una de las opciones es hacer uso del teorema de Lagrange, que, introduciendo un multiplicador de Lagrange por cada una de las restricciones a las que está sujeto el sistema, permite transformar el problema anterior en la función lagrangiana mostrada en la expresión 6.8 donde cada i es una restricción a la que está sometido el sistema.

$$L = G + \sum_i \lambda_i f(T,P,x_i) \tag{6.8}$$

Se tiene entonces que un extremo local no restringido de L coincide con un extremo restringido de la energía de Gibbs del sistema. Así, el punto mínimo de L viene dado por la condición $\nabla L = 0$, proporcionando un conjunto de ecuaciones que definen el estado de equilibrio del sistema. Mediante métodos numéricos, ThermoCalc, en base al trabajo de Jansson [264], resuelve el problema.

Una vez seleccionados los modelos para describir las funciones de energía libre de Gibbs y organizada toda la información experimental recopilada, se crea la base de datos y se procede a realizar el ajuste de los parámetros de interacción binarios y ternarios para las fases del sistema. En dicho ajuste ha de tenerse en cuenta que los parámetros adecuados serán aquellos para los que se consiga reproducir con el menor error posible el mayor número de resultados experimentales.

Como se indicó en el capítulo 3, el programa utilizado en esta investigación, para la aplicación de la metodología CALPHAD, es el ThermCalc, que utiliza un método de optimización para el ajuste de los parámetros de interacción llamado *principio de máxima verosimilitud*, propuesto por Jansson [264]. Este método supone una mejora frente a otros métodos como el

de mínimos de cuadrados aplicado a diferentes tipos de datos simultáneamente [265], ya que no solamente consiste en minimizar los errores entre los datos calculados y experimentales, sino que establece un criterio para el mejor ajuste, separando los datos en conjuntos de diferente precisión y distinguiendo entre variables independientes y dependientes.

El criterio de mejor ajuste se basa por tanto en el *principio de máxima verosimilitud*, de acuerdo al cual, la mejor estimación de los parámetros maximizan la función de verosimilitud Q para N datos experimentales utilizados, de acuerdo a la expresión 6.9, siendo F_i una función de distribución de los valores medidos para el experimento i, $\overline{z}_i^0$ los datos experimentales y $\overline{w_i}$ un parámetro estadístico de la función de densidad de probabilidad del experimento i.

$$Q = \prod_{i=1}^{N} F_i(\overline{z}_i^0, \overline{w_i}) \tag{6.9}$$

Aplicar la ecuación anterior implica conocer la función de distribución de los valores de todos los experimentos, algo que generalmente no se dispone. Para solventar esta problemática, se supone una distribución gaussiana de los valores experimentales y por tanto una distribución normal, de acuerdo a la ecuación 6.10, en donde V_i es la matriz de covarianza de las variables medidas en el experimento i y $\overline{\mu}_i$ el valor verdadero del experimento i.

$$F_i = 2\pi - \frac{nz_i}{2} det(V_i)^{1/2} exp(-\frac{1}{2}(\overline{z}_i^0 - \overline{\mu}_i)^T V_i^{-1}(\overline{z}_i^0 - \overline{\mu}_i)) \tag{6.10}$$

La maximización de la función Q es compleja y el problema puede simplificarse teniendo en cuenta que el máximo de dicha función coincide con el máximo de los factores exponenciales de las funciones F_i. Así, se define S como el estimador de la bondad del ajuste según la expresión 6.11:

$$S = \sum_{i=1}^{N} \left((\overline{z}_i^0 - \overline{\mu}_i)^T V_i^{-1}(\overline{z}_i^0 - \overline{\mu}_i) \right) \tag{6.11}$$

A la hora de describir experimentalmente el estado de equilibrio de un sistema cabe distinguir entre variables independientes ($x_{i,j}$ variable independiente j del experimento i), que son canti-

dades medibles que definen las condiciones del estado de equilibrio, y variables dependientes ($y_{i,j}$ variable independiente j del experimento i), que recogen la respuesta del sistema a las condiciones del equilibrio establecidas por las variables independientes. Teniendo en cuenta esta descripción, el estimador de la bondad del ajuste puede ser expresado según la ecuación 6.12 como la suma de la desviación delos valores observados respecto a los valores calculados, ponderado con la desviación estándar de cada variable. En dicha ecuación el asterisco indica el valor estimado, A es el vector cuyos elementos son los parámetros a estimar, $y^c_{i,j}$ el valor calculado para la variable dependiente j del experimento i y $\sigma x_{i,j}$ y $\sigma y_{i,j}$ las desviaciones estándar de la variable independiente o dependiente j del experimento i respectivamente.

$$S = \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{j}^{nx_i} \left(\frac{x^0_{i,j} - x^*_{i,j}}{\sigma x_{i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{ny_j} \left(\frac{y^0_{i,j} - y^c_{i,j}(x^*_{i,j}A^*)}{\sigma y_{i,j}} \right)^2 \right) \tag{6.12}$$

Para calcular la energía de Gibbs de las distintas fases, la temperatura, la presión y los potenciales químicos son tratados como variables independientes; las variables de estado seleccionadas son empleadas para definir las condiciones en las que se calcula el estado de equilibrio. Las variables dependientes del sistema, es decir, la respuesta de éste puede establecerse en función de las variables independientes y los parámetros de ajuste, siendo posible utilizar prácticamente cualquier tipo de información experimental.

6.2. Modelización termodinámica

6.2.1. Datos experimentales y modelos termodinámicos

Toda la información relevante obtenida en el capítulo anterior de la evaluación experimental del sistema binario KCl-$SrCl_2$, los sistemas ternarios NaCl-KCl-$SrCl_2$, LiCl-NaCl-$SrCl_2$ y LiCl-KCl-$SrCl_2$ y del propio sistema cuaternario será incorporada al proceso de modelización termodinámica del sistema. Estos datos experimentales reducirán notablemente el peso de ciertos datos disponibles en la literatura.

La modelización termodinámica del sistema considerará, por un lado, las fases sólidas que presentan soluciones sólidas (LiCl, NaCl y KCl), y por otro, el líquido y las fases sólidas

restantes $SrCl_2$, KSr_2Cl_5 y K_2SrCl_4 que no presentan soluciones sólidas. Las diferentes fases serán descritas de la siguiente forma:

- Fase cúbica: los compuestos LiCl, NaCl y KCl comparten la misma estructura cristalina cúbica centrada en las caras en las que cambia ligeramente el parámetro de red. Por tanto, se ha considerado que todas ellas pueden agruparse en una única fase donde de manera aleatoria los distintos cationes ocupan sus lugares en la red catiónica

- $SrCl_2$: posee una estructura cristalina hexagonal que ni incorpora ni se incorpora en solución sólida a niveles relevantes para el cálculo termodinámico en el resto de las fases sólidas del sistema

- Compuestos intermedios K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5: ambos poseen estructura monoclínica, se modelan como compuestos puros independientes y al igual que el cloruro de estroncio, tampoco presentan soluciones sólidas

- Fase líquida: todas las fases líquidas del sistema son miscibles entre sí y se agrupan en una sola fase sin existencia de inmiscibilidad líquida reportada en la bibliografía. Dada la naturaleza química de los constituyentes, compuestos iónicos fundamentalmente, se considera la fase líquida como un líquido iónico en los que los cationes y los aniones se mezclan aleatoriamente entre sí.

La modelización termodinámica de los diferentes sistemas que constituyen el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ se ha realizado utilizando el modelo de subred donde se considera para la fase cúbica (LiCl, NaCl y KCl) y la fase líquida un modelo de soluciones sólidas de sustitución en que las redes cristalinas de la fase cúbica pueden subdividirse en subredes. En la fase líquida, la ordenación cristalina de muy corto alcance es tratada de igual manera. El modelo geométrico simétrico propuesto por Muggianu [161] es el que ha sido utilizado puesto que ha dado excelentes resultados en la modelización de otros sistemas previamente realizados por el grupo de investigación donde se enmarca este trabajo [145, 266] y por otros autores para algunos de los cloruros presentes en el citado sistema cuaternario [204, 267-270].

Los dos compuestos intermedios K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 se modelan como compuestos puros. Se definen sus funciones de Gibbs, donde se tiene ya en cuenta el estado de referencia de todos los compuestos, a partir de los compuestos constituyentes según su estequiometría y de una función de ajuste a los datos experimentales determinada en esta investigación (ver ecuaciones 6.13 y 6.14).

$$^{\circ}G^{\mathrm{K_2SrCl_4}}_{K^+,Sr^{2+}:Cl^-} = 2\ {}^{\circ}G^{cub}_{K^+:Cl^-} + {}^{\circ}G^{\mathrm{SrCl_2}-\alpha}_{Sr^{2+}:Cl^-} + f_1(T) \tag{6.13}$$

$$^{\circ}G^{\mathrm{KSr_2Cl_5}}_{K^+,Sr^{2+}:Cl^-} = {}^{\circ}G^{cub}_{K^+:Cl^-} + 2\ {}^{\circ}G^{\mathrm{SrCl_2}-\alpha}_{Sr^{2+}:Cl^-} + f_2(T) \tag{6.14}$$

La aplicación del modelo descrito al sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ devuelve las expresiones 6.15 para la fase líquida y la fase cúbica:

$$\begin{aligned} \text{Cúbica:}\quad & (Li^+, Na^+, K^+)_m(Cl^-)_n \\ & m = n = 1 \\ \text{Líquida:}\quad & (Li^+, Na^+, K^+, Sr^{2+})_p(Cl^-)_q \\ p = q = y_{Cl^-} &= y_{Li^+} + y_{Na^+} + y_{K^+} + y_{Sr^{2+}} = 1 \end{aligned} \tag{6.15}$$

La energía de Gibbs de la fase líquida se recoge en la ecuación 6.16, donde ${}^{liq}G^{\circ}_{i:Cl^-}$ son las energías de Gibbs de los componentes LiCl, NaCl, KCl y $SrCl_2$ en estado líquido, cuyos coeficientes se encuentran en la tabla 6.1. En la expresión de exceso, ecuación 6.17, $L_{i,j:Cl^-}$ indica el parámetro de interacción del sistema binario *ij* de los cationes Li^+, Na^+, K^+ y Sr^{2+} tomados dos a dos y $L_{i,j,k:Cl^-}$ representa el parámetro de interacción del sistema ternario *ijk*.

$$^{liq}G_m = y_{Cl^-} \sum_i y_i\ {}^{liq}G^{\circ}_{i:Cl^-} + RT\left(p \sum_i y_i \ln y_i + q y_{Cl^-} \ln y_{Cl^-}\right) + {}^{liq}G^E_m \tag{6.16}$$

$$^{liq}G^E_m = y_{Cl^-}\left(\sum_i \sum_j y_i y_j L_{i,j:Cl^-} + \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k L_{i,j,k:Cl^-}\right) \tag{6.17}$$

La energía de Gibbs de la fase cúbica se recoge en la expresión 6.18, donde ${}^{cub}G^{\circ}_{j:Cl^-}$ son las energías de Gibbs de los componentes LiCl, NaCl y KCl en fase sólida cuyos coeficientes se encuentran en la tabla 6.1.

$$^{cub}G_m = y_{Cl^-} \sum_j y_j \; ^{cub}G^{\circ}_{j:Cl^-} + RT\left(p\sum_j y_j \ln y_j + q y_{Cl^-} \ln y_{Cl^-}\right) + {}^{cub}G^E_m \tag{6.18}$$

$$^{cub}G^E_m = y_{Cl^-}\left(\sum_i \sum_j y_i y_j L_{i,j:Cl^-}\right) \tag{6.19}$$

Una vez aplicado el modelo al sistema de estudio, se procede a calcular todos los subsistemas binarios, ajustando sus parámetros de interacción a los datos experimentales disponibles. Para los sistemas de orden superior, se parte de los parámetros mencionados y se utiliza el modelo simétrico de Muggianu [161], en donde también se utilizan parámetros de interacción ternarios para ajustar los datos experimentales disponibles de dichos sistemas pero sólo en la fase líquida.

6.2.2. Base de datos termodinámicos

Para la aplicación del modelo de subredes descrito en el apartado anterior y la extrapolación de los datos obtenidos a sistemas de orden superior, es necesario generar una base de datos unívoca, donde todos los subsistemas se referencien de una misma fuente armonizada creando una estructura común, determinada en esta investigación y denominada *LiNaKSr-Cl Database*.

Las tablas 6.1 y 6.2 muestran las funciones de energía libre de Gibbs utilizadas en el cálculo, para todos los componentes del sistema y para todas las fases que se forman.

Tabla 6.1: Parámetros termodinámicos de las fases sólidas del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol)

Parámetro	Función	Referencia
Cúbica		
$G^o_{Li^+;Cl^-}$	$-423\,060.632 + 246.63631T - 44.70478Tln(T) - 0.008963825T^2 - 3.105\,803\,33 \times 10^{-7}T^3 + 97\,228.85T^{-1}, 298.15 < T < 883.00$ K $-436965.082 + 444.221107T - 73.30619Tln(T) + 0.004715054T^2 - 16535.25T - 1, 883.00 < T < 2000.00$ K	[271]
$G^o_{Na^+;Cl^-}$	$-428\,670.013 + 303.999885T - 56.304Tln(T) + 0.0065164T^2 - 3.645\,833\,33 \times 10^{-6}T^3 + 171\,285T^{-1}, 298.15 < T < 900.00$ K $-430\,442.929 + 327.448736T - 59.853Tln(T) + 0.0097311T^2 - 4.1937 \times 10^{-6}T^3 + 344\,055T^{-1}, 900.00 < T < 1073.80$ K $-338\,820.982 - 291.12905T + 25.246Tln(T) - 0.03806665T^2 + 2.9401 \times 10^{-6}T^3 - 19\,891\,900T^{-1}, 1073.80 < T < 1500$ K $-437\,824.228 + 389.753306T - 66.944T * ln(T), 1500 < T < 2000.00$ K	[271]
$G^o_{K^+;Cl^-}$	$-452\,489.937 + 263.149637T - 51.2948Tln(T) - 0.00140523T^2 - 1.731\,001 \times 10^{-6}T^3 + 76\,732T^{-1}, 298.15 < T < 700.00$ K $-487\,176.143 + 762.308381T - 127.7773Tln(T) + 0.07296818T^2 - 1.519\,090\,9 \times 10^{-5}T^3 + 3\,002\,008T^{-1}, 700.00 < T < 800.00$ K $-729\,641.417 + 3635.724\,94T - 553.3953Tln(T) + 0.404611005T^2 - 6.358\,706\,9 \times 10^{-5}T^3 + 28\,867\,854T^{-1}, 800.00 < T < 1045.00$ K $-9\,292\,757.86 + 83\,732.6479T - 11\,945.8623Tln(T) + 7.09895192T^2 - 7.957\,354\,27 \times 10^{-4}T^3 + 1.229\,243\,79 \times 10^{9}T^{-1}, 1045.00 < T < 1100.00$ K $-469\,544.033 + 429.820456T - 73.3994Tln(T), 1100.00 < T < 2000.00$ K	[271]
α-**$SrCl_2$** (hexagonal)		
$G^o_{Sr^{2+};Cl^-}(\alpha)$	$-854\,106.066 + 420.278437T - 79.48261Tln(T) + 8.960\,18 \times 10^{-4}T^2 - 2.998\,185 \times 10^{-6}T^3 + 220\,429.85T^{-1}, 298.15 < T < 600.00$ K $-902\,587.77 + 1161.809\,01T - 194.5439Tln(T) + 0.123364T^2 - 2.769\,361\,67 \times 10^{-5}T^3 + 4\,079\,923T^{-1}, 600.00 < T < 1000.00$ K $-890\,870.39 + 755.700496T - 123.0096Tln(T), 1000.00 < T < 1147.00$ K $-869\,754.579 + 607.59701T - 104.6Tln(T), 1147.00 < T < 2000.00$ K	[271]
β-**$SrCl_2$ (ortorrómbica)**		
$G^o_{Sr^{2+};Cl^-}(\beta)$	$-848\,097.866 + 414.270237T - 79.48261Tln(T) + 8.960\,18 \times 10^{-4}T^2 - 2.998\,185 \times 10^{-6}T^3 + 220\,429.85T^{-1}, 298.15 < T < 600.00$ K $-896\,579.57 + 1155.800\,81T - 194.5439Tln(T) + 0.123364T^2 - 2.769\,361\,67 \times 10^{-5}T^3 + 4\,079\,923T^{-1}, 600.00 < T < 1000.00$ K $-884\,862.19 + 749.692296T - 123.0096Tln(T), 1000.00 < T < 1147.00$ K $-863\,746.379 + 601.58881T - 104.6Tln(T), 1147.00 < T < 2000.00$ K	[271]
K_2SrCl_4 (monoclínica)		
$G^\circ_{K^+,Sr^{2+}:Cl^-}$	$2\ {}^{cub}G^\circ_{K^+:Cl^-} + {}^{SrCl_2-\alpha}G^\circ_{Sr^{2+}:Cl^-} - 10542, 663.15 < T < 2000.00$ K	este trabajo
KSr_2Cl_5 (monoclínica)		
$G^\circ_{K^+,Sr^{2+}:Cl^-}$	${}^{cub}G^\circ_{K^+:Cl^-} + 2\ {}^{SrCl_2-\alpha}G^\circ_{Sr^{2+}:Cl^-} - 9841, 298.15 < T < 2000.00$ K	este trabajo

Tabla 6.2: Parámetros termodinámicos de las fases líquidas del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol)

Parámetro	Función	Referencia
$G^o_{Li^+;Cl^-}$	$-423\,060.632 + 246.63631T - 44.70478Tln(T) - 0.008963825T^2 - 3.105\,803\,33 \times 10^{-7}T^3 + 97\,228.85T^{-1} + 19\,832.2 - 22.4600226T, 298.15 < T < 883.00$ K	[271]
	$-436965.082 + 444.221107T - 73.30619Tln(T) + 0.004715054T^2 - 16535.25T{-}1 + 19\,832.2 - 22.4600226T, 883.00 < T < 2000.00$ K	
$G^o_{Na^+;Cl^-}$	$-428\,670.013 + 303.999885T - 56.304Tln(T) + 0.0065164T^2 - 3.645\,833\,33 \times 10^{-6}T^3 + 171\,285T^{-1} + 28\,158 - 26.2227603T, 298.15 < T < 900.00$ K	[271]
	$-430\,442.929 + 327.448736T - 59.853Tln(T) + 0.0097311T^2 - 4.1937 \times 10^{-6}T^3 + 344\,055T^{-1} + 28\,158 - 26.2227603T, 900.00 < T < 1073.80$ K	
	$-338\,820.982 - 291.12905T + 25.246Tln(T) - 0.03806665T^2 + 2.9401 \times 10^{-6}T^3 - 19\,891\,900T^{-1} + 28\,158 - 26.2227603T, 1073.80 < T < 1500$ K	
	$-437\,824.228 + 389.753306T - 66.944T * ln(T) + 28\,158 - 26.2227603T, 1500 < T < 2000.00$ K	
$G^o_{K^+;Cl^-}$	$-452\,489.937 + 263.149637T - 51.2948Tln(T) - 0.00140523T^2 - 1.731\,001 \times 10^{-6}T^3 + 76\,732T^{-1} + 26\,283.9 - 25.1761494T, 298.15 < T < 700.00$ K	[271]
	$-487\,176.143 + 762.308381T - 127.7773Tln(T) + 0.072968\,18T^2 - 1.519\,090\,9 \times 10^{-5}T^3 + 3\,002\,008T^{-1} + 26\,283.9 - 25.1761494T, 700.00 < T < 800.00$ K	
	$-729\,641.417 + 3635.724\,94T - 553.3953Tln(T) + 0.404611005T^2 - 6.358\,706\,9 \times 10^{-5}T^3 + 28\,867\,854T^{-1} + 26\,283.9 - 25.1761494T, 800.00 < T < 1045.00$ K	
	$-9\,292\,757.86 + 83\,732.6479T - 11\,945.8623Tln(T) + 7.09895192T^2 - 7.957\,354\,27 \times 10^{-4}T^3 + 1.229\,243\,79 \times 10^{9}T^{-1} + 26\,283.9 - 25.1761494T, 1045.00 < T < 1100.00$ K	
	$-469\,544.033 + 429.820456T - 73.3994Tln(T) + 26\,283.9 - 25.1761494T, 1100.00 < T < 2000.00$ K	
$G^o_{Sr^{2+};Cl^-}$	$-854\,106.066 + 420.278437T - 79.48261Tln(T) + 8.960\,18 \times 10^{-4}T^2 - 2.998\,185 \times 10^{-6}T^3 + 220\,429.85T^{-1} + 22\,229.6 - 20.1506586T, 298.15 < T < 600.00$ K	[271]
	$-902\,587.77 + 1161.809\,01T - 194.5439Tln(T) + 0.123364T^2 - 2.769\,361\,67 \times 10^{-5}T^3 + 4\,079\,923T^{-1} + 22\,229.6 - 20.1506586T, 600.00 < T < 1000.00$ K	
	$-890\,870.39 + 755.700496T - 123.0096Tln(T) + 22\,229.6 - 20.1506586T, 1000.00 < T < 1147.00$ K	
	$-869\,754.579 + 607.59701T - 104.6Tln(T) + 22\,229.6 - 20.1506586T, 1147.00 < T < 2000.00$ K	

En las tablas 6.3 a 6.5 se recogen todos los parámetros de interacción binarios y ternarios obtenidos como resultado del proceso de optimización para el sistema de estudio, siendo algunos bibliográficos y otros determinados en esta investigación. Los datos experimentales usados han sido los obtenidos en la evaluación experimental realizada en el capítulo anterior y los disponibles en la bibliografía.

Tabla 6.3: Parámetros de interacción binarios para la fase cúbica del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol)

Parámetro	Función	Referencia
${}^0L_{Li^+,Na^+;Cl^-}$	$6874 + 4.33T$	este trabajo
${}^1L_{Li^+,Na^+;Cl^-}$	1352	este trabajo
${}^0L_{Li^+,K^+;Cl^-}$	17034.49	[204]
${}^1L_{Li^+,Na^+;Cl^-}$	1352	este trabajo
${}^0L_{Na^+,K^+;Cl^-}$	$13\,064.89 + 85.07T - 12.91Tln(T)$	[270]
${}^1L_{Na^+,K^+;Cl^-}$	$-2286.50 - 0.12T$	[270]
${}^2L_{Na^+,K^+;Cl^-}$	830.75	[270]

Tabla 6.4: Parámetros de interacción binarios para la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol)

Parámetro	Función	Referencia
${}^0L_{Li^+,Na^+;Cl^-}$	-4686	[269]
${}^0L_{Li^+,K^+;Cl^-}$	$-17\,758$	este trabajo
${}^1L_{Li^+,K^+;Cl^-}$	188.43	este trabajo
${}^0L_{Li^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$1530 - 3.51T$	este trabajo
${}^0L_{Na^+,K^+;Cl^-}$	-2186.11	[270]
${}^1L_{Na^+,K^+;Cl^-}$	-136.04	[270]
${}^0L_{Na^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$-3865.75 + 0.68T$	este trabajo
${}^1L_{Na^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$-1352.13 + 0.88T$	este trabajo
${}^2L_{Na^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$-198.87 + 0.40T$	este trabajo
${}^0L_{K^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$-15\,870 + 4.04T$	este trabajo
${}^1L_{K^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$-5806 + 2.23T$	este trabajo

Tabla 6.5: Parámetros de interacción ternarios de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (en kJ/mol)

Parámetro	Función	Referencia
${}^0L_{Li^+,Na^+,K+;Cl^-}$	$-37\,500$	este trabajo
${}^0L_{Li^+,Na^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$-18\,500$	este trabajo
${}^0L_{Li^+,K^+,Sr^{2+};Cl^-}$	1100	este trabajo
${}^1L_{Na^+,K^+,Sr^{2+};Cl^-}$	$-40\,000 - 18T$	este trabajo

6.3. Cálculo termodinámico de los sistemas binarios

6.3.1. Sistema LiCl-NaCl

Tal y como se indica en la revisión bibliográfica el sistema es de tipo azeotrópico, presentando el punto azeótropo entre 24.9-26.0 %mol de NaCl y 552-558 °C. Adicionalmente se reporta una cúpula de inmiscibilidad sólida.

Para el cálculo termodinámico de este sistema se toma como referencia el parámetro de interacción de orden cero propuesto por Guo [269] para la fase líquida y se proponen unos parámetros de órdenes cero y uno para la fase cúbica. Como se señaló en el capítulo 3, el orden de los parámetros de interacción indica el tipo de dependencia respecto a la composición; si éste es cero, entonces es independiente de la misma, mientras que, si es de primer orden, la dependencia es lineal. En la tabla 6.3 se muestran los valores de estos parámetros.

El ajuste de los parámetros de interacción binarios de este sistema utilizó los únicos datos experimentales de las funciones termodinámicas disponibles: los datos de Hersh [188] de la entalpía de mezcla del líquido a 740 °C, los de la energía libre de Gibbs para la fase cúbica a 500 °C de Sangster [203] y la actividad del NaCl en el líquido a 827 °C obtenida por Davis [189]. Mencionar que en los dos primeros casos se utilizaron las funciones de ajuste propuestas por los autores en base a sus datos experimentales.

Las figuras 6.2 a 6.4 muestran los datos experimentales mencionados junto a los resultados del modelo representados como curva continua. En el caso de la figura 6.4, se incluye la diagonal correspondiente a un comportamiento ideal, indicando en este caso que la mezcla no se encuentra muy lejos de dicho comportamiento.

En cuanto a la optimización de la energía de Gibbs de la fase cúbica los datos reportados por otros autores, Zemczuzny [173] y Schaefer [174], se alejan considerablemente de la calculada termodinámicamente, y que, sin embargo, son muy próximos a los indicados por Sangster [203]. Puesto que la única referencia experimental para el ajuste de la fase cubica es la presentada por este autor, y dado que es coincidente con la modelización, este ajuste es el utilizado en la optimización de la energía de Gibbs de la fase cubica, figura 6.3, y por tanto, la usada en la

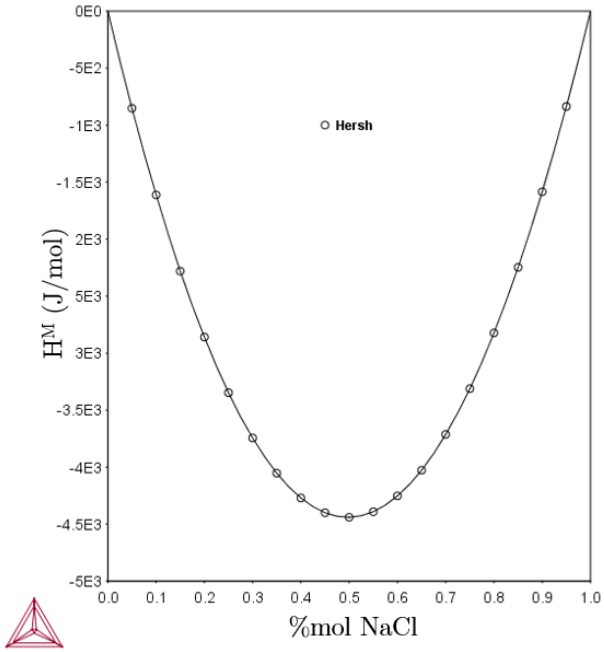


Figura 6.2: Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl a 740 °C junto a los datos experimentales de Hersh [188]

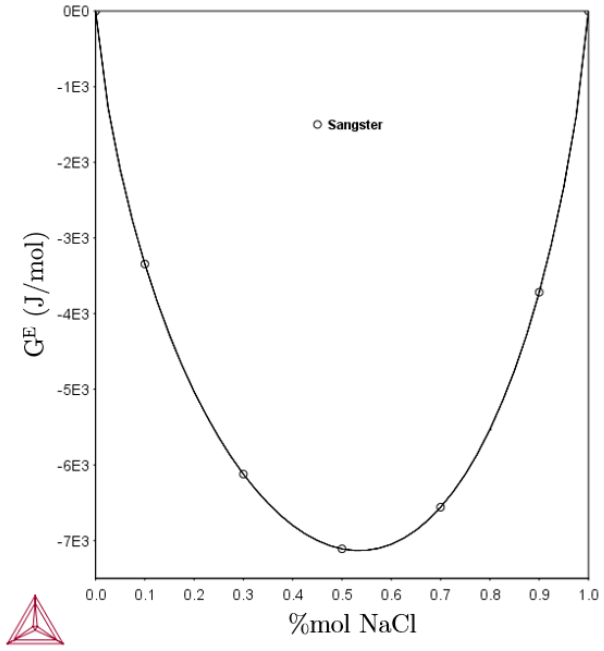


Figura 6.3: Energía de Gibbs de la fase cúbica del sistema LiCl-NaCl a 500 °C junto a los datos experimentales de Sangster [203]

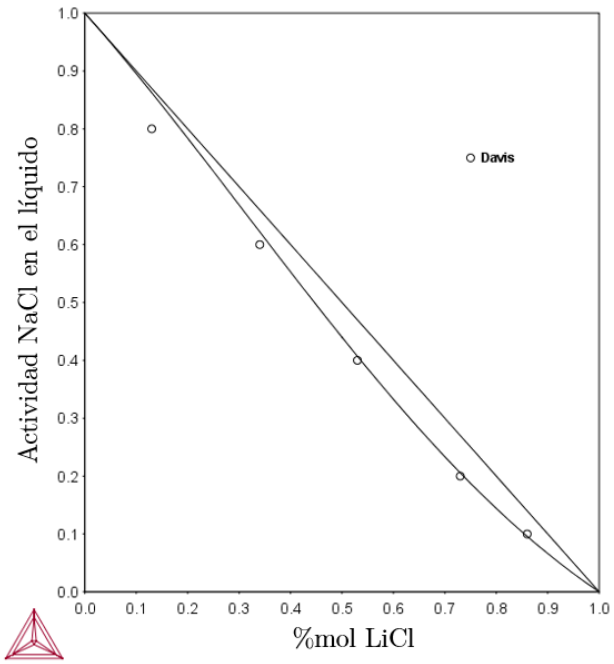


Figura 6.4: Cálculo termodinámico de la actividad del NaCl en la fase líquida del sistema LiCl-NaCl a 827 °C junto a los datos experimentales de Davis [189]

optimización del sistema binario, desechando las de los dos autores mencionados anteriormente. Indicar que otros autores que han modelado este sistema reportan curvas de solvus similares a la obtenida en este trabajo [269, 272].

La figura 6.5 presenta los diagramas de fase calculados a alta y baja temperatura, línea continua, junto a los datos experimentales disponibles en la literatura. Se observa una buena reproducción de la línea del liquidus respecto a los datos bibliográficos, mientras que para mezclas ricas en NaCl el comportamiento de la línea de solidus se aleja ligeramente de éstos.

El modelo indica una temperatura para el punto azeotrópico de 558.0 °C a 26.4 %mol de NaCl y una temperatura de 251 °C y composición 26.4 %mol de NaCl para el punto de consolución. En la tabla 6.6 se recoge el valor calculado junto a los diferentes datos experimentales y calculados encontrados en la bibliografía, mostrando su buen acuerdo entre ellos.

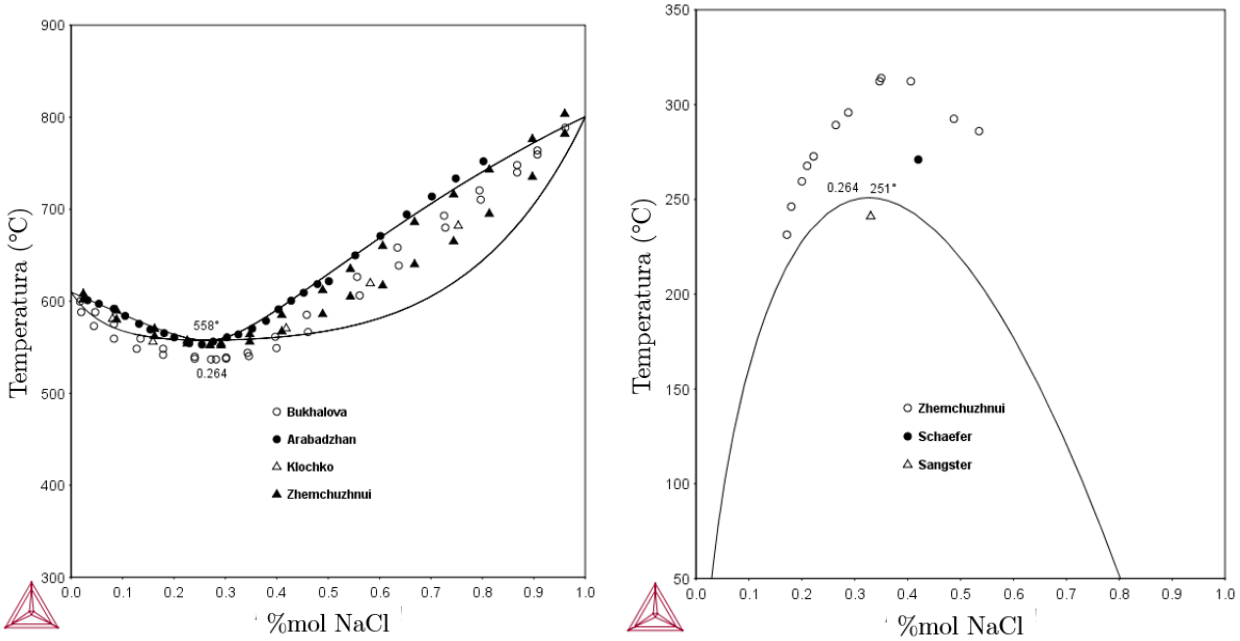


Figura 6.5: Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-NaCl a alta temperatura (izquierda) y baja temperatura (derecha) junto a los datos experimentales [173, 174, 186, 187, 203, 273]

Tabla 6.6: Comparación del punto azeotrópico Líquido ↔ $(LiNa)Cl_{ss}$ en el sistema LiCl-NaCl

%mol LiCl	%mol NaCl	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
75.1	24.9	558.0	experimental	[173]
74.0	26.0	552.0	experimental	[174]
73.7	26.3	558.0	calculado	[269]
73.6	26.4	558.0	calculado	este trabajo

6.3.2. Sistema LiCl-KCl

La revisión bibliográfica puso de manifiesto un sistema binario simple de tipo eutéctico con su correspondiente punto invariante entre 353-357 °C y una composición entre el 58.1 y el 58.7 % mol LiCl.

Para la fase cúbica de este sistema se utiliza el parámetro de interacción de orden cero, independiente de la composición, calculado por Ghosh [204] y para la fase líquida se parte de la consideración de Sangster [203] de solución subregular utilizando un parámetro de interacción de orden cero y otro de orden uno, linealmente dependiente de la composición. En la tabla 6.3 se recogen los valores obtenidos para estos parámetros.

En la optimización de este sistema se utilizaron los datos experimentales del exceso de entalpía del líquido a 740 °C determinados por Hersh [188] y la actividad del LiCl en el líquido a 827 °C medida por Smirnov [206]. Los resultados del modelo, curva continua, junto a los datos experimentales se representan en las figuras 6.6 y 6.7. En la figura 6.7 se incluye la diagonal correspondiente al comportamiento ideal, donde se observa que la mezcla se aleja fuertemente de dicho comportamiento, pudiendo observarse que el cálculo reproduce los datos experimentales reportados en la literatura.

El diagrama de equilibrio de fases obtenido, figura 6.8, presenta un punto invariante eutéctico situado a 357 °C y 58.5 %mol LiCl, dentro del rango de los valores recopilados de la literatura como se muestra en la tabla 6.7.

Tabla 6.7: Comparación del punto invariante eutéctico $L_e \leftrightarrow LiCl_{ss} + NaCl_{ss}$ en el sistema LiCl-KCl

%mol LiCl	%mol KCl	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
58.6	41.4	353.0	experimental	[205]
58.7	41.3	354.0	experimental	[249]
58.1	41.9	355.0	calculado	[204]
58.5	41.5	357.0	calculado	este trabajo

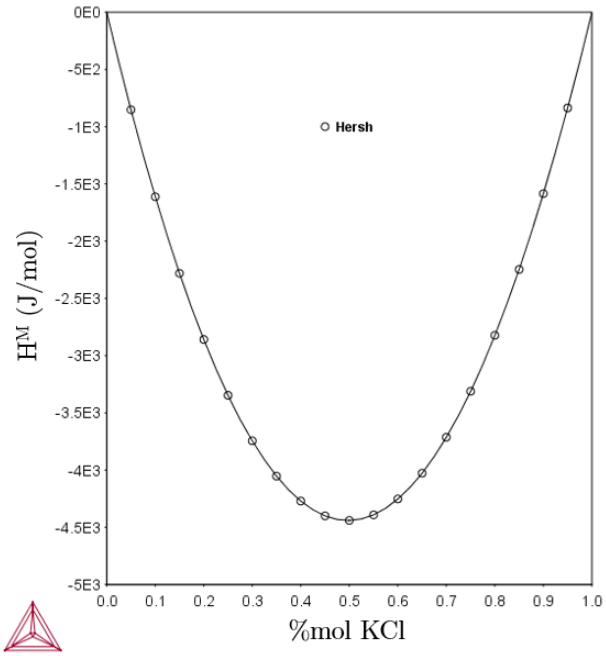


Figura 6.6: Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema LiCl-KCl a 740 °C junto a los datos experimentales de Hersh [188]

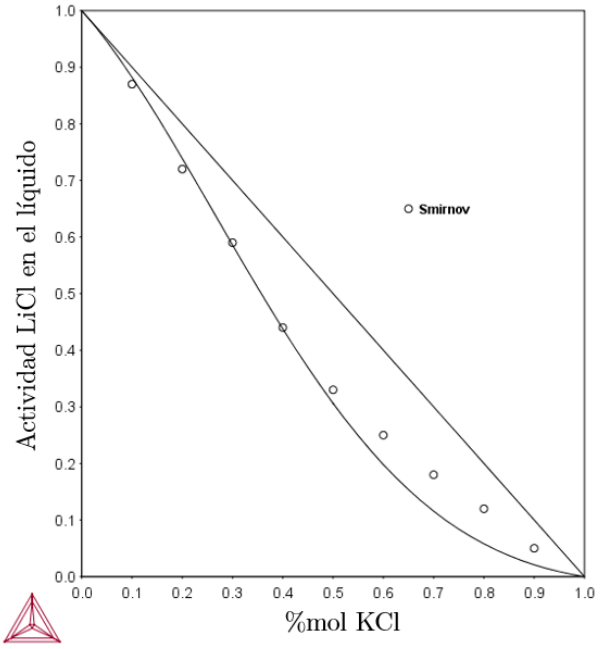


Figura 6.7: Cálculo termodinámico de la actividad del LiCl de la fase líquida del sistema LiCl-KCl a 827 °C junto a los datos experimentales de Smirnov [206]

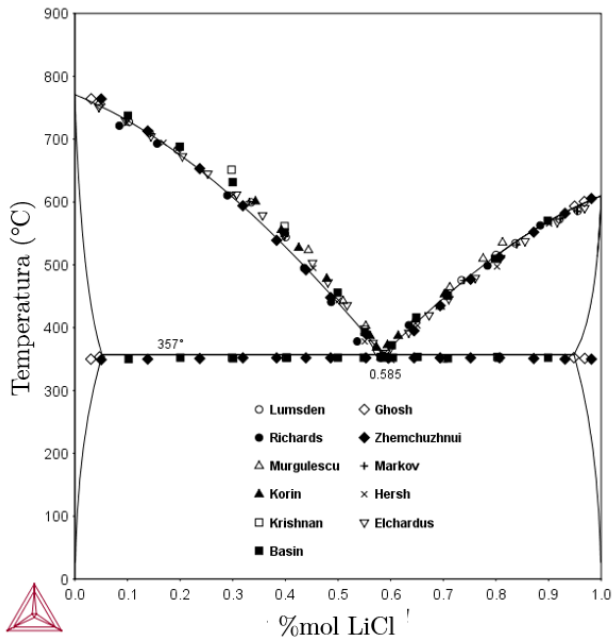


Figura 6.8: Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-KCl junto a los datos experimentales [173, 188, 191, 193, 195, 201, 202, 204, 205, 249]

6.3.3. Sistema LiCl-$SrCl_2$

De acuerdo a la revisión bibliográfica, el sistema es de tipo eutéctico sin soluciones sólidas, reportándose el invariante a temperaturas comprendidas entre 480-492 °C y la composición entre 35.2-37.0 %mol $SrCl_2$. No existe para este sistema ningún estudio en la literatura que realice un cálculo termodinámico del mismo mediante un modelo de subredes.

En el modelo termodinámico se consideran dos parámetros de interacción de órdenes cero, independiente de la composición, y uno, linealmente dependiente de la composición, cuyos valores optimizados se recogen en la tabla 6.3. Puesto que no existen soluciones sólidas no se parametriza ninguna otra fase. Se utilizaron los datos experimentales de entalpía de mezcla de la fase líquida de Oestvold a 900 °C [215] y de Egan [213] a 825 °C para la energía de Gibbs de exceso y la actividad del LiCl en el líquido. Indicar que ambos casos se utilizaron las funciones de ajuste propuestas por los autores en base a sus datos experimentales.

Las figuras 6.9 a 6.11 muestran los datos experimentales mencionados junto a los resultados del modelo, representados como curva continua, advirtiéndose un ajuste muy consistente y fiable. En la figura 6.11 se incluye la diagonal correspondiente a un comportamiento ideal, observándose en este caso que la mezcla se encuentra muy cerca de dicho comportamiento.

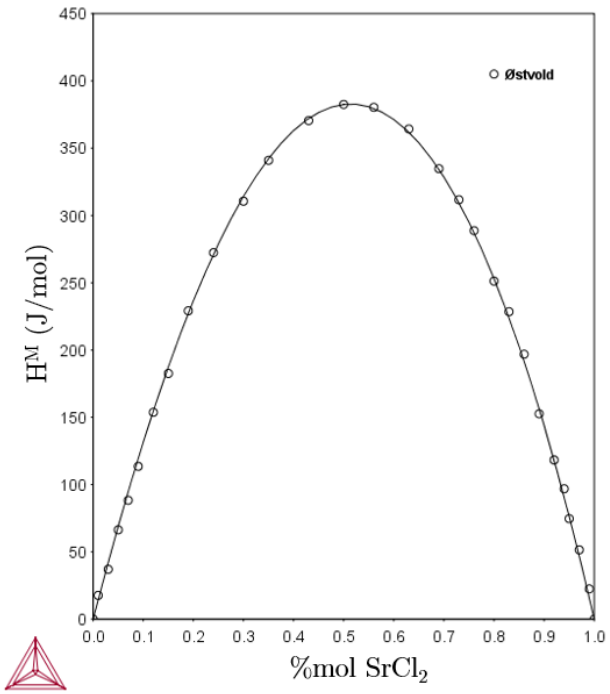


Figura 6.9: Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema LiCl-$SrCl_2$ a 900 °C junto a los datos experimentales de Oestvold [215]

El cálculo indica un único punto invariante eutéctico a 482.0 °C y 35.2 %mol $SrCl_2$, que se compara con los valores establecidos experimentalmente en la tabla 6.8. En la figura 6.12 se muestra el diagrama de fases modelado termodinámicamente, donde se han representado los datos de la bibliografía y puede observarse que el ajuste está totalmente de acuerdo con las propuestas experimentales de este diagrama [196, 208-211], a excepción de los datos reportados por Sandonnini [208].

Tabla 6.8: Comparación del punto invariante eutéctico $L_e \leftrightarrow$ LiCl + $SrCl_2$ en el sistema LiCl-$SrCl_2$

%mol LiCl	%mol $SrCl_2$	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
64.3	35.7	492.0	experimental	[196]
52.7	47.3	480.0	experimental	[208]
63.0	37.0	487.0	experimental	[210]
64.8	35.2	482.0	calculado	este trabajo

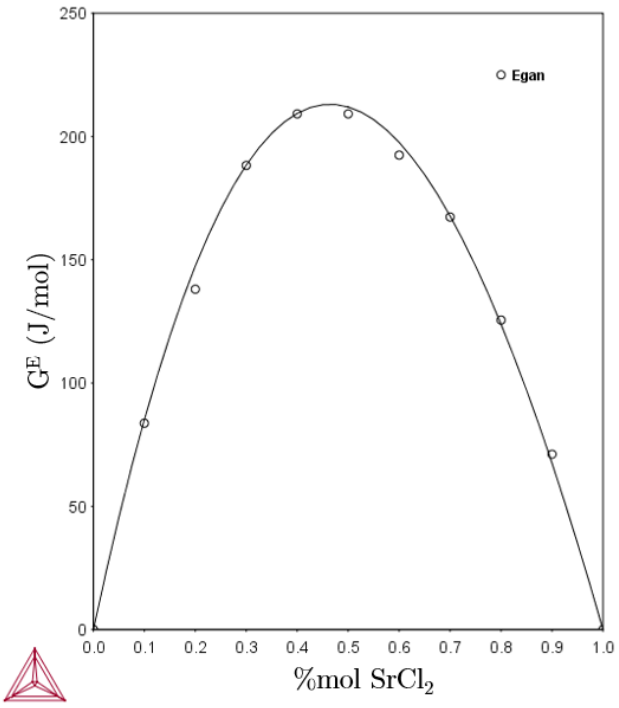


Figura 6.10: Energía de Gibbs de exceso de la fase líquida del sistema LiCl-$SrCl_2$ a 825 °C junto a los datos experimentales de Egan [213]

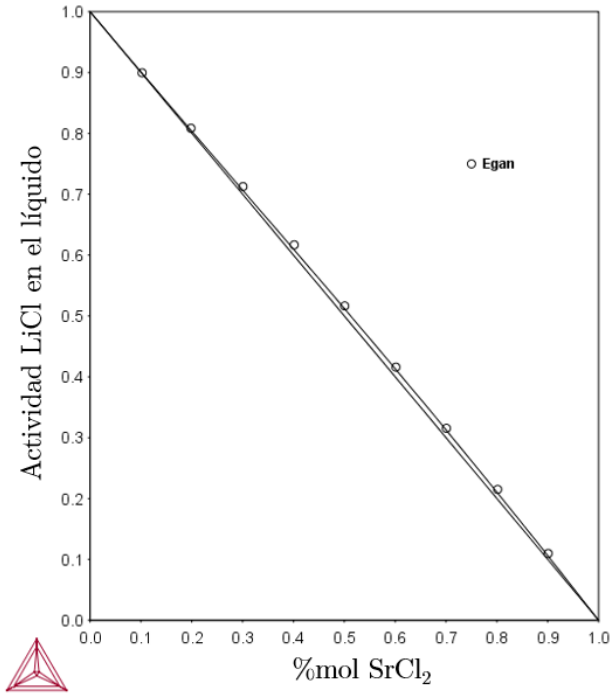


Figura 6.11: Cálculo termodinámico de la actividad del LiCl de la fase líquida del sistema LiCl-$SrCl_2$ a 825 °C junto a los datos experimentales de Egan [213]

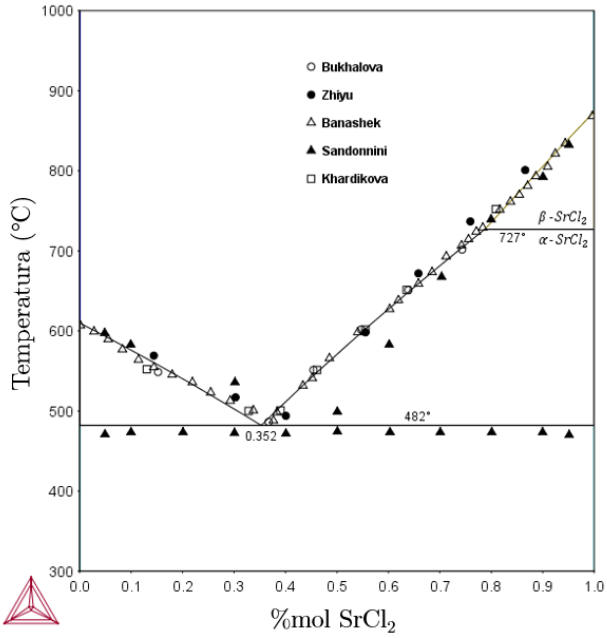


Figura 6.12: Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-$SrCl_2$ junto a los datos experimentales [196, 208-211]

6.3.4. Sistema NaCl-KCl

De acuerdo a lo recogido en la revisión bibliográfica del capítulo 4, este sistema es de tipo azeotrópico, presentando el punto azeótropo en el rango 645-668 °C la temperatura y 49.3-51.1 %mol NaCl la composición.

Se reportan en la literatura tres evaluaciones termodinámicas previas del sistema [270, 274, 275]. Se aplican los distintos parámetros de interacción reportados por dichos autores al presente modelo y se comparan sus resultados con los datos experimentales disponibles, a saber, la entalpía de mezcla del líquido a 810 °C medida por Hersh [188] y la entalpía de mezcla de la fase cúbica a 670 °C obtenida por Itoh [238]. En ambos casos se han utilizado las funciones de ajuste a los datos experimentales que indican los autores.

Del análisis descrito en el párrafo anterior se concluye que los parámetros de interacción que reportan Yaokawa et al. [270] son los que mejor ajustan el modelo de esta investigación, ofreciendo un menor error y desviación los datos experimentales disponible. Este hecho puede observarse en las figuras 6.13 y 6.14. Este autor aplica dos parámetros de interacción de órdenes cero y uno para la fase líquida y tres de órdenes cero, uno y dos, este último implica una dependencia cuadrática respecto a la composición, para la fase cúbica, todos ellos recogidos

en la tabla 6.3.

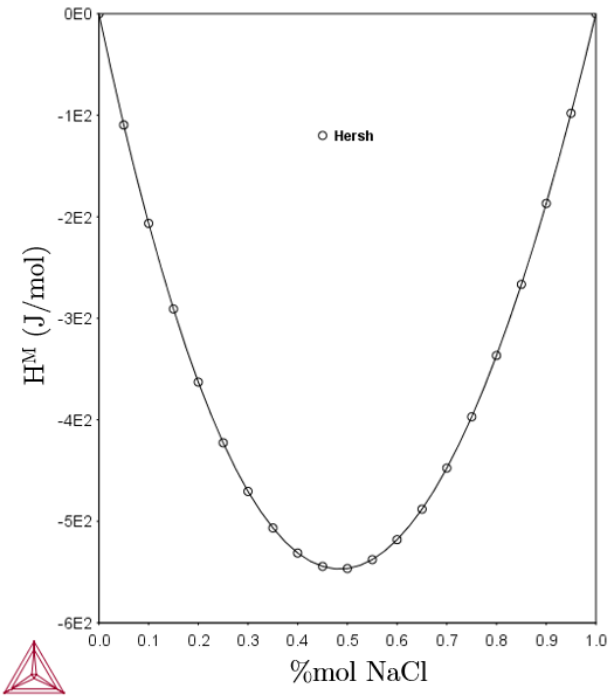


Figura 6.13: Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema NaCl-KCl a 810 °C junto a los datos experimentales de Hersh [188]

La tabla 6.9 recoge los valores experimentales y calculados de la composición y temperatura del punto azeótropo descritos en la literatura junto al establecido termodinámicamente en la presente investigación.

Tabla 6.9: Comparación del punto azeotrópico Líquido ↔ $(NaK)Cl_{ss}$ en el sistema NaCl-KCl

%mol NaCl	%mol KCl	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
50.6	49.4	657.0	experimental	[157]
50.4	49.6	645.0	experimental	[224]
49.3	50.7	667.0	experimental	[250]
50.0	50.0	659.0	calculado	[270]
51.1	48.9	668.0	calculado	este trabajo

La figura 6.15 (izquierda) muestra el diagrama de fases calculado termodinámicamente a alta temperatura, curva continua, donde se obtiene un punto azeótropo a 668.0 °C y 51.1 %mol NaCl, valores muy cercanos a los valores experimentales y calculados reportados en la literatura que se recogen en la tabla 6.9. En cuanto a la forma de las curvas de liquidus y de solidus, debido

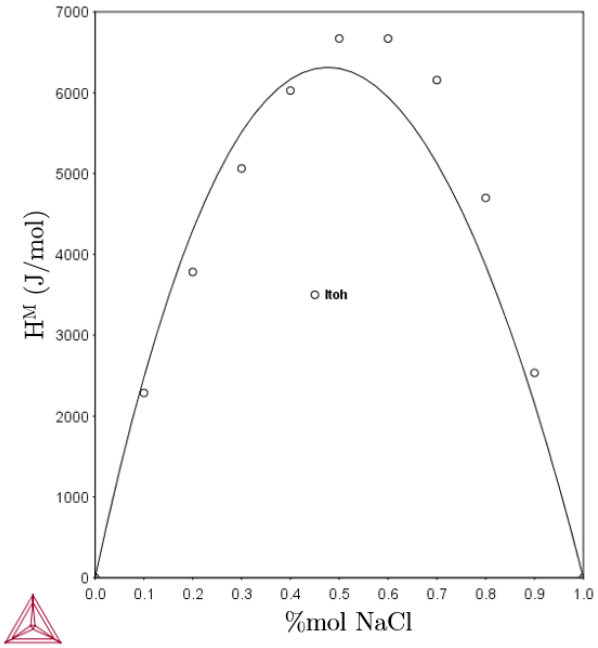


Figura 6.14: Entalpía de mezcla de la fase cúbica del sistema NaCl-KCl a 670 °C junto a los datos experimentales de Itoh [238]

a la gran cantidad de datos, se puede concluir que ambas curvas se integran razonablemente bien entre los valores reportados por los distintos autores.

A baja temperatura, el diagrama resultante de la modelización se recoge en la figura 6.15 (derecha), donde se observa que el punto de consolución se encuentra a 503 °C y 68.0 %mol NaCl. La curva de solvus calculada se integra perfectamente en la nube de datos experimentales excepto los reportados por Mochinaga [250], valores muy alejados del resto, y por tanto de escaso interés a los efectos del propio diagrama y de la posterior modelización de sistemas de orden superior.

6.3.5. Sistema NaCl-$SrCl_2$

Según lo recogido en la revisión bibliográfica, se observa que el sistema está establecido como eutéctico con el punto invariante entre 565-569 °C para la temperatura y 48.1-51.5 %mol NaCl para la composición. Al igual que en el sistema LiCl-$SrCl_2$, no se reportan ni por tanto se han considerado soluciones sólidas entre ambos compuestos.

No existe ningún cálculo termodinámico previo para este sistema mediante un modelo de

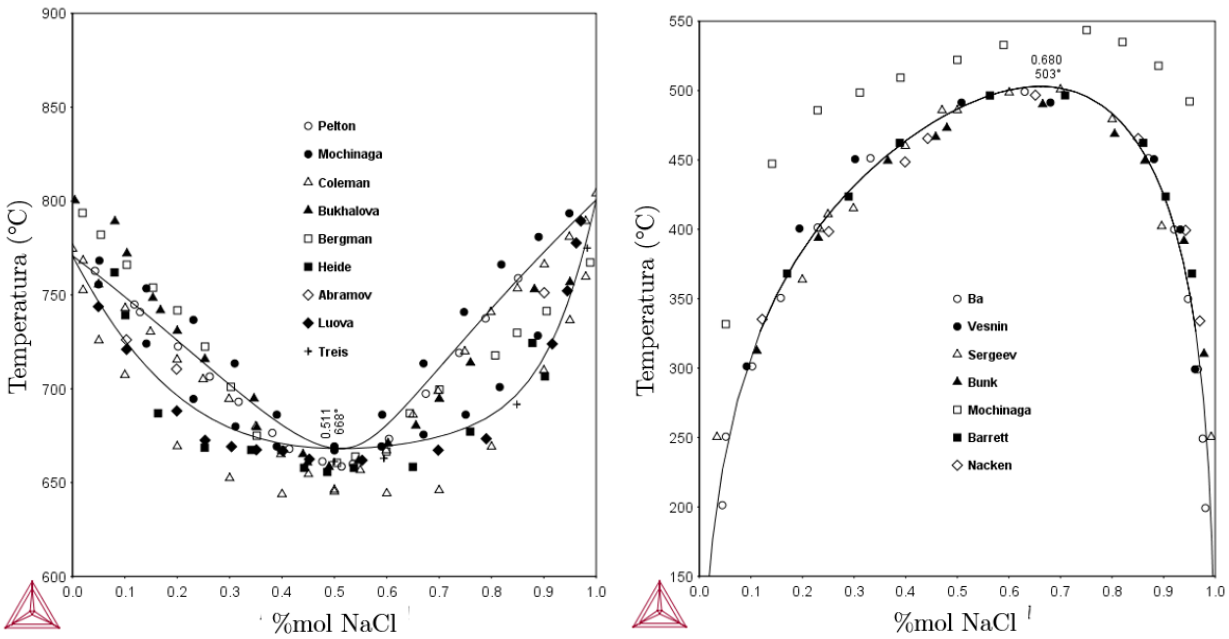


Figura 6.15: Diagrama de fases calculado del sistema NaCl-KCl a alta temperatura (izquierda) y baja temperatura (derecha) junto a los datos experimentales [157, 219, 221, 224, 228, 229, 231-235, 250, 276, 277]

subredes. La modelización en este trabajo se aborda mediante el uso de tres parámetros de interacción de órdenes cero, uno y dos, independiente, dependencia lineal y cuadrática respectivamente respecto a la composición, para la fase líquida. Al no existir soluciones sólidas entre los componentes del sistema no se requiere parametrización alguna de ninguna otra fase.

Se utilizan los datos experimentales o las funciones de ajuste que reportan distintos autores. Para la entalpía de mezcla del líquido a 894 °C los reportados por Oestvold [215], para la energía de Gibbs en exceso de la fase líquida a 825 °C los descritos por Egan [213] y finalmente la actividad del NaCl en el líquido indicada por varios autores [213-215] a 894 °C.

Las figuras 6.16 a 6.18 recogen los resultados devueltos por el modelo, curva continua, junto a los datos experimentales indicados en el párrafo anterior. En la figura 6.18 se incluye la diagonal correspondiente a un comportamiento ideal, observándose la actividad del $SrCl_2$ se aproxima a dicho comportamiento.

El cálculo termodinámico del diagrama de fases arroja un sistema simple eutéctico tal y como indicaba la bibliografía. El punto invariante eutéctico calculado se presenta a 569 °C y 51.5 %mol $SrCl_2$, en buen acuerdo con los resultados experimentales recogidos en la tabla 6.10).

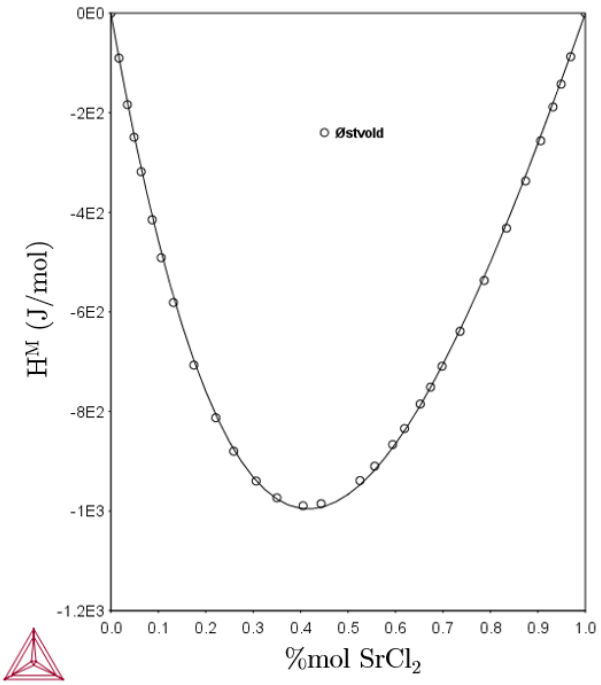


Figura 6.16: Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema NaCl-$SrCl_2$ a 894 °C junto a los datos experimentales de Oestvold [215]

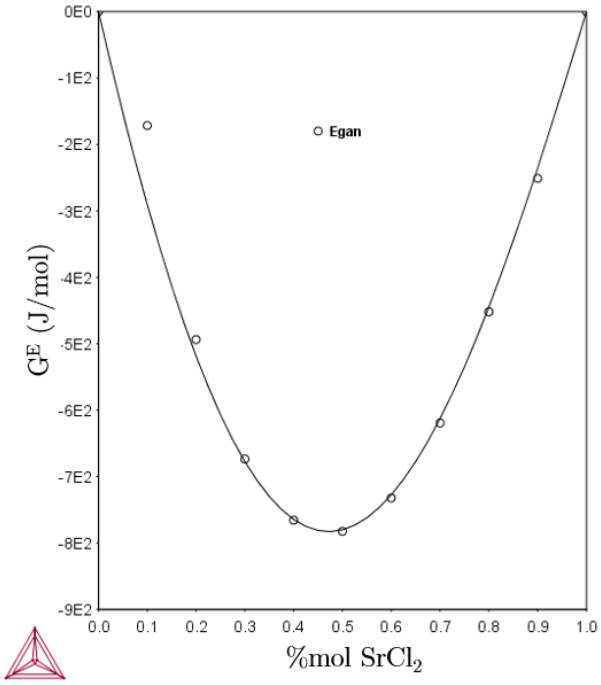


Figura 6.17: Energía de Gibbs de exceso de la fase líquida del sistema NaCl-$SrCl_2$ a 825 °C junto a los datos experimentales de Egan [213]

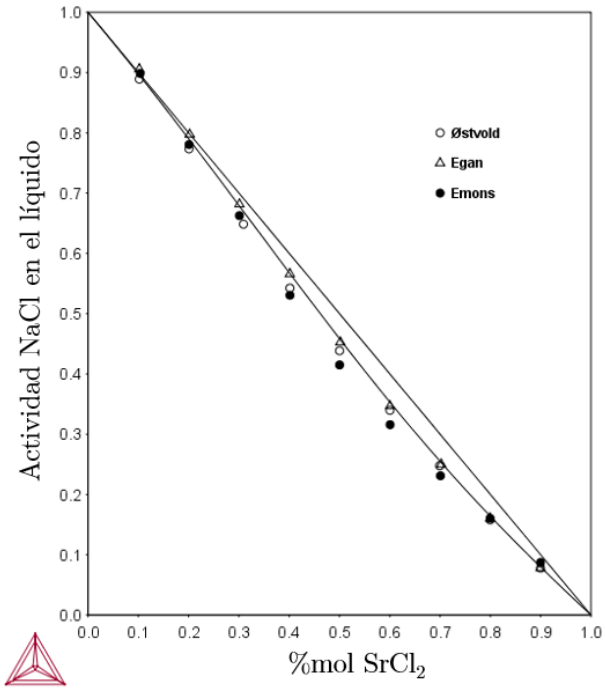


Figura 6.18: Cálculo termodinámico de la actividad del $SrCl_2$ de la fase líquida del sistema NaCl-$SrCl_2$ a 894 °C junto a los datos experimentales [213-215]

Las curvas de liquidus y de solidus modeladas termodinámicamente reflejan con razonable precisión el comportamiento experimental reportado.

Tabla 6.10: Comparación del punto invariante eutéctico $L_e \leftrightarrow$ NaCl + $SrCl_2$ en el sistema NaCl-$SrCl_2$

%mol NaCl	%mol $SrCl_2$	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
50.2	49.8	565.0	experimental	[239]
51.1	48.9	565.0	experimental	[240]
51.9	48.1	568.0	experimental	[241]
48.5	51.5	569.0	calculado	este trabajo

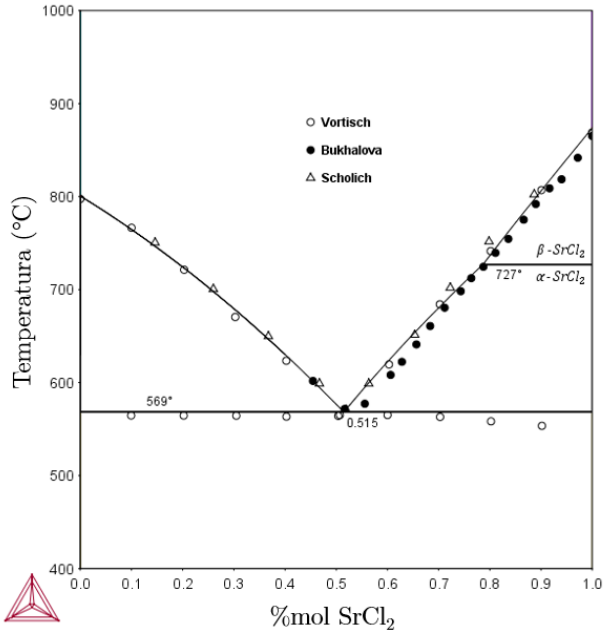


Figura 6.19: Diagrama de fases calculado del sistema NaCl-$SrCl_2$ junto a los datos experimentales [239-241].

6.3.6. Sistema KCl-$SrCl_2$

La revisión bibliográfica informa de un sistema subdivido en tres subsistemas binarios debido a la existencia de los compuestos intermedios K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5. Los puntos invariantes presentes en el sistema, según la bibliografía, son: dos de carácter eutéctico correspondientes a los subsistemas KCl-K_2SrCl_4 y K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5, y un tercero, el correspondiente al subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, sujeto a discusión, tanto en su naturaleza, eutéctica o peritéctica, como en su composición.

No existe un cálculo previo termodinámico de este sistema aplicando un modelo termodinámico de subredes. En esta investigación se aborda este estudio utilizando dos parámetros de interacción de órdenes cero, independiente de la composición, y uno, dependencia lineal de la misma, para ajustar la fase líquida a los datos experimentales. Dado que no se reporta en la literatura ninguna solución sólida entre los distintos compuestos que forman el sistema, no resulta necesaria la parametrización del resto de fases.

Con respecto a los compuestos intermedios, los valores termodinámicos experimentales reporta-

dos en la bibliografía para el K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5, específicamente la entalpía de formación H_f^0, la entalpía de fusión H^{fus} y la energía de Gibbs de reacción a partir KCl y $SrCl_2$ (KCl+$SrCl_2$ $\leftrightarrow$ KSr_2Cl_5) ΔG_{reac} junto a los determinados termodinámicamente en la presente investigación se muestran en la tabla 6.11 donde se puede observar el buen acuerdo entre ellos.

Tabla 6.11: Valores termodinámicos experimentales y calculados para K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 (en kJ/mol)

Propiedad	Experimental	Calculado	Referencia
H_f^0 (K_2SrCl_4)	-1690.83	-1598.85	[278]
H_f^0 (KSr_2Cl_5)	-2095.00	-1975.74	[278]
H^{fus} (K_2SrCl_4)	56.76	57.50	[279]
ΔG_{reac} (KSr_2Cl_5)*	-9.74	-10.54	[280]

* A partir de KCl+$SrCl_2$ $\leftrightarrow$ KSr_2Cl_5

Respecto al modelado del sistema y el ajuste de los parámetros de optimización, se utilizan los datos experimentales, o las funciones que ajustan dichos datos que proponen los autores, de la entalpía de mezcla del líquido a 894 °C indicados por Oestvold [215], de la actividad del KCl en la fase líquida a 894 °C reportado por varios autores [213, 215, 245, 246] y de la energía libre de Gibbs del líquido a 894 °C medidos por Egan [213]. Los resultados obtenidos se recogen en las figuras 6.16, 6.17 y 6.18 junto a los valores experimentales. Destacar que, en esta última figura, se indica la diagonal correspondiente a un comportamiento ideal de la fase líquida y en este caso la mezcla se aleja notablemente de dicho comportamiento.

Con los parámetros de interacción optimizados en base a los datos experimentales disponibles, que incluyen los establecidos experimentalmente en el trabajo descrito en el capítulo anterior, se procedió a calcular el diagrama de fases. La modelización entrega el diagrama representado en la figura 6.23, donde se puede observar la presencia de dos puntos invariantes eutécticos a 597 °C y 30.4 %mol $SrCl_2$ y a 585 °C y 44.1 %mol $SrCl_2$, correspondientes a los subsistemas binarios KCl-K_2SrCl_4 y K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 respectivamente, y para el punto invariante sujeto a discusión, la modelización termodinámica reporta un punto peritéctico para el subsistema binario KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ a 636 °C de temperatura y 65.6 %mol $SrCl_2$ de composición. La temperatura más baja de primera formación de fase líquida se establece en 585 °C, que corresponde al subsistema K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5.

En la tabla 6.12 se muestran los datos experimentales, que incluyen los de la presente

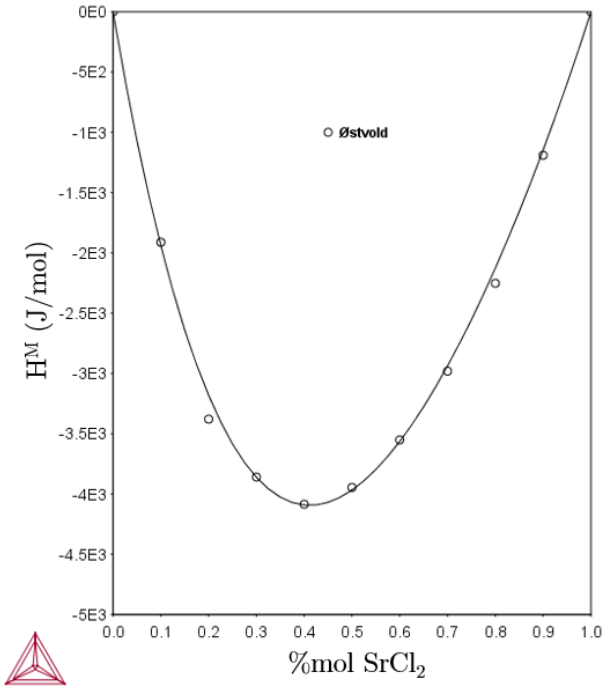


Figura 6.20: Entalpía de mezcla de la fase líquida del sistema KCl-$SrCl_2$ a 894 °C junto a los datos experimentales de Egan [213]

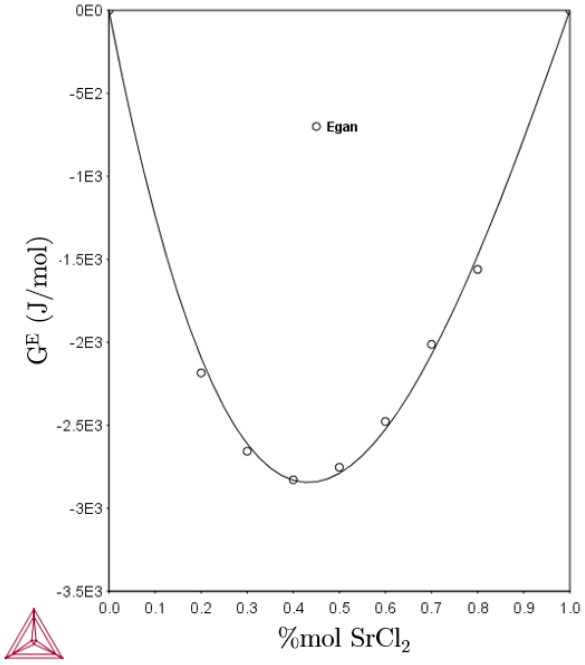


Figura 6.21: Energía de Gibbs de exceso de la fase líquida del sistema KCl-$SrCl_2$ a 894 °C junto a los datos experimentales de Oestvold [215]

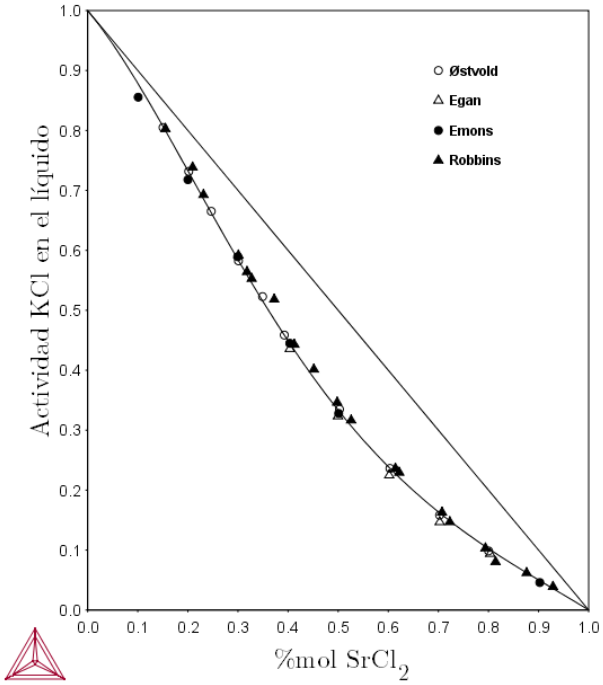


Figura 6.22: Cálculo termodinámico de la actividad de $SrCl_2$ en la fase líquida del sistema KCl-$SrCl_2$ a 894 °C junto a los datos experimentales [213, 215, 245, 246]

investigación, y los determinados termodinámicamente, para la temperatura y composición de los puntos invariantes. En la tabla 6.13 se indica la temperatura de disociación del compuesto K_2SrCl_4.

6.3.7. Conclusiones de la modelización termodinámica de los sistemas binarios

Los datos experimentales recopilados de la bibliografía y los obtenidos en la presente investigación para el sistema KCl-$SrCl_2$ se han usado para aplicar el modelo de subredes y el ajuste de sus parámetros de interacción binarios a la modelización termodinámica de los mismos. El análisis de los resultados obtenidos en los distintos sistemas binarios indica que el modelo es capaz de representar con alto grado de exactitud y fiabilidad no solo las propiedades termodinámicas como la entalpía de mezcla o la energía libre de Gibbs de distintas fases sino también describir los diagramas de equilibrio de fases y la naturaleza de sus puntos invariantes.

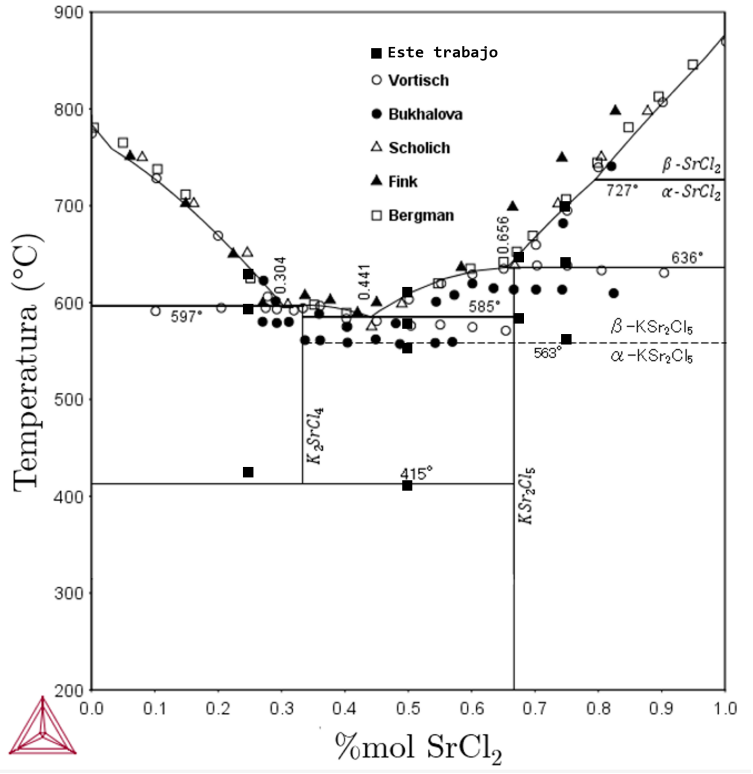


Figura 6.23: Diagrama de fases calculado del sistema KCl-$SrCl_2$ junto a los datos experimentales [196, 229, 239, 240, 243]

Tabla 6.12: Comparación de los puntos invariantes en el sistema KCl-$SrCl_2$

	%mol KCl	%mol $SrCl_2$	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
Subsistema KCl-K_2SrCl_4					
Eutéctico $L_e \leftrightarrow KCl+K_2SrCl_4$					
	70.8	29.2	581.0	experimental	[196]
	71.2	28.8	597.0	experimental	[240]
	71.8	28.2	595.0	experimental	[241]
	70.9	29.1	595.0	experimental	este trabajo
	69.6	30.4	597.0	calculado	este trabajo
Subsistema K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5					
Eutéctico $L_e \leftrightarrow K_2SrCl_4+KSr_2Cl_5$					
	54.9	45.1	561.0	experimental	[196]
	56.5	43.5	577.0	experimental	[240]
	56.1	43.9	575.0	experimental	[241]
	55.8	44.2	580.0	experimental	este trabajo
	55.9	44.1	585.0	calculado	este trabajo
Subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$					
Peritéctico $L_p+SrCl_2 \leftrightarrow KSr_2Cl_5$					
	32.6	67.4	615.0	experimental	[196]
	33.5	66.5	638.0	experimental	[240]
	33.1	66.9	638.0	experimental	[241]
	33.7	66.3	639.0	experimental	este trabajo
	34.4	65.6	636.0	calculado	este trabajo

Tabla 6.13: Disociación del compuesto K_2SrCl_4 en el sistema KCl-$SrCl_2$

	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
Disociación			
$2K_2SrCl_4 \leftrightarrow 3KCl+KSr_2Cl_5$	415	calculado	este trabajo

La modelización termodinámica de los sistemas binarios que no contienen cloruro de estroncio, LiCl-NaCl, LiCl-KCl, NaCl-KCl ha puesto de manifiesto una más que notable concordancia con los datos existentes de la bibliografía y por tanto sus datos son consistentes y fiables y serán considerados en la modelización termodinámica de los sistemas de orden superior.

En relación al sistema LiCl-$SrCl_2$, los datos de la modelización realizada están en buen acuerdo con los datos experimentales obtenidos por Bukhalova [196] y Banashek [210] y cuestionan los propuestos por Sandonnini [208]. En consecuencia, los datos de esta última referencia no serán considerados en la modelización termodinámica de los sistemas de orden superior.

En cuanto al sistema NaCl-$SrCl_2$ la modelización termodinámica realizada, la primera sobre este sistema mediante un modelo de subredes, mostró un buen acuerdo con los estudios experimentales en lo que se refiere a la temperatura del punto invariante eutéctico de este sistema, aunque desplaza ligeramente la composición de dicho punto invariante hacia un mayor contenido de $SrCl_2$.

Finalmente, la modelización del sistema KCl-$SrCl_2$, también la primera sobre este sistema aplicando el modelo de subredes, mostró por lo general un buen acuerdo con los datos experimentales obtenidos en esta investigación para la temperatura de los puntos invariantes y con los resultados obtenidos por otros autores [243, 244]. Resaltar que, respecto a la naturaleza y composición del punto invariante en discusión del subsistema $SrCl_2$-KSr_2Cl_5, la modelización termodinámica describe un punto invariante de naturaleza peritéctica, y desplaza su composición hacia valores más ricos en cloruro de estroncio, muy cercano a la composición estequiométrica del compuesto KSr_2Cl_5. Este hecho es muy relevante puesto que la composición de este punto invariante es el origen de la línea eutéctica binaria que delimita los campos primarios de cristalización del $SrCl_2$ y KSr_2Cl_5 en los sistemas de orden superior, ternarios que contienen a este sistema binario y al propio sistema cuaternario y por tanto es un aspecto de gran importancia a la hora de definir dichos sistemas.

6.4. Cálculo termodinámico de los sistemas ternarios

Una vez modelizados todos los sistemas binarios que conforman el sistema cuaternario se procede a modelizar los sistemas ternarios, teniendo en cuenta para estos sistemas los correspondientes parámetros de ajuste. En todos los casos, no existe un cálculo previo de modelización termodinámica de estos sistemas basados en el modelo de subredes ni utilizando el modelo geométrico simétrico propuesto por Muggianu [161], para la definición de los mismos. Mencionar que para estos sistemas no se dispone de datos termodinámicos experimentales, pero se cuenta con las proyecciones de las superficies de liquidus de los mismos realizadas por diversos autores y el análisis de los mismos en cuanto a sus compatibilidades en estado sólido y la revisión experimental realizada en la presente investigación.

6.4.1. Sistema LiCl-NaCl-KCl

Según la literatura, el sistema consta de un único punto invariante eutéctico, localizado en el entorno de temperatura entre 343-346 °C y de composición alrededor del 55.0 %mol LiCl, 9.0 %mol NaCl y 36.0 %mol KCl.

Para la modelización termodinámica de este sistema de forma consistente y fiable fue necesario definir parámetros de interacción ternarios de orden cero, independiente de la composición, que se encuentra recogidos en la tabla 6.4, lo que permite un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, especialmente referido a la proyección de la superficie de liquidus.

El diagrama obtenido se muestra en la figura 6.24 y el cálculo termodinámico indica un único punto singular, no es realmente un punto invariante eutéctico, a 51.2 %mol LiCl, 11.7 %mol NaCl y 37.1 %mol KCl, fijando la temperatura de primera formación de fase líquida en 343 °C, que como se puede observar en la tabla 6.14 se encuentra muy cercano al dato experimental en cuanto a la temperatura y difiere ligeramente en cuanto a la composición. Destacar por su relevancia que el modelo termodinámico, como consecuencia de las soluciones sólidas de los sistemas LiCl-NaCl y NaCl-KCl, define correctamente el área donde coexisten los tres cloruros en la forma de solución sólida $(LiNaK)Cl_{ss}$, de la fase cúbica.

Destacar que la proyección de la superficie de liquidus del sistema obtenido elimina las líneas

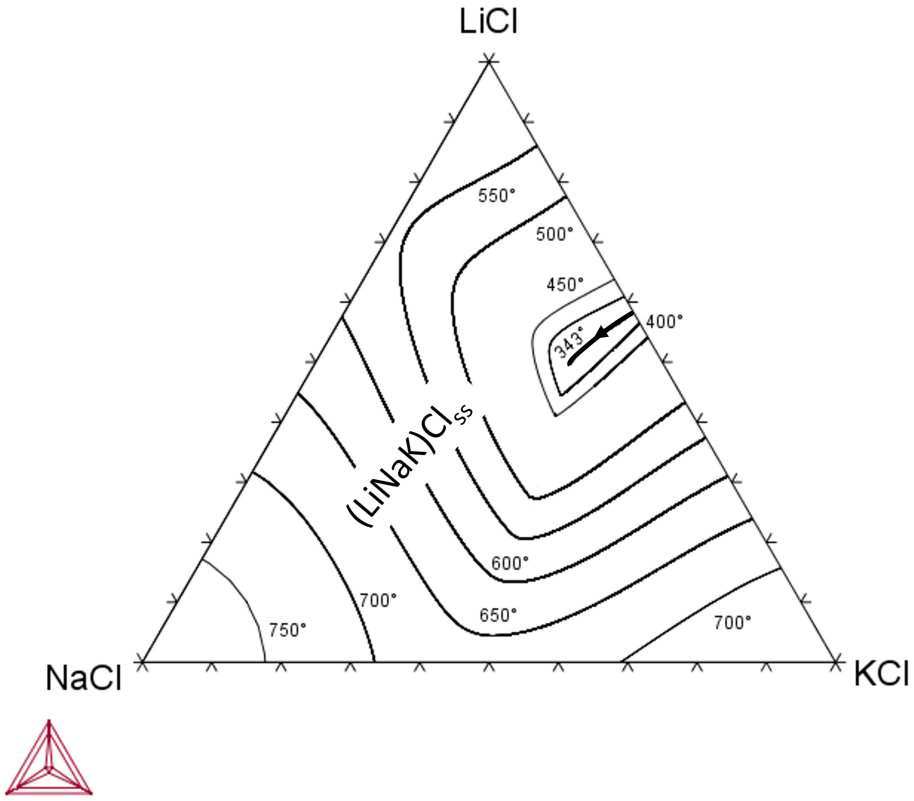


Figura 6.24: Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-NaCl-KCl

Tabla 6.14: Comparación del punto singular en sistema LiCl-NaCl- KCl

%mol LiCl	%mol NaCl	%mol KCl	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
55.0	9.0	36.0	346.0	experimental	[183]
51.2	11.7	37.1	343.0	calculado	este trabajo

eutécticas binarias propuestas por Bukhalova [187] en su estudio y, por tanto, los equilibrios entre las fases sólidas y entre éstas y la fase líquida. Estos equilibrios se deben establecer a partir de secciones isotermales, tal como se describió en el apartado 5.2.3. En dicho apartado se realizó un análisis de este sistema a partir de las soluciones sólidas existentes en los sistemas binarios y se definió la coexistencia de fases en estado sólido y en presencia de fase líquida del mismo. De hecho, la sección isotermal definida en la figura 5.63 es totalmente válidas y establece para la temperatura indicada las fases en equilibrio en este sistema.

6.4.2. Sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$

En la revisión bibliográfica solo se encontró una referencia para este sistema aportada por Bukhalova [187], que como hecho más destacable no describe correctamente las soluciones sólidas presentes en el sistema binario LiCl-NaCl, y propone un único punto invariante de naturaleza eutéctica a 424 °C de composición 48.4 %mol LiCl, 22.6 %mol NaCl y 29.0 %mol $SrCl_2$.

El cálculo termodinámico de este sistema necesitó también de un parámetro de interacción ternario de orden cero, igualmente recogido en la tabla 6.4. Los resultados muestran que el sistema, figura 6.25, no presenta ningún punto invariante, sino una línea eutéctica binaria que une los puntos invariantes eutécticos de los sistemas binarios LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$, que presenta para una composición del 47.3 %mol LiCl, 21.5 %mol NaCl y 31.2 %mol $SrCl_2$ una temperatura mínima de formación de fase líquida de 439 °C.

La singularidad del sistema viene determinada por la existencia de la solución sólida completa en el sistema LiCl-NaCl que determina su comportamiento y por tanto no existe punto invariante sino un mínimo de temperatura a lo largo de una línea eutéctica confirmando la inexistencia del punto invariante ternario propuesto Bukhalova [187] y que la composición y temperatura establecida por este autor corresponde en realidad con la temperatura mínima de la línea eutéctica que une los puntos invariantes eutécticos de los sistemas binarios anteriormente mencionados. La tabla 6.15 muestra y compara los valores experimentales y los calculados para el mínimo de temperatura de este sistema.

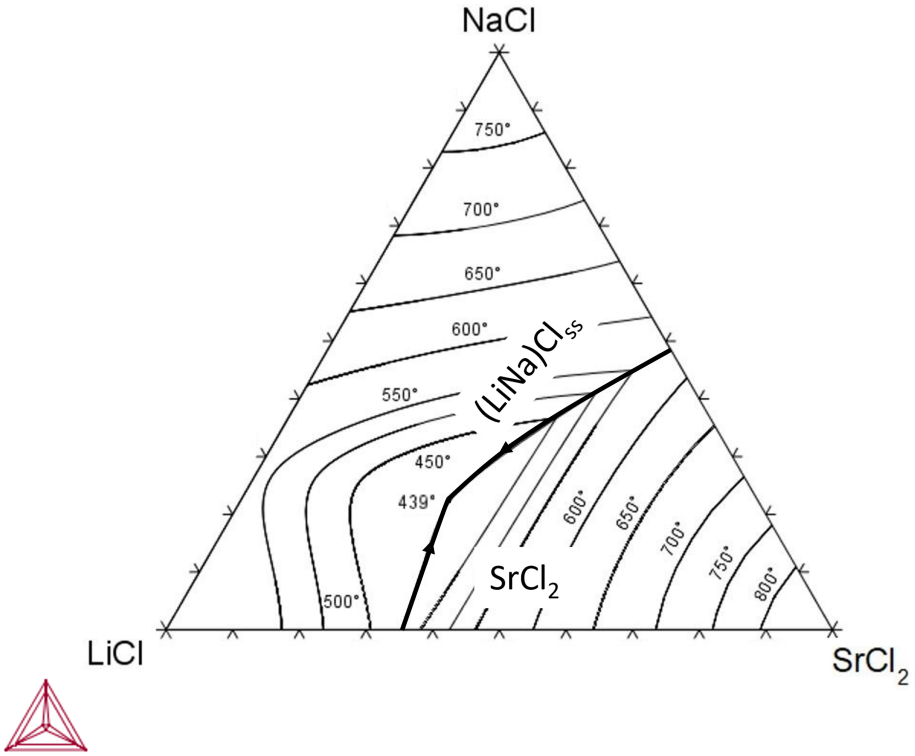


Figura 6.25: Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$

Tabla 6.15: Comparación del punto singular en el sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$

%mol LiCl	%mol NaCl	%mol $SrCl_2$	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
48.4	22.6	29.0	424.0	experimental	[187]
48.4	22.6	29.0	438.0	experimental	este trabajo
47.3	21.5	31.2	439.0	calculado	este trabajo

6.4.3. Sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$

Este sistema, de acuerdo a los trabajos realizados por Bukhalova [196], la única referencia disponible en la literatura, presenta según este autor dos puntos peritécticos y un eutéctico. Sin embargo, tal como se puso de manifiesto en la evaluación experimental de este sistema, en este diagrama de equilibrio de fases no pueden existir puntos invariantes a temperaturas inferiores a 415 °C donde una de las fases involucradas sea K_2SrCl_4, ya que este compuesto no es estable a dichas temperaturas. La propuesta de Bukhalova [196] para este diagrama de equilibrio de fases define dos puntos invariantes a 340 °C y 328 °C que involucran a dicha fase, lo que lleva claramente a considerar incorrecta su propuesta para esa zona del diagrama.

Para el cálculo y optimización del sistema se ha considerado que los compuestos K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 no presentan soluciones sólidas binarias ni ternarias, es decir, no existe presencia de litio y/o sodio en su red cristalina a nivel relevante para el cálculo termodinámico. Al igual que en los sistemas anteriores, la modelización termodinámica del sistema incluye un parámetro de interacción ternario de orden cero, recogido en la tabla 6.4.

La superficie de liquidus del sistema obtenida mediante la modelización termodinámica se recoge en la figura 6.26. El cálculo reporta un punto invariante peritéctico correspondiente al subsistema ternario LiCl-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ a 422 °C cuya composición corresponde a 57.2 %mol LiCl, 21.3 %mol KCl y 21.5 %mol $SrCl_2$, un punto invariante eutéctico correspondiente al subsistema ternario KCl-LiCl-KSr_2Cl_5 a 348 °C de composición 54.1 %mol LiCl, 39.9 %mol KCl y 6.0 %mol $SrCl_2$, y finalmente un punto de disociación correspondiente a la descomposición de la fase K_2SrCl_4 a KCl y KSr_2Cl_5 a la temperatura de 415 °C para la composición 44.7 %mol LiCl, 44.1 %mol KCl y 11.2 %mol $SrCl_2$.

La tabla 6.16 muestra estos resultados, consistentes con la evaluación experimental del mismo efectuada en el capítulo 5. No se incluyen los datos de Bukhalova [196], excepto para el subsistema ternario LiCl-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5 puesto que los otros subsistemas ternarios no corresponden con la realidad del sistema. Los puntos invariantes que propone a 328 °C, eutéctico, lo refiere al subsistema ternario KCl-LiCl-K_2SrCl_4 que no tiene existencia real, el propuesto a 340 °C, peritéctico, lo aplica al subsistema ternario LiCl-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 que tampoco tiene existencia real, y finalmente el que indica a 422 °C para el sistema LiCl-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5 es el único que tiene existencia real y la temperatura y composición que indica están relativamente próxima a los valores obtenidos en el cálculo termodinámico. Este autor

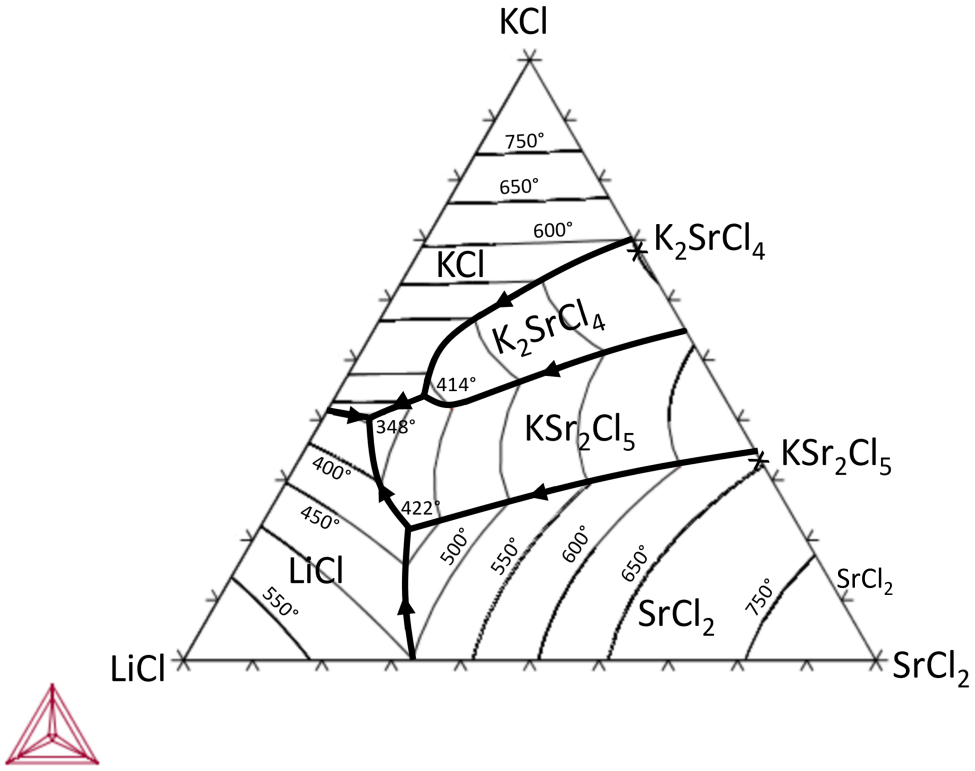


Figura 6.26: Diagrama de fases calculado del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$

tampoco define la disociación del compuesto K_2SrCl_4, que si reporta el cálculo termodinámico a 414 °C.

Tabla 6.16: Comparación de los puntos invariantes en el sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$

	%mol LiCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
Subsistema LiCl-KCl-K_2SrCl_4						
Eutéctico $L_e \leftrightarrow$ LiCl+KCl+KSr_2Cl_5						
	53.2	39.8	7.0	328	experimental	este trabajo
	54.1	39.9	6.0	348.0	calculado	este trabajo
Subsistema LiCl-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$						
Peritéctico L_p+$SrCl_2 \leftrightarrow$ LiCl+KSr_2Cl_5						
	57.0	15.9	27.1	402.0	experimental	[196]
	57.0	15.9	27.1	425.0	experimental	este trabajo
	57.2	21.3	21.5	422.0	calculado	este trabajo
Disociación						
$2K_2SrCl_4 \leftrightarrow$ 3KCl+KSr_2Cl_5						
	44.7	44.1	11.2	414.0	calculado	este trabajo

6.4.4. Sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$

Como se ha indicado en la revisión bibliográfica existen dos propuestas en la literatura para este sistema [240, 251]. Ambas propuestas fueron ampliamente analizadas en la evaluación experimental del capítulo 5, concluyendo que el diagrama propuesto por Scholich [240] era en principio el más consistente aunque las temperaturas determinadas por este autor eran superiores a las obtenidas en la investigación experimental de este trabajo. Además, la localización del punto peritéctico del subsistema NaCl-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 y de las líneas eutécticas binarias que parten del sistema KCl-$SrCl_2$ deben localizarse correctamente teniendo en cuenta la naturaleza del punto invariante peritéctico del subsistema binario $SrCl_2$-KSr_2Cl_5. Finalmente, dado que las temperaturas de los puntos invariantes de este diagrama son superiores a la de disociación del compuesto KSr_2Cl_4 no aparecerá ningún punto de disociación de este compuesto y sí los puntos invariantes que involucren a dicha fase.

En el cálculo y la optimización del sistema se ha incluido un parámetro de interacción ternario de ordenes cero para ajustar el modelo a los valores de la evaluación experimental y los reportados en la bibliografía. El diagrama de fases calculado se presenta en la figura 6.27, donde se observan los dos puntos invariantes correspondientes a los subsistemas ternarios $SrCl_2$-KSr_2Cl_5-$(NaK)Cl_{ss}$ de tipo peritéctico y KSr_2Cl_5-KSr_2Cl_4-$(NaK)Cl_{ss}$ de tipo eutéctico.

La tabla 6.17 muestra el carácter, la composición y la temperatura de los puntos invariantes del diagrama de equilibrio NaCl-KCl-$SrCl_2$, donde se puede apreciar que existe una buena

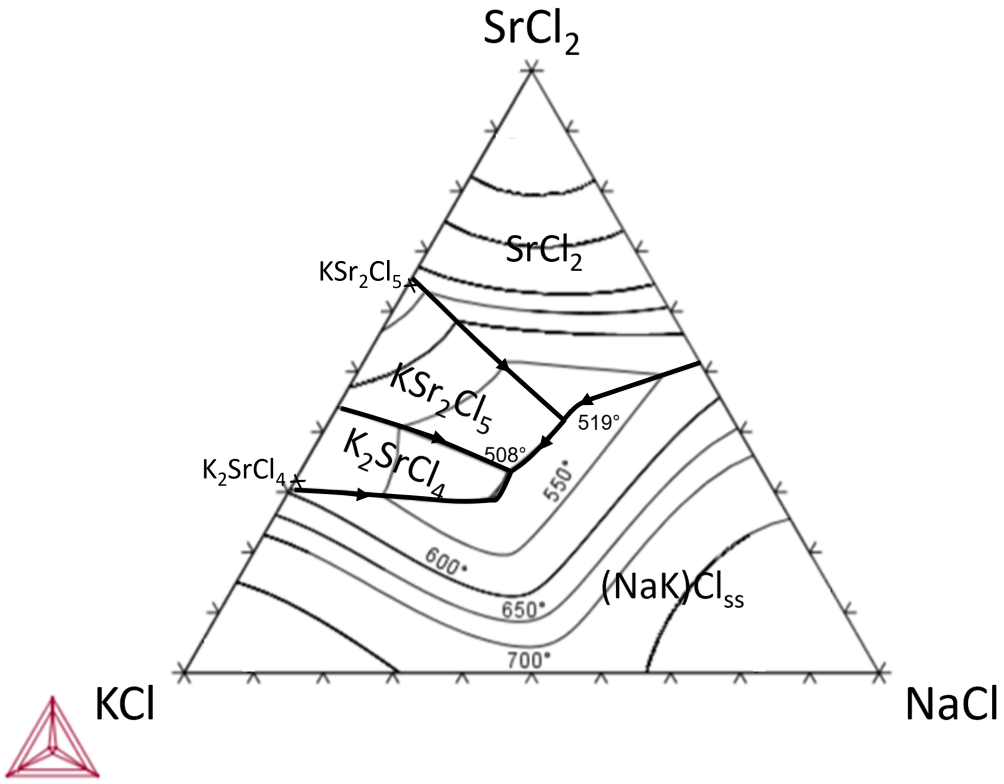


Figura 6.27: Diagrama de fases calculado del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$

concordancia entre los valores descritos en la bibliografía, los obtenidos experimentalmente y los calculados termodinámicamente en el presente trabajo. Se concluye que la modelización termodinámica de este diagrama de equilibrio ofrece un sistema muy similar al propuesto por Scholich [240] donde se corrigen aquellos aspectos incorrectamente definidos en su propuesta.

Tabla 6.17: Comparación de los puntos invariantes en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$

	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$	Temperatura (°C)	Naturaleza	Referencia
Subsistema (NaK)Cl_{ss}-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5						
Eutéctico $L_e \leftrightarrow$ (NaK)Cl_{ss}+K_2SrCl_4+KSr_2Cl_5						
	35.1	31.2	33.7	504.0	experimental	[240]
	31.0	36.0	33.0	499.0	experimental	este trabajo
	30.7	35.8	33.5	508.0	calculado	este trabajo
Subsistema (NaK)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$						
Peritéctico L_p+$SrCl_2 \leftrightarrow$ (NaK)Cl_{ss}+KSr_2Cl_5						
	36.7	17.2	46.1	523.0	experimental	[240]
	34.0	23.0	43.0	521.0	experimental	este trabajo
	32.5	22.7	44.8	519.0	calculado	este trabajo

6.4.5. Conclusiones de la modelización termodinámica de los sistemas ternarios

La modelización termodinámica de los sistemas ternarios mediante un modelo de subredes y de extrapolación de los datos según el modelo simétrico de Muggianu [161], puso en evidencia que el análisis de los mismos, realizado previamente a su evaluación experimental, era muy clarificador en cuanto a los aspectos controvertidos de los diagramas propuestos en la literatura. El análisis termodinámico ha confirmado este análisis y en los diagramas obtenidos en este proceso se han modificado o corregido todos aquellos aspectos objetos de discusión.

La modelización termodinámica del sistema LiCl-NaCl-KCl eliminó cualquier referencia a potenciales líneas eutécticas correspondientes a los sistemas binarios, LiCl-NaCl y NaCl-KCl, y representa la línea eutéctica binaria que partiendo del sistema binario LiCl-KCl, define la temperatura de primera formación de fase líquida en este sistema. Esta temperatura está en buen acuerdo con la referencia bibliográfica [183] y a temperaturas inferiores a la definida por dicha línea eutéctica todo el diagrama es una solución sólida definida de forma general como (LiNaK)Cl_{ss}.

En el caso del sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$ los resultados de la modelización corrigieron las propuestas bibliográficas, definiendo un sistema sin puntos invariantes, con dos campos primarios de cristalización, los correspondientes al $SrCl_2$ y a la solución sólida (LiNa)Cl_{ss},

junto a la existencia de un mínimo de temperatura sobre la línea eutéctica que delimita ambos campos primarios de cristalización. El análisis de una composición especifica mostraba un comportamiento similar al que está reportada en la literatura, si bien la temperatura establecido era 20 °C más elevada.

La modelización termodinámica del sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ ha permitido definir una nueva propuesta para este sistema corrigiendo de forma casi total el diagrama encontrado en la literatura. Se describe temperatura y composición del punto al que se produce la disociación/formación de la fase K_2SrCl_4 y se establecen la temperatura, composición y temperatura de los dos puntos invariantes de este sistema, correspondientes a los subsistemas ternarios LiCl-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5 y LiCl-KCl-KSr_2Cl_5. Es relevante indicar que la fase KSr_2Cl_4 no participa en ninguno de los puntos invariantes de este sistema, bien porque ha disociado, lo que ocurre en el sistema LiCl-KCl-KSr_2Cl_5, o bien porque no es compatible con el $SrCl_2$, en el caso del sistema LiCl-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5.

Por último, la modelización termodinámica de la superficie de liquidus del sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ puso en evidencia que la propuesta de Scholich [240] es coincidente con la calculada, y por tanto es relevante destacar que la propuesta de Prokhorov [251] que considera un punto invariante para el subsistema NaCl-KCl-K_2SrCl_4 no es correcta, puesto que aunque la fase K_2SrCl_4 es estable a la temperatura del punto invariante propuesto por este autor, la solución sólida completa en el sistema binario NaCl-KCl, $(NaK)Cl_{ss}$, impide que puedan coexistir en equilibrio las tres fases que conformarían dicho punto invariante, NaCl-KCl-K_2SrCl_4. Finalmente indicar que la temperatura y composición obtenidas mediante el modelado termodinámico están muy de acuerdo con la propuesta de Scholich [240].

6.5. Modelización termodinámica del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

Según se menciona en la revisión bibliográfica, existen dos referencias que estudian este sistema [253, 254]. El primero consiste en un estudio experimental mientras que el segundo consiste en un modelado termodinámico que utiliza el modelo cuasiquímico. Ambos trabajos proponen puntos invariantes para este sistema, si bien las composiciones y temperaturas reportadas difieren notablemente puesto que uno de los trabajos no describe específicamente a que subsistema cuaternario se refiere, y por los resultados reportados, en ambos trabajos, es

evidente que no se están refiriendo a los mismos subsistemas cuaternarios.

La representación de un diagrama de equilibrio de fases cuaternario se realiza sobre un tetraedro regular donde cada vértice del mismo representa un componente, cada arista un sistema binario y cada cara un sistema ternario. Si existen compuestos intermedios como en el caso de este sistema, las compatibilidades en estado sólido del mismo hacen que el diagrama se subdivida en subsistemas. Este tipo de representación solo permite representar composiciones, pero no puede representar la temperatura por lo que las isotermas se representan por cortes, superficies curvas, sobre los campos primarios de cristalización y las superficies eutécticas divariantes. La forma de analizar esta variable es representar la situación de equilibrio mediante secciones isotermales y proyectarlas sobre el plano de composición.

Los volúmenes primarios de cristalización de cada fase, los puntos invariantes del sistema y su temperatura se pueden representar en el tetraedro de composiciones, lo que permite hacer un análisis cualitativo, no cuantitativa, de la secuencia de evolución de las fases para cualquier composición durante un ciclo de calentamiento o enfriamiento.

Las superficies que separan los volúmenes primarios de cristalización son divariantes, ya que sobre estas se sitúan las composiciones de los líquidos cuaternarios coexistentes con dos fases sólidas. La intersección entre tres superficies divariantes da lugar a las líneas univariantes ternarias, sobre las que se encuentran todos los líquidos cuaternarios que coexisten con tres fases sólidas. Por último, la intersección de cuatro de estas líneas univariantes ternarias representa el punto invariante cuaternario, donde el líquido está en equilibrio con cuatro fases sólidas. Así. en una situación usual como la mostrada en la figura 6.28, cada punto invariante cuaternario es común a cuatro volúmenes primarios de cristalización y estos volúmenes representan las composiciones de todos los líquidos cuaternarios que pueden existir en equilibrio con las fases sólidas.

Sin embargo, en un diagrama cuaternario donde uno o varios sistemas binarios y/o ternarios presentan soluciones completas, la representación se modifica, puesto que dichos subsistemas cuaternarios se convierten en subsistemas pseudoternarios ya que una solución sólida completa de dos o más componentes se comporta como un único componente y por tanto solo se producirá la intersección de tres campos o volúmenes primarios, como se puede observar en la figura 6.29 donde uno de ellos $(AD)_{ss}$ es el campo primario común de la solución sólida completa formada por los componentes A y D. En dicha figura se puede apreciar que los sistemas ternarios A-C-D y A-B-D no presentan puntos invariantes ternarios sino líneas

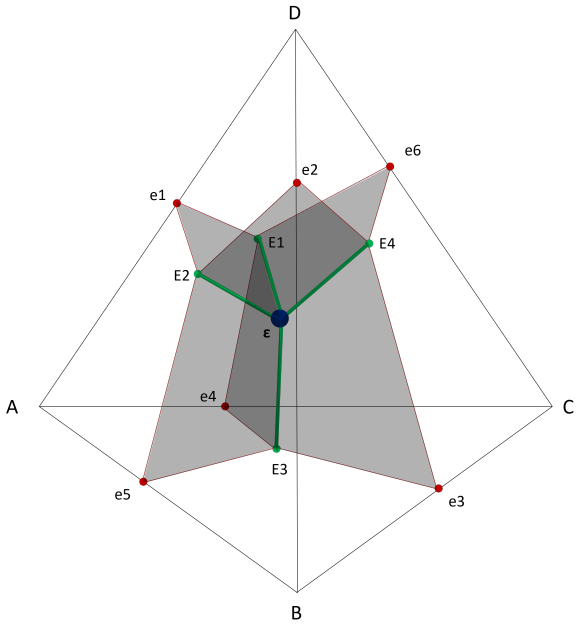


Figura 6.28: Esquema de un sistema cuaternario de tipo eutéctico simple mostrando los volúmenes primarios de cristalización, las superficies eutécticas binarias y las líneas eutécticas ternarias que confluyen en el punto invariante eutéctico cuaternario

eutécticas binarias que unen los puntos invariantes de los sistemas binarios D-B y A-B por un lado y D-C y A-C por otro. En estos casos, la temperatura de primera formación de fase líquida o la solidificación completa de una determinada composición de este subsistema tendrá lugar a una temperatura determinada de la correspondiente línea eutéctica ternaria, que es específica para cada composición, de forma similar a como ocurre en sistemas de orden inferior, binarios y ternarios.

La representación tetraédrica del diagrama cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ que incluye todos los puntos singulares binarios y ternarios del diagrama sin interacciones cuaternarias, se presenta de forma planar en la figura 6.30, es decir, abriendo el tetraedro de composiciones desde el vértice del NaCl, de forma que se puede visualizar la proyección de la superficie de liquidus de todos los sistemas ternarios que lo constituyen. Sobre las aristas, que definen los sistemas binarios, y los triángulos, que definen los sistemas ternarios, está indicada la localización de las composiciones de los puntos invariantes y singulares de los correspondientes sistemas binarios y ternarios que configuran el sistema cuaternario. También está incluido y representado el punto de disociación/formación de la fase K_2SrCl_4. En esta figura se pueden observar las áreas de solución sólida completa que definen los sistemas binarios NaCl-LiCl y NaCl-KCl, así como la singularidad del sistema LiCl-NaCl-KCl que presenta una amplia zona

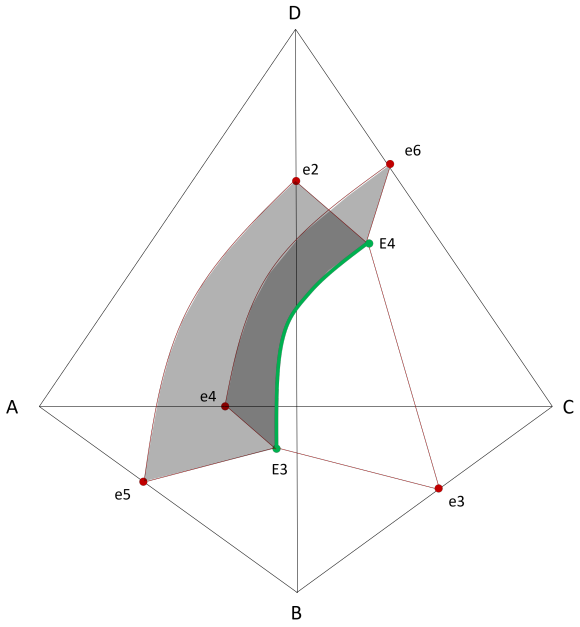


Figura 6.29: Esquema de un sistema cuaternario de tipo eutéctico donde los componentes A y D presentan una solución sólida completa. Se puede observar el volumen primario de cristalización de la solución sólida y los campos primarios de cristalización de los compuestos B y C

de solución sólida ternaria, al confluir las soluciones sólidas completas de los sistemas binarios previamente mencionados.

La representación tetraédrica del diagrama cuaternario del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ que incluye todos los puntos singulares binarios y ternarios del diagrama, sin interacciones entre las fases en el sistema cuaternario, se presenta de forma planar en la figura 6.30, es decir, abriendo el tetraedro de composiciones desde el vértice del NaCl, de forma que se puede visualizar la proyección de la superficie de liquidus de todos los sistemas ternarios que lo constituyen. Sobre las aristas, que definen los sistemas binarios, y los triángulos, que definen los sistemas ternarios, está indicada la localización de las composiciones de los puntos invariantes y singulares de los correspondientes sistemas binarios y ternarios que configuran el sistema cuaternario. También está incluido y representado el punto de disociación/formación de la fase K_2SrCl_4. En esta figura se pueden visualizar, sombreadas, las áreas de solución sólida completa que definen los sistemas binarios LiCl-NaCl y NaCl-KCl, así como la singularidad del sistema LiCl-NaCl-KCl que presenta una amplia zona de solución sólida ternaria, marcada por puntos. al confluir las soluciones sólidas completas de los sistemas binarios previamente mencionados.

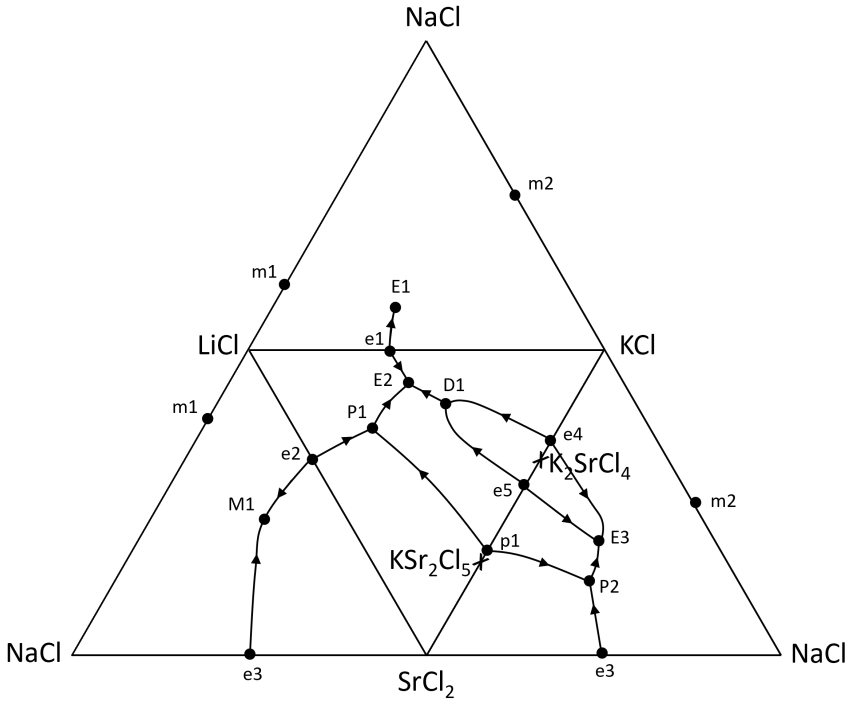


Figura 6.30: Sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ donde se han representado los sistemas ternarios en estructura planar al abrir el tetraedro por el vértice del NaCl

En la figura 6.31 se representa el sistema cuaternario en forma tetraédrica cerrada, indicando nuevamente las características más singulares de este sistema, y en esta figura están representadas las interacciones entre los sistemas ternarios, pero no las que se producen en el propio sistema cuaternario. Se muestran sombreadas las áreas de existencia de soluciones sólidas binarias y ternarias. También se ha indicado mediante líneas de puntos, muy tenues, las líneas de compatibilidad en estado sólido del sistema, sin considerar soluciones sólidas, y como se puede apreciar el sistema inicialmente se subdivide en tres subsistemas cuaternarios LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, LiCl-NaCl-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 y LiCl-NaCl-KCl-KSr_2Cl_5.

6.5.1. Establecimiento de los sistemas LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5 y LiCl-NaCl-K_2SrCl_4

Sin embargo, como consecuencia de la solución sólida binaria completa en el sistema binario LiCl-NaCl, la amplia solución sólida ternaria en el sistema LiCl-NaCl-KCl, y que el compuesto K_2SrCl_4 disocia en estado sólido en el rango de temperaturas comprendidas entre 508 °C y 414 °C, estos subsistemas, en principio cuaternarios, son en realidad dos sistemas pseudoternarios

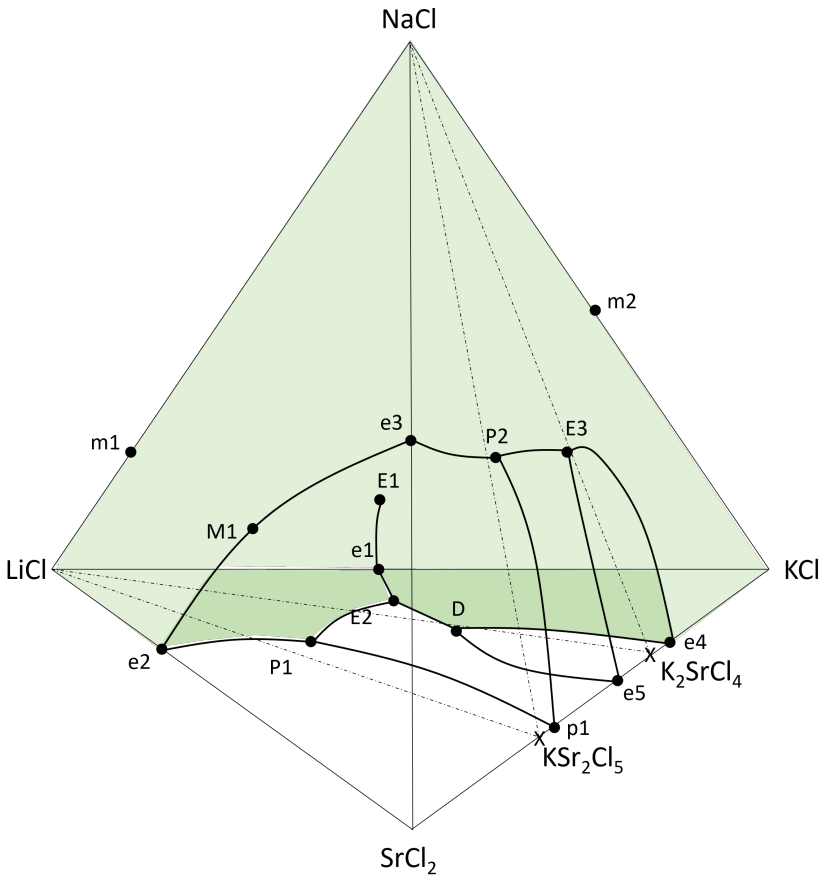


Figura 6.31: Representación tetraédrica cerrada del diagrama de equilibro de fases cuaternario NaCl-LiCl-KCl-$SrCl_2$ donde se han representado los sistemas ternarios que lo constituyen y se han remarcado el área de existencia de las soluciones sólidas entre LiCl, NaCl y KCl

(LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y KSr_2Cl_5-KCl_{ss}-(LiNa)Cl_{ss}. Ninguno de estos sistemas presentará un punto invariante de naturaleza cuaternaria, sino una línea monovariante o incluso una superficie divariante que definirán para cada composición la temperatura especifica de primera formación de fase líquida en equilibrio con las correspondientes fases sólidas para cada uno de los sistemas (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ en un caso y (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl_{ss}, en el otro.

La definición completa del sistema cuaternario hace imprescindible establecer los sistemas comunes que definen o cierran los subsistemas pseudoternarios, específicamente los diagramas de equilibrio LiCl-NaCl-KSr_2Cl_5, de hecho, el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5 y LiCl-NaCl-K_2SrCl_4, en realidad el sistema (LiNa)Cl_{ss}-K_2SrCl_4. La definición completa de ambos sistemas se realizó considerando la información ya disponible, que se complementó con la modelización termodinámica tanto de los sistemas binarios que los constituyen como de los propios sistemas ternarios.

Las figuras 6.32 y 6.33 muestran los resultados obtenidos en la modelización termodinámica de los sistemas binarios LiCl-KSr_2Cl_5 y NaCl-KSr_2Cl_5 y de la superficie de liquidus del sistema pseudobinario (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5. Los sistemas binarios modelizados son secciones isopletales, en realidad sistemas pseudobinarios e informan de las temperaturas mínimas de formación de fase líquida de ambos subsistemas.

La línea que une ambas temperaturas en el sistema pseudobinario (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5, figura 6.33, separa los campos primarios de cristalización del KSr_2Cl_5 y la solución sólida (LiNa)Cl_{ss} y definirá un mínimo de temperatura que será la temperatura más baja de formación de fase líquida en el sistema pseudobinario, específica para una composición determinada. Este sistema pseudobinario presenta un comportamiento similar al del sistema (LiNa)Cl_{ss}-$SrCl_2$.

Las figuras 6.34 y 6.35 muestran los resultados obtenidos en la modelización termodinámica de los sistemas binarios LiCl-K_2SrCl_4 y NaCl-K_2SrCl_4 y de la superficie de liquidus del sistema pseudobinario (LiNa)Cl_{ss}-K_2SrCl_4. Los sistemas binarios modelizados son también secciones isopletales, en realidad sistemas pseudobinarios e informan de las temperaturas mínimas de formación de fase líquida en ambos subsistemas.

Las líneas eutécticas binarias que unen ahora ambos sistemas dentro del sistema pseudobinario (figura LiNaK2Sr-2) definen los campos primarios de estabilidad del compuesto K_2SrCl_4, del compuesto KSr_2Cl_5 y finalmente el campo primario de cristalización de la solución sólida $(LiK)Cl_{ss}$. Al igual que el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5, este sistema pseudobinario (LiNa)Cl_{ss}-

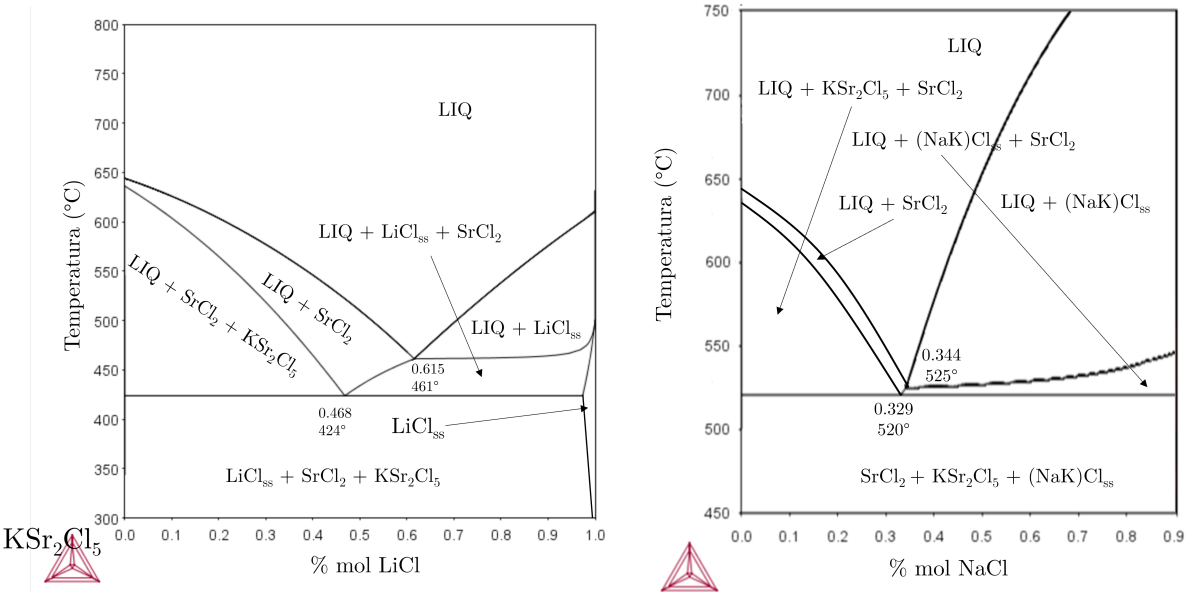


Figura 6.32: Sistemas pseudobinarios calculados $LiCl\text{-}KSr_2Cl_5$ (izquierda) y $NaCl\text{-}KSr_2Cl_5$ (derecha)

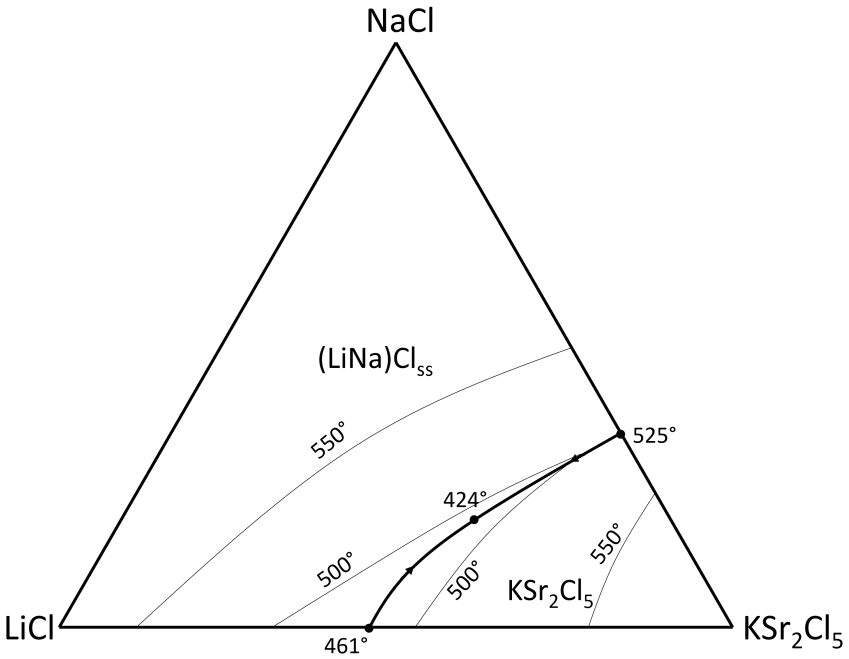


Figura 6.33: Sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}\text{-}KSr_2Cl_5$

K_2SrCl_4 presenta un comportamiento similar al del sistema $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$.

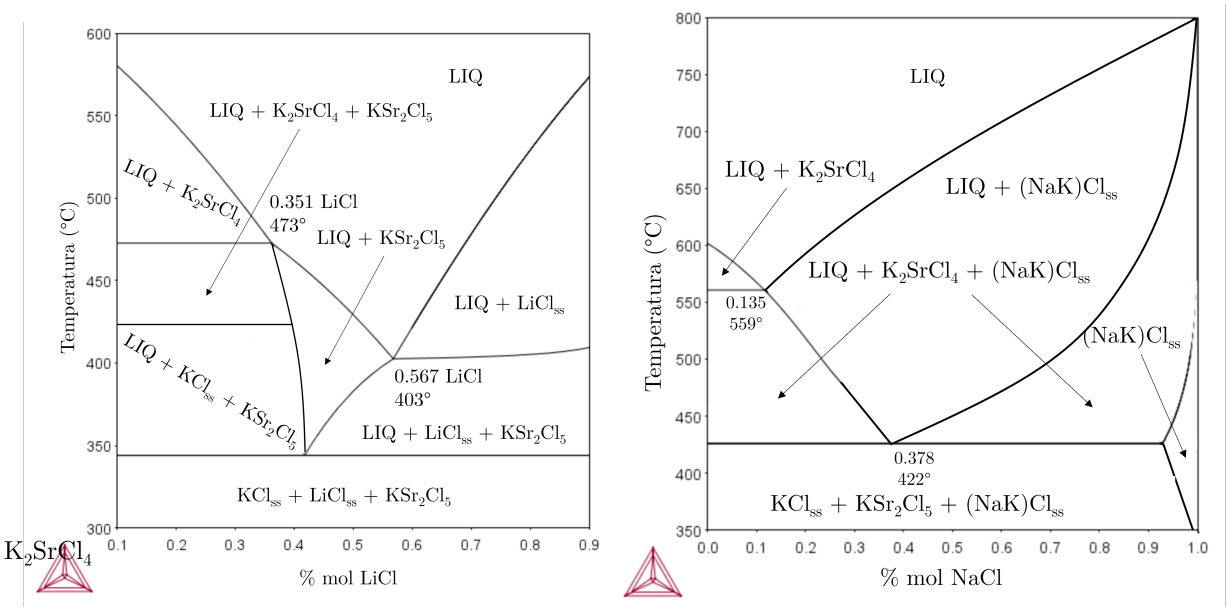


Figura 6.34: Sistemas pseudobinarios calculados LiCl-K_2SrCl_4 (izquierda) y NaCl-K_2SrCl_4 (derecha)

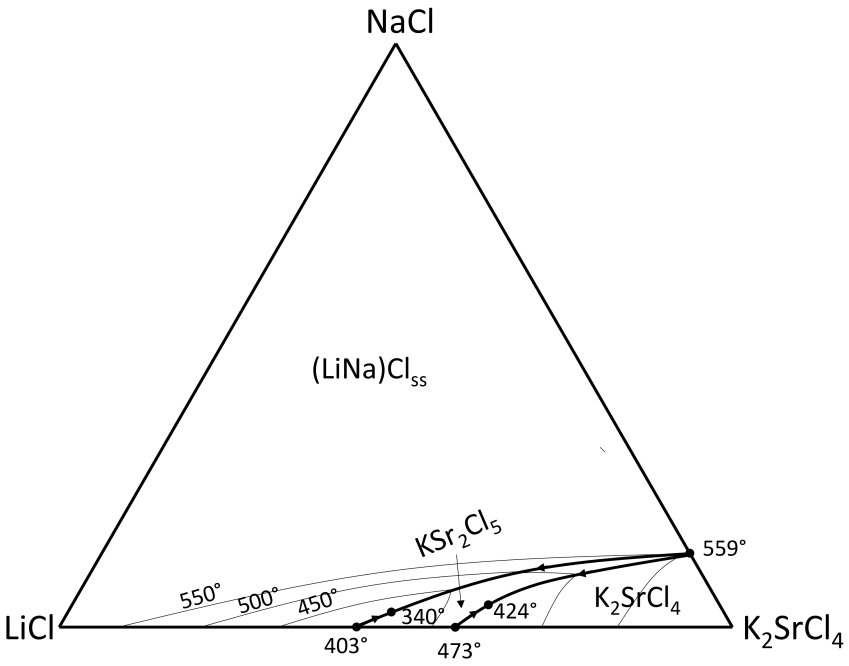


Figura 6.35: Sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4

Estos resultados permiten completar las interacciones en el sistema cuaternario y cerrar la representación tetraédrica del sistema cuaternario, figura 6.36, definiendo todos los aspectos

singulares del mismo, especialmente la influencia de las soluciones sólidas, la disociación del compuesto K_2SrCl_4, los rangos de estabilidad de las diferentes fases y las configuraciones en que se presenta la solución sólida entre LiCl, NaCl y KCl. En este punto es importante señalar que, de los estudios realizados, fundamentalmente difracción de rayos-x, se ha constatado que la solución sólida de LiCl en NaCl es la predominante y que el KCl es el compuesto de los tres cloruros alcalinos que menor tendencia tiene a la formación de soluciones sólidas.

6.5.2. Volúmenes primarios de cristalización del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

La figura 6.36 muestra el diagrama cuaternario y a partir de él, se han delimitado los volúmenes primarios de cristalización de las fases que lo constituyen $SrCl_2$, KSr_2Cl_5, K_2SrCl_4 y de la solución sólida, en sus diferentes formas, según los contenidos relativos LiCl, NaCl y KCl y se ha analizado el comportamiento composiciones formuladas en dichos campos.

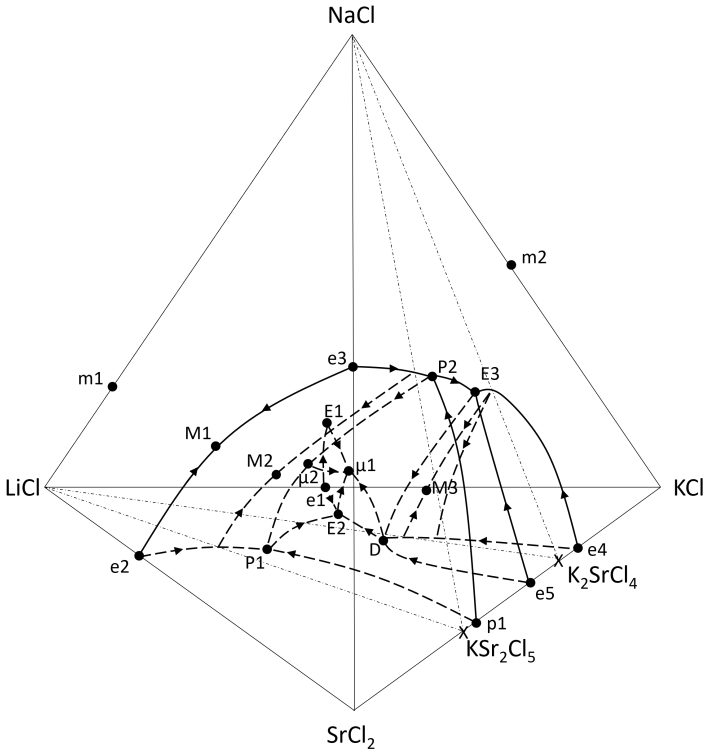


Figura 6.36: Sistema cuaternario NaCl-LiCl-KCl-$SrCl_2$

En la figura 6.37 se muestra de forma esquemática, respetando las proporciones, el volumen

primario de cristalización del $SrCl_2$. En él se han indicado los puntos invariantes binarios y ternarios que delimitan dicho volumen primario y la línea que define el campo primario de cristalización del $SrCl_2$ en el sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$.

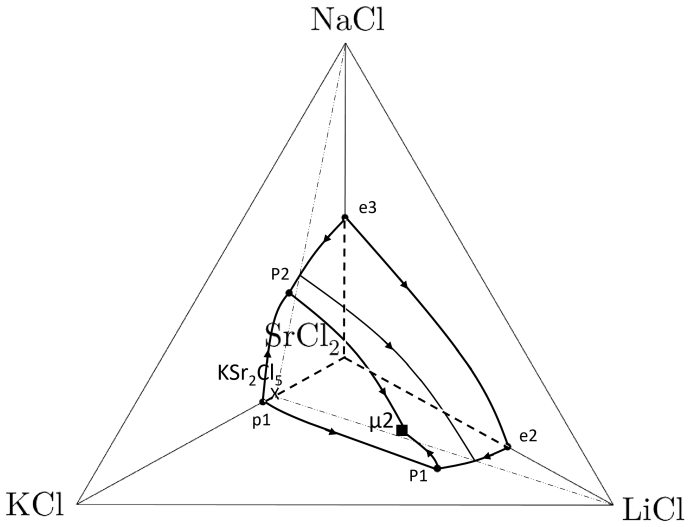


Figura 6.37: Volumen primario de cristalización del $SrCl_2$

En la figura también se ha representado la localización del supuesto punto invariante del sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, ($\mu 2$), que como ya se ha indicado no tiene existencia real, pero permite observar las superficies que definen las soluciones sólidas de los sistemas $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$ y $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5.

La correspondiente isoterma sobre esta superficie, específica para cada composición, definirá la temperatura a la que tendrá lugar la primera formación de fase líquida o la solidificación de esa composición. Destacar que dado el carácter peritéctico de los puntos invariantes involucrados en la definición de este campo primario las temperaturas definidas para este subsistema no serán las temperaturas más bajas de formación de fase líquida del sistema cuaternario sino temperaturas específicas para este subsistema pseudoternario.

El volumen primario de cristalización del $SrCl_2$ está limitado por dos superficies eutécticas binarias: la del KSr_2Cl_5 y el campo primario del $(LiCl)_{ss}$ que evoluciona a $(NaLi)Cl_{ss}$ y finalmente a $(KNaLi)Cl_{ss}$ a medida que aumentan el porcentaje de NaCl y KCl en la solución

sólida. La teórica temperatura de primera formación de fase líquida, para composiciones localizadas en el volumen primario de cristalización del $SrCl_2$, no tendrá lugar a la temperatura determinada por el supuesto punto invariante cuaternario, sino que consecuencia de la solución sólida completa del sistema LiCl-NaCl, tendrá lugar sobre las líneas eutécticas ternarias que se generan por la intersección de dos superficies eutécticas binarias, es decir, el límite común de tres volúmenes primarios de cristalización que corresponden a $SrCl_2$, KSr_2Cl_5 y la solución sólida, $(NaLi)Cl_{ss}$ o $(KNaLi)Cl_{ss}$, en función del contenido de NaCl y KCl.

La figura 6.38 presenta el campo primario de cristalización del compuesto KSr_2Cl_5, que limita con el volumen primario de cristalización del $SrCl_2$, el campo primario de cristalización del K_2SrCl_4 hasta su disociación a KCl_{ss} y KSr_2Cl_5, y finalmente por la superficie que define la solución sólida $(LiNaK)Cl_{ss}$ en todas sus posibles formas tal como ya se ha indicado anteriormente.

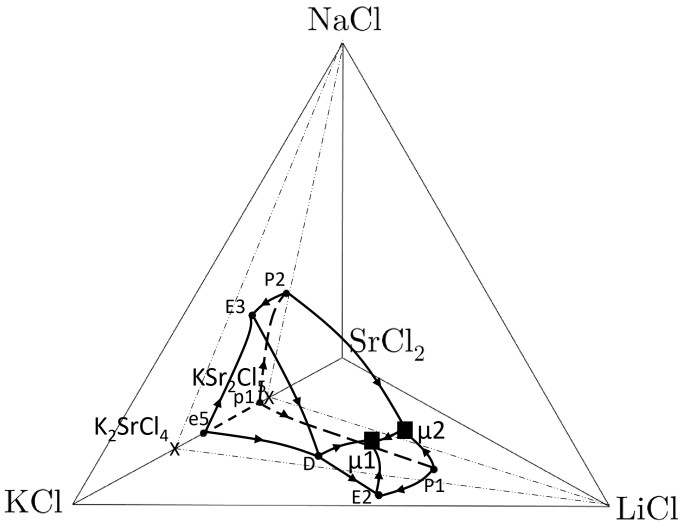


Figura 6.38: Volumen primario de cristalización del KSr_2Cl_5

En este volumen primario de cristalización se ha representado en primera aproximación y de forma genérica, la supuesta localización del punto invariante del subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5 ($\mu 1$), y que al igual que en caso anterior no es un punto sino una línea, que se localiza sobre la línea eutéctica común a los tres campos primarios de cristalización $SrCl_2$, KSr_2Cl_5 y la solución sólida. En este caso, las temperaturas definidas estarán muy

cercanas a las temperaturas más bajas de formación de fase líquida del sistema cuaternario, puesto que los puntos invariantes de los subsistemas ternarios involucrados en este subsistema pseudoternario son del orden de 350 °C.

Al igual que en el caso anterior, la temperatura de primera formación de fase líquida de composiciones localizadas en el volumen primario de cristalización del KSr_2Cl_5 no tendrá lugar a una temperatura invariante, sino que se producirá, en función de su composición, sobre las líneas eutécticas ternarias que se generan por la intersección de dos superficies eutécticas binarias, nuevamente el limite común a los volúmenes primarios de cristalización de $SrCl_2$, KCl_{ss}/$(NaK)Cl_{ss}$/$(LiNaK)Cl_{ss}$ y KSr_2Cl_5, puesto que el compuesto K_2SrCl_4 no es estable, habrá disociado, a la temperatura de primera formación de la fase líquida.

Este hecho hace que se reproduzca en el subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5 la misma situación que se da en el sistema pseudobinario $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$ donde la formación de la fase líquida se producirá sobre la línea eutéctica que une los puntos invariantes de los sistemas LiCl-$SrCl_2$ y NaCl-$SrCl_2$. En el caso de este subsistema pseudoternario, al disponer de un grado de libertad más, se genera una superficie formada por la confluencia de las líneas eutécticas de los sistemas $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$ y $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5, y sobre esta superficie se producirá la fusión o solidificación de la composición.

La figura 6.39 presenta el campo primario de cristalización del compuesto K_2SrCl_4, donde como aspecto más destacable dentro del sistema cuaternario es el rango de temperaturas de disociación de este compuesto que varía entre 414 °C en ausencia de NaCl y 508 °C para contenidos de aproximadamente 30 %mol de NaCl. Este hecho indica un importante efecto estabilizador del NaCl sobre este compuesto, aunque a efectos del presente estudio, el papel de este compuesto en el sistema cuaternario no es especialmente relevante puesto que las temperaturas de primera formación de fase líquida de esta zona del diagrama son siempre inferiores a la de estabilidad de este compuesto.

El campo primario de este compuesto lo determina fundamentalmente su línea de disociación y está limitado por el compuesto KSr_2Cl_5 y la solución sólida KCl_{ss}/$(KNa)Cl_{ss}$/$(KNaLi)Cl_{ss}$. Las fases secundarias de composiciones localizadas en este volumen primario de cristalización son la solución sólida y KSr_2Cl_5 y con independencia de cuál sea la fase secundaria, la disociación de este compuesto da lugar a KSr_2Cl_5 y la solución sólida en cualquiera de sus formas, principalmente KCl_{ss}/$(KNa)Cl_{ss}$. En consecuencia, las fases que pueden coexistir en equilibrio a temperaturas inferiores a las de disociación de este compuesto serán únicamente

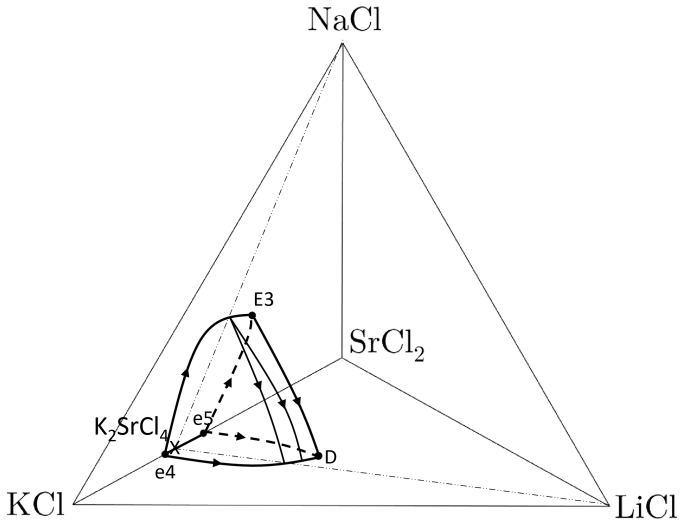


Figura 6.39: Volumen primario de cristalización del K_2SrCl_4

KSr_2Cl_5 y especialmente la solución sólida $(KNa)Cl_{ss}$ puesto que el K_2SrCl_4 no es compatible con el $SrCl_2$.

Este hecho lleva a un aspecto singular de las composiciones localizadas en este volumen primario: en condiciones de equilibrio, solo coexistirán dos fases sólidas en equilibrio con la fase líquida, la solución sólida $(KNa)Cl_{ss}$ y KSr_2Cl_5. En este caso, la primera formación de fase líquida de estas composiciones, al contar con dos grados de libertad, tendrá lugar no sobre una línea eutéctica binaria, sino sobre la superficie eutéctica binaria común a los volúmenes primarios de cristalización de KSr_2Cl_5 y la solución sólida, especialmente en su forma $(KNa)Cl_{ss}$. Es decir, cualquier composición localizada en el volumen primario de cristalización del K_2SrCl_4, la primera formación de fase líquida o su solidificación completa tendrá lugar sobre la superficie común que delimitan los volúmenes de primarios de cristalización del KSr_2Cl_5 y la solución sólida $(KNa)Cl_{ss}$.

Finalmente, el campo primario de cristalización de la solución sólida $(LiNaK)Cl_{ss}$, en cualquiera de sus formas, el más amplio de todo el sistema cuaternario, se muestra en la figura 6.40. Indicar que el papel de las soluciones sólidas en el diagrama cuaternario es relevante, puesto que las soluciones sólidas en sus distintas formas ocupan todo el sistema ternario LiCl-NaCl-KCl y gran parte de los sistemas LiCl-NaCl-$SrCl_2$ y NaCl-KCl-$SrCl_2$; solo en el sistema LiCl-KCl-

$SrCl_2$ su extensión no es tan mayoritaria y además, a diferencia del resto de diagramas, no se produce una solución sólida completa entre el LiCl y KCl.

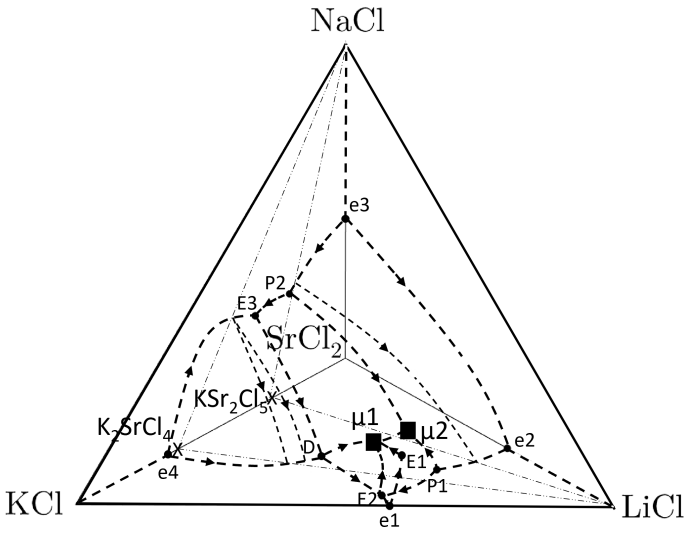


Figura 6.40: Volumen primario de cristalización de la solución sólida $(LiNaK)Cl_{ss}$

Las soluciones sólidas conforman al subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5, puesto que se ha indicado previamente, la disociación del compuesto K_2SrCl_4 entre 508 °C y 415 °C, a medida que disminuye el contenido de NaCl, da lugar a que el subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4-KSr_2Cl_5 no tenga existencia, como tal, a la hora de establecer las temperaturas de primera formación de fase líquida de este subsistema ya que éstas son inferiores a las de disociación de este compuesto, situación similar a la que se produce en el sistema ternario LiCl-KCl-$SrCl_2$.

El análisis de las composiciones localizadas en el volumen primario de cristalización de la solución sólida en cualquiera de sus formas, indica que las fases que limitan el campo primario de la solución sólida en sus distintas formas son el $SrCl_2$, KSr_2Cl_5 y el K_2SrCl_4 previamente a su descomposición. Las soluciones sólidas completas de los sistemas NaCl-KCl y LiCl-NaCl, y la ausencia de una solución sólida similar entre el LiCl y KCl, un sistema binario de tipo eutéctico cuyas características se trasladan al sistema $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl hasta contenidos del 10 % molar de NaCl, determinan que el LiCl para composiciones ricas en cloruro de potasio $(NaK)Cl_{ss}$ y el KCl para composiciones ricas en cloruro de litio $(LiNa)Cl_{ss}$, puedan limitar el

volumen primario de cristalización de estas soluciones sólidas, fundamentalmente, binarias.

Bajo estas consideraciones, las soluciones sólidas ricas en KCl, fundamentalmente $(KNa)Cl_{ss}$ y el propio compuesto KCl, para contenidos inferiores al 10 % molar de NaCl presentarán como fase secundaria K_2SrCl_4 hasta su disociación y KCl. Una vez disociado este compuesto, las fases secundarias serán KSr_2Cl_5 y LiCl, que junto a la fase primaria $(KNa)Cl_{ss}$ estarán en equilibrio con la fase líquida. En esta situación, la temperatura de primera formación de fase líquida o la solidificación total de la composición tendrá lugar sobre la línea eutéctica binaria común a tres volúmenes primarios de cristalización y la temperatura será específica para cada composición.

El comportamiento de las soluciones sólidas ricas en LiCl, específicamente $(NaLi)Cl_{ss}$ e incluso el propio LiCl, para contenidos inferiores del 10 % molar de NaCl, diferirá respecto al caso anterior puesto que hay tres posibles fases secundarias $SrCl_2$, KSr_2Cl_5 y KCl.

Las composiciones que presenten como fase secundaria $SrCl_2$, las pertenecientes al subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, solidificarán sobre la línea eutéctica binaria común a los volúmenes primarios de cristalización de $(LiNa)Cl_{ss}$, $SrCl_2$ y KSr_2Cl_5, la misma que se definió para las composiciones localizadas en el volumen primario de cristalización del $SrCl_2$. De manera similar, las composiciones que presenten como fase secundaria KSr_2Cl_5 o KCl solidificarán sobre la línea eutéctica binaria que es común a los volúmenes primarios de cristalización de $(LiNa)Cl_{ss}$, KCl y KSr_2Cl_5.

Las composiciones localizadas en la zona de solución sólida a contenidos de NaCl superiores al 10 % molar de NaCl tendrán como potenciales fases secundarias a K_2SrCl_4, KSr_2Cl_5 y $SrCl_2$. La descomposición de K_2SrCl_4 da lugar a que las potenciales fases en equilibrio con la fase líquida sean KCl, KSr_2Cl_5 y $SrCl_2$. Ahora bien, dado que el $SrCl_2$ no es una fase compatible con el KCl, la temperatura de primera formación de fase líquida la determinaran la intersección de los volúmenes primarios de correspondientes de la solución sólida, que en este caso estará constituida por $(LiNaK)Cl_{ss}$ y el KSr_2Cl_5.

6.5.3. Análisis del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. Establecimiento de las áreas optimas de formulación del material de almacenamiento térmico de energía

Una vez modelados los sistemas pseudobinarios (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5 y (LiNa)Cl_{ss}-K_2SrCl_4, las secciones isopletales LiCl-KSr_2Cl_5, NaCl-KSr_2Cl_5, LiCl-K_2SrCl_4 y NaCl-K_2SrCl_4, establecido el sistema cuaternario con todas sus interacciones y descritos los volúmenes de cristalización del mismo, se procede a estudiar y definir el área que permita formular composiciones con la temperatura más baja de formación de fase líquida. A este fin, se tendrán en cuenta los resultados obtenidos en el estudio experimental y la información aportada por la modelización termodinámica del diagrama y de diferentes secciones isopletales del mismo, cortes del diagrama a planos de contenido constante, los de mayor interés a los objetivos de esta investigación.

El estudio experimental de las composiciones cuaternarias localizadas en el entorno de los puntos invariantes de menor temperatura de los sistemas ternarios que conforman el sistema cuaternario nos informó que el sistema presentaba tres temperaturas de referencia, (379 °C, 320 °C y 414 °C) que inicialmente fueron asociados a las temperaturas de primera formación de fase líquida para una composición específica en cada uno de los subsistemas pseudoternarios (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$ y (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 y a la disociación del compuesto K_2SrCl_4, el único punto singular del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4.

En primer lugar, se procedió al cálculo termodinámico de distintas secciones del sistema cuaternario según el modelo que se describe en la figura 6.41, cortes a contenido constante de uno de los componentes, circunscribiendo el estudio al área de formación de la fase líquida, lo que permite establecer para cada sección el área de composiciones y la temperatura a la que tiene lugar la formación de dicha fase.

La selección de las secciones a estudiar se basa en que los sistemas (LiNa)Cl_{ss}-KCl y LiCl-KCl-$SrCl_2$ son los subsistemas del sistema cuaternario que presentan las temperaturas más bajas de formación de fase líquida en este sistema. Además, la evaluación experimental realizada en el sistema cuaternario confirmo este hecho y por tanto el cálculo termodinámico se ha centrado en el análisis de las secciones cuaternarias generadas por la adición de distintas proporciones de NaCl y $SrCl_2$ a los sistemas LiCl-KCl-$SrCl_2$ y LiCl-NaCl-KCl respectivamente.

La primera serie establecida mediante cálculo termodinámico fue el de la sección LiCl-KCl-

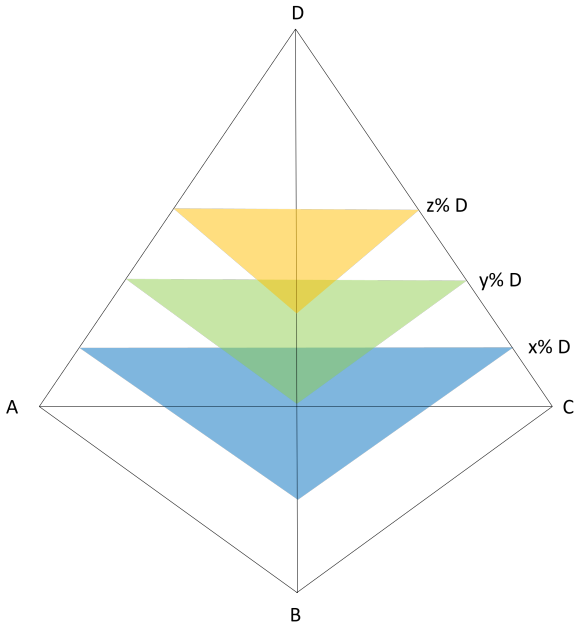


Figura 6.41: Secciones a planos de contenido constante

$SrCl_2$ a tres proporciones de NaCl. La figura 6.42 muestra la sección obtenida en el plano del 5 % molar de NaCl, acotada al área donde es estable la fase líquida, $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-$SrCl_2$ y $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5. El cálculo permite definir el área de composiciones, bastante restringida, donde es estable dicha fase y el rango de temperaturas a la que tiene lugar su formación. La temperatura más baja de formación de la fase líquida se establece en 333 °C. Reseñar que la suma de los otros tres componentes del sistema que se leen en la figura 6.42 representan la diferencia a 100 respecto al plano de corte, en este caso, el 95 % y se aplica en el resto de las secciones estudiadas.

La figura 6.43 muestra la sección equivalente al 11.1 % molar de NaCl donde se puede observar que para una misma temperatura de formación de fase líquida, el rango de composiciones se amplía y se desplaza ligeramente hacia el $SrCl_2$ y el KCl y se reduce a 325 °C la temperatura más baja de formación de fase líquida.

La figura 6.44 muestra el corte de la sección al 15 % molar de NaCl donde se observa que la formación de fase líquida tiene lugar a temperaturas más elevadas, 338 °C, y en donde se constata una mayor separación de las isotermas. El rango de composiciones, relativamente amplio, se desplaza a menores contenidos de KCl y claramente hacia mayores contenidos de $SrCl_2$.

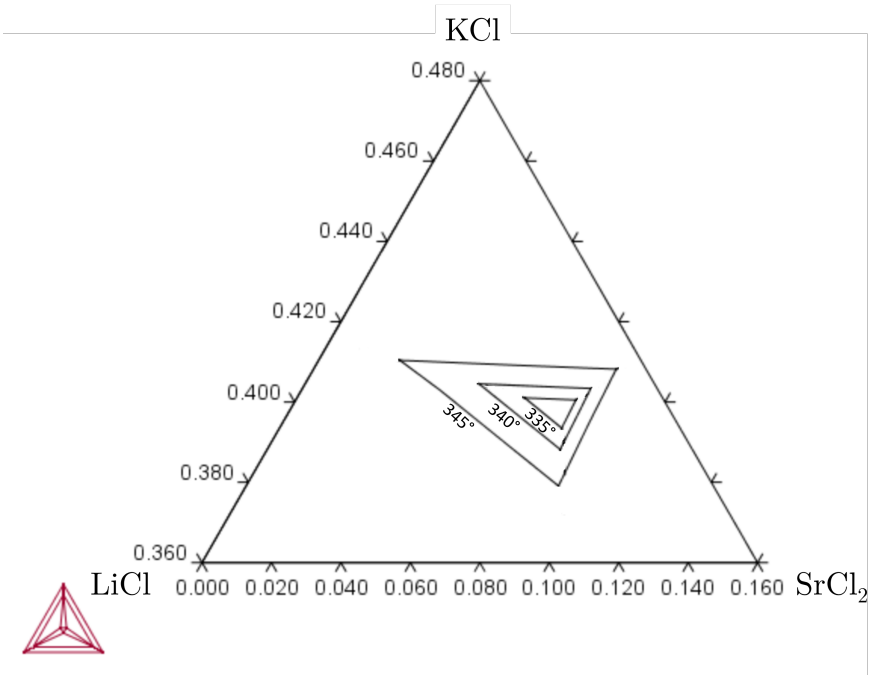


Figura 6.42: Cálculo termodinámico al 5 %mol NaCl del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

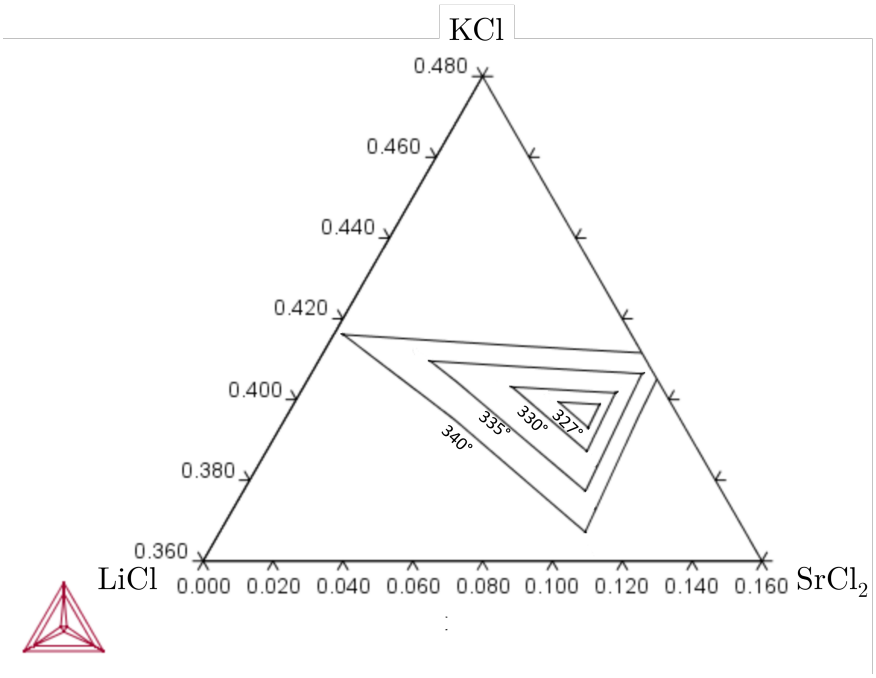


Figura 6.43: Cálculo termodinámico al 11.1 %mol NaCl del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

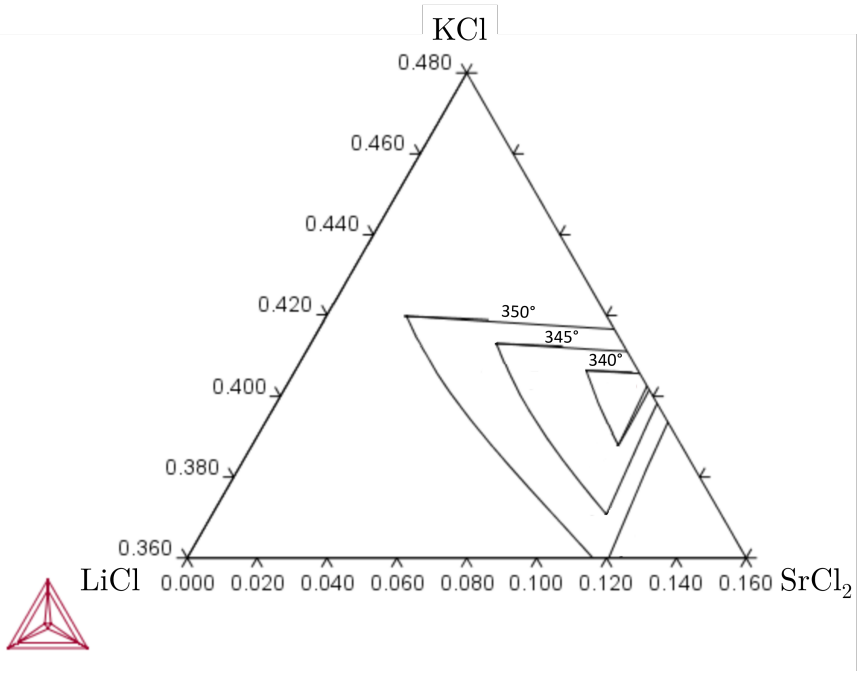


Figura 6.44: Cálculo termodinámico al 15 %mol NaCl del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

La segunda serie establecida mediante cálculo termodinámico fue la sección LiCl-NaCl-KCl a diferentes contenidos de $SrCl_2$. La figura 6.45 muestra la sección obtenida al 4 % molar de $SrCl_2$ acotada al área de estabilidad de la fase líquida lo que permite conocer fehacientemente el área de composiciones donde es estable dicha fase y el rango de temperaturas a la que tiene lugar su formación. La temperatura más baja de formación de fase líquida se establece en 331 °C a contenidos relativamente elevados de LiCl.

La figura 6.46 presenta el corte de la sección al 7.6 % molar de $SrCl_2$ donde se puede observar que la sección es muy similar a la anterior y por tanto la temperatura de formación de fase líquida es menor, 325 °C, y como hecho más destacable es que se ensancha ligeramente la zona más rica en KCl del área de formulación de las composiciones.

La figura 6.47 presenta el corte de la sección al 9 % molar de $SrCl_2$ donde se observar que la formación de fase líquida tiene lugar a temperaturas ligeramente más elevadas, 334 °C y el rango de composiciones se vuelve a ensanchar ligeramente, respecto a la sección anterior, hacia el área de mayores contenidos de KCl.

El análisis de estas secciones permite concluir que las secciones al 11.1 % de NaCl y al 7.6 %

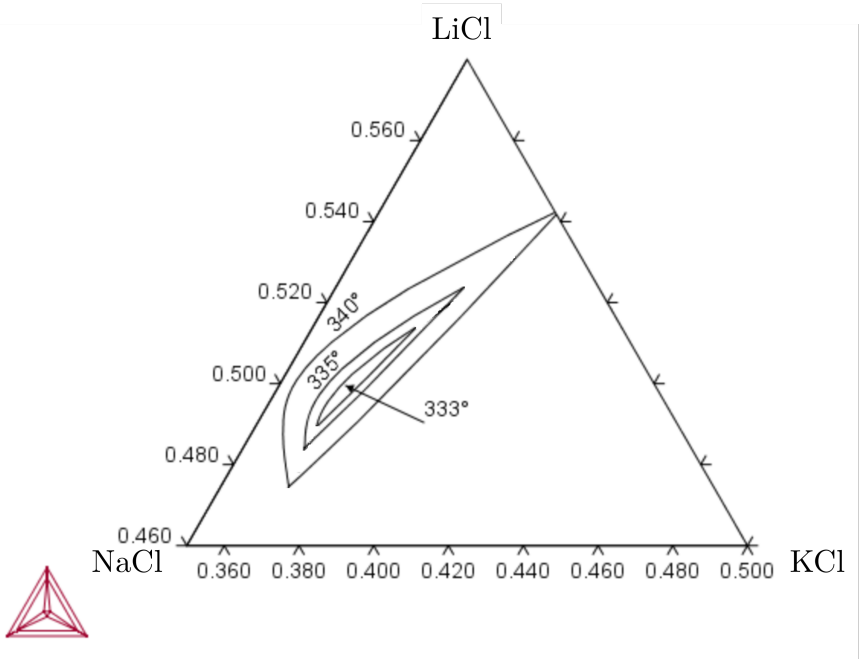


Figura 6.45: Cálculo termodinámico al 4 %mol $SrCl_2$ del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

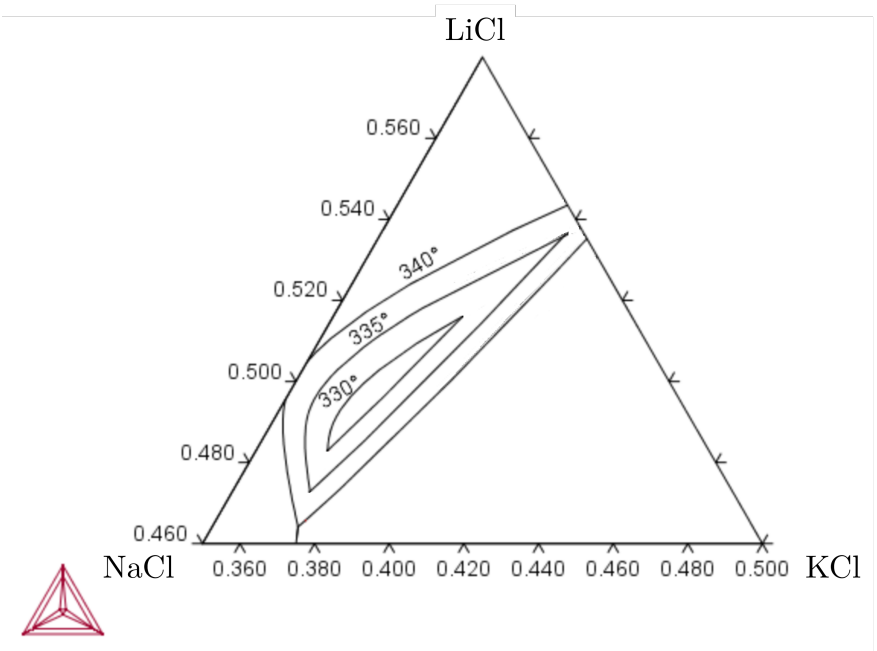


Figura 6.46: Cálculo termodinámico al 7.6 %mol $SrCl_2$ del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

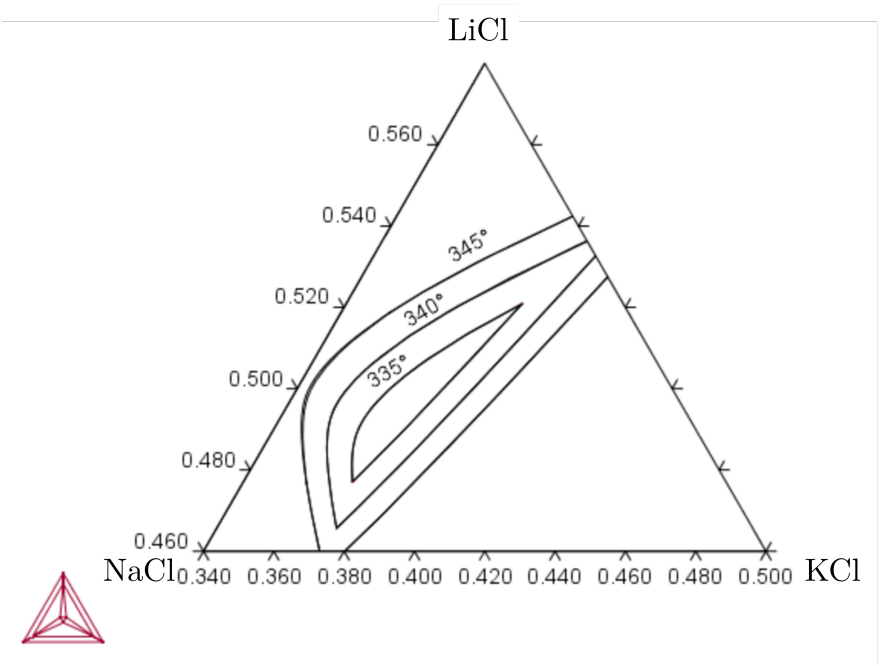


Figura 6.47: Cálculo termodinámico al 9 %mol $SrCl_2$ del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

de $SrCl_2$ son las que ofrecen las menores temperaturas de formación de la fase líquida. Un análisis isopletal conjunto de ambas secciones permitirá identificar la temperatura mínima de formación de fase líquida entre ambas secciones que, tal como se ha indicado previamente, se puede asimilar con la temperatura mínima de formación de fase líquida en el sistema cuaternario, de una composición específica, la que determina el análisis isopletal.

Tal como se puede observar en la figura 6.48 la intersección de dos planos o secciones de un sistema cuaternario nos permite obtener una sección isopletal del sistema a contenidos constantes del componente fijado en cada sección y definir por tanto los equilibrios entre fases y la temperatura de primera formación de fase líquida.

Este tipo de estudio se ha realizado mediante cálculo termodinámico, en las secciones previamente estudiadas que presentaron un mejor comportamiento, concretamente las secciones correspondientes al 11.1 % molar de NaCl y 7.6 % molar de $SrCl_2$ puesto que estas establecieron las menores temperaturas de formación de fase líquida. La figura 6.49 muestra la sección isopletal obtenida.

En la figura puede observarse que la temperatura más baja de formación de fase líquida, fusión total, tiene lugar a 325 °C para una composición molar especifica de 46.1 % LiCl, 35.2 % KCl,

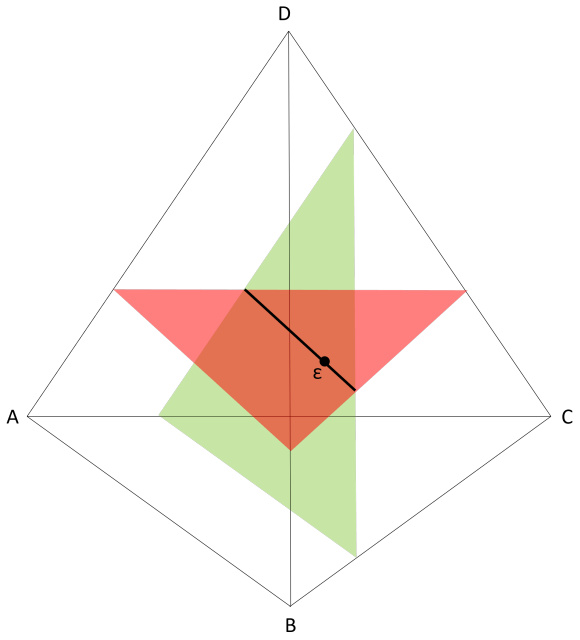


Figura 6.48: Representación esquemática de la sección isopletal definida por el corte de dos planos o secciones del sistema cuaternario

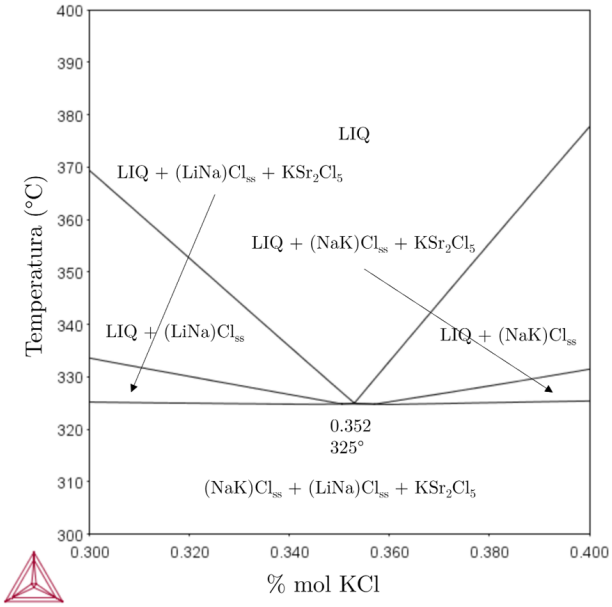


Figura 6.49: Sección isopletal calculada del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ al 11.1 % mol de NaCl y 7.6 % mol de $SrCl_2$

11.1 % NaCl y 7.6 % $SrCl_2$. El análisis de la sección permite conocer que durante un proceso de solidificación la primera fase en cristalizar es la solución sólida, en forma de $(LiNa)Cl_{ss}$ o $(NaK)Cl_{ss}$ para contenidos inferiores o superiores al 35.2 % de KCl respectivamente. El compuesto KSr_2Cl_5 es la fase secundaria que precipita en todo el rango de composiciones de la sección isopletal.

El aspecto más relevante obtenido en el cálculo termodinámico de la sección isopletal es establecer la composición y la temperatura que genera fase líquida a la menor temperatura, que puede considerarse como la composición singular del subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5 que presenta la menor temperatura de formación de fase líquida de todo el sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-$SrCl_2$.

La temperatura de fusión de esta composición fue evaluada experimentalmente mediante análisis térmico diferencial y microscopía de calefacción. Una muestra de la composición singular fue homogeneizada y analizada mediante ATD en ciclo simple de calentamiento y enfriamiento, mostrado en la figura 6.50. Como se puede observar en el calentamiento, el inicio del efecto endotérmico asociado a la fusión sucede a 318 °C y alcanza su valor extremo a 337 °C. Durante el enfriamiento, el efecto exotérmico se inicia a 311 °C, alcanzando su valor máximo a 308 °C, valores ligeramente inferiores a los del calentamiento debido a los fenómenos de subenfriamiento.

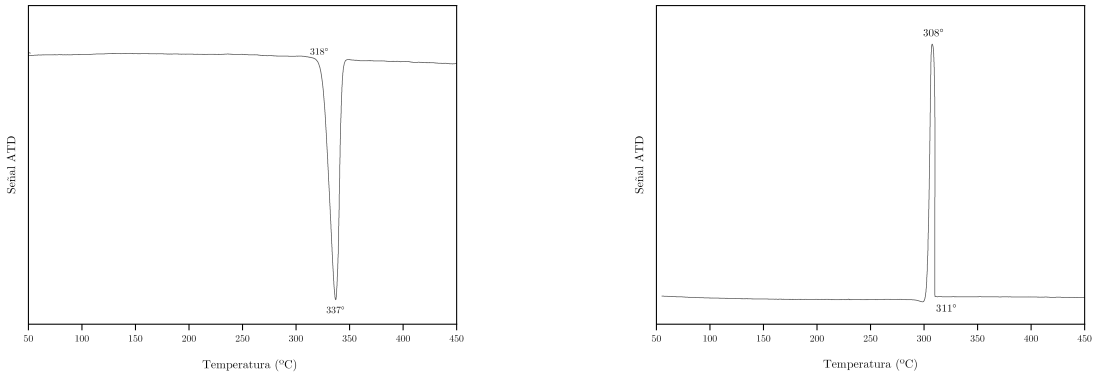


Figura 6.50: Análisis mediante ATD de la composición 46.1 % LiCl, 35.2 % KCl, 11.1 % NaCl y 7.6 % $SrCl_2$: calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha)

Esta composición también fue prensada en un troquel manual y colocada sobre un soporte de alúmina forrado con una lámina de platino. La muestra fue ensayada en un horno de alta temperatura donde se puede programar un ciclo de calentamiento y grabar mediante una

cámara de alta resolución su comportamiento. El calentamiento se programó a 10°C/min y los resultados obtenidos se pueden visualizar en las figuras 6.51 y 6.52.

La figura 6.51 muestra la variación del área de la muestra en función de la temperatura y se puede apreciar como a la temperatura de 315 °C se produce una caída brusca de la curva que corresponde al inicio del reblandecimiento de la muestra y finalmente a 330 °C la fusión total.

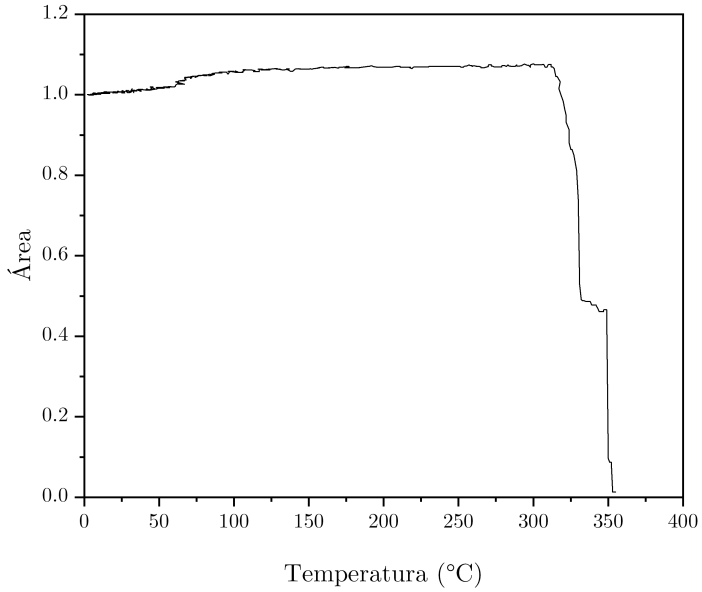


Figura 6.51: Variación del área superficial de la composición en función de la temperatura

La figura 6.52 permite visualizar de forma clara el proceso de fusión de la muestra. En esta figura se muestran una serie de fotogramas de la muestra obtenidos de la grabación efectuada por la cámara del horno durante el calentamiento, donde se aprecia el proceso. Se puede observar el inicio del proceso de fusión con el reblandecimiento de la muestra a 320 °C y finaliza a 330 °C, fusión total de la muestra, corroborando el buen acuerdo entre este valor experimental y el calculado mediante la modelización termodinámica.

Finalmente, con objeto de comparar los resultados obtenidos en la presente investigación con los descritos en la bibliografía, se ha procedido a modelizar termodinámicamente con el modelo de subredes, el utilizado en la presente investigación, los resultados reportados por Gasanaliev [253] y Gheribi [254], obteniéndose los resultados que se recogen en la tabla 6.18.

Finalmente, con objeto de comparar los resultados obtenidos en la presente investigación

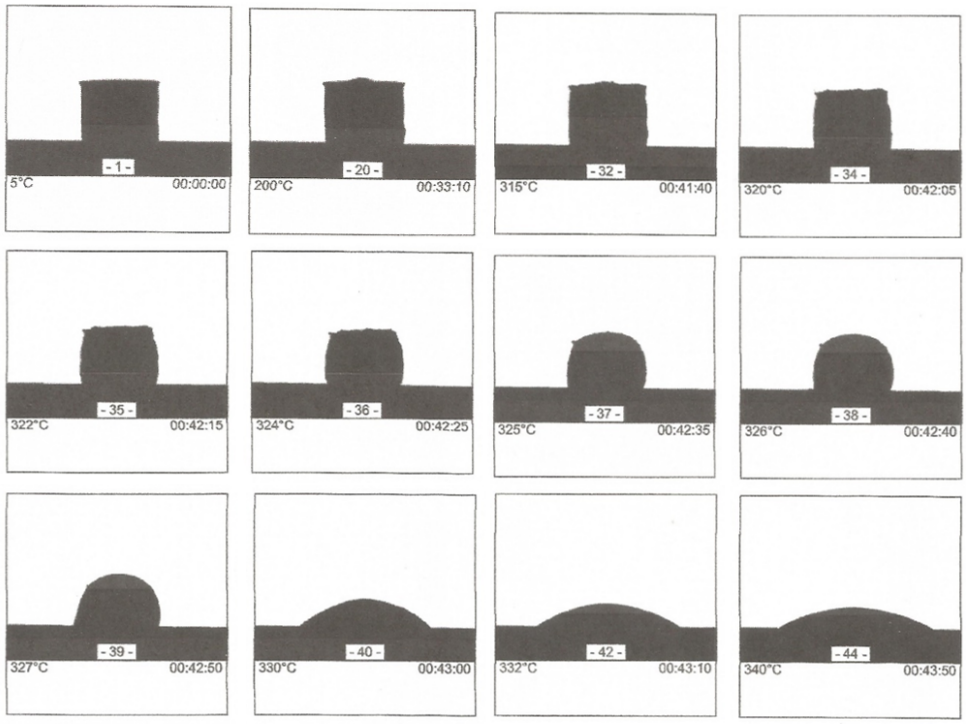


Figura 6.52: Análisis del comportamiento a la fusión de la muestra seleccionada mediante microscopia de calefacción

con los descritos en la bibliografía, se ha procedido a modelizar termodinámicamente con el modelo de subredes, el utilizado en este trabajo, los resultados reportados por Gasanaliev [253] y Gheribi [254], obteniéndose los resultados que se recogen en la tabla 6.18. En dicha tabla también se recoge el rango de temperaturas obtenidas en la evaluación experimental realizada y descrita en el capítulo 5 de las composiciones que proponen ambos autores.

Los resultados experimentales obtenidos para la composición propuesta por Gheribi [254], denominada LiNaKSr-5 en el capítulo 5, en un ciclo simple de calentamiento y enfriamiento, reportaron un rango de temperaturas entre 341 y 305 °C, mientras que la misma evaluación experimental para la composición propuesta por Gasanaliev [253], denominada LiNaKSr-6, el rango de temperaturas obtenido fue entre 404 y 374 °C. En ambos casos las composiciones mostraron diferencias muy notables entre el calentamiento y enfriamiento, atribuidas a fenómenos de subenfriamiento muy acusados en ambas muestras. Si se estima un valor promedio entre ambas temperaturas se obtiene un resultado que es casi coincidente con los recogidos en la tabla 6.18, 323 y 399 °C respectivamente. Reseñar que las composiciones se localizan en subsistemas pseudoternarios diferentes, $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5 la de Gheribi [254] y $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ la de Gasanaliev [253], y por tanto definen la temperatura

Tabla 6.18: Comparación de los puntos invariantes bibliográficos en el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

	Temperatura fusión (°C)	Naturaleza	Referencia
Subsistema (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$	Composición de Gasanaliev [253]		
Análisis politérmico	386	experimental	[253]
Análisis térmico diferencial	399	experimental	este trabajo
Modelo de subredes	398	calculado	este trabajo
Subsistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5	Composición de Gheribi [254]		
Modelo cuasiquímico	324	calculado	[254]
Análisis térmico diferencial	323	experimental	este trabajo
Modelo de subredes	330	calculado	este trabajo
Subsistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5	Mínimo global de temperatura		
Modelo de subredes	325	calculado	este trabajo
Análisis térmico diferencial	318-337	experimental	este trabajo
Microscopía de calefacción	315-330	experimental	este trabajo

mínima de formación de fase líquida en cada subsistema.

Los resultados obtenidos aplicando el modelo de subredes a los datos de Gheribi [254] devolvió una temperatura de 330 °C, muy similar a los obtenida en la presente investigación, 325 °C, mientras que en el caso de la composición propuesta Gasanaliev [253] la temperatura obtenida es 398 °C, similar a la de la evaluación experimental de la presente investigación, que es 12 °C superior a la que define este autor mediante su análisis politérmico.

La composición propuesta por Gheribi [254] presenta contenidos de LiCl, KCl y $SrCl_2$ ligeramente superiores a los obtenidos en la presente investigación, encontrándose la menor diferencia en el LiCl y la mayor en el KCl, aunque la disparidad más relevante radica en el contenido NaCl, donde los porcentajes son muy diferentes y el propuesto en este trabajo casi duplica el porcentaje propuesto por Gheribi [254].

Es relevante indicar que Gheribi [254] no evalúa experimentalmente ni describe el diagrama de equilibrio de fases, tal como se ha realizado en la presente investigación, puesto que llega a la composición que propone como resultado de un estudio termodinámico sobre un sistema de cloruros de siete componentes. Utiliza un modelo cuasiquímico y el algoritmo MADS (*Mesh Adaptative Direct Search*) para optimizar el cálculo termodinámico del sistema y sus subsistemas de seis, cinco y cuatro componentes. No obstante, al no describir en detalle su modelo y los parámetros de ajuste de las fases que constituyen los diferentes sistemas, que en sistemas donde las soluciones solidas juegan un papel tan relevante, puede dar lugar a diferencias en la definición de las composiciones que presentan la menor temperatura de

formación de fase líquida, y por tanto justificar las diferencias en composición encontradas.

En la aplicación del modelo de subredes a los datos de Gasanaliev [253] las diferencias pueden atribuirse al diferente tipo de análisis que realiza este autor, un análisis politérmico, junto a un modelo matemático que describe a partir de los resultados experimentales obtenidos en la proyección de dos volúmenes primarios de cristalización de dos de los componentes del sistema, que debe tener en cuenta las distorsiones que sobre la proyección que pueden producir las soluciones sólidas existen en el campo primario del componente que se proyecta.

6.5.4. Conclusiones de la modelización termodinámica del sistema cuaternario LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

El estudio del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$, en sentido estricto, el sistema pseudoternario (LiNa)Cl_{ss}-KCl-$SrCl_2$ a consecuencia de la solución sólida completa en el sistema binario LiCl-NaCl, permitió concluir que el sistema se constituye inicialmente en tres subsistemas pseudoternarios (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4 y (LiNa)Cl_{ss}-K_2SrCl_4-KCl. La disociación del compuesto K_2SrCl_4 a temperaturas superiores a las de primera formación de fase líquida en los sistemas pseudoternarios (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, y (LiNa)Cl_{ss}-KSr_2Cl_5-KCl lleva a la conclusión que éstos son los únicos sistemas estables a dichas temperaturas.

Se ha construido el sistema pseudoternario completo y se han determinado los volúmenes primarios de cristalización de todos los compuestos presentes en el mismo, donde el correspondiente a la solución sólida (LiNaK)Cl_{ss} en cualquiera de sus formas es el campo predominante y mayoritario en el sistema. Se han descrito los caminos de enfriamiento de las composiciones pertenecientes a cada uno de los volúmenes primarios.

A partir de la información experimental disponible en la literatura, así como la obtenida en el presente trabajo, se ha desarrollado una base de datos termodinámicos para el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (*LiNaKSr-Cl Database*), que permite una descripción homogénea de las propiedades termodinámicas de los subsistemas binarios y la extrapolación a sistemas ternarios y finalmente al sistema pseudoternario analizado. Los modelos matemáticos para calcular las funciones de energía libre de Gibbs de las fases del sistema han sido seleccionados considerando su estructura y características de las fases del sistema; así, el líquido y la solución sólida en cualquiera de sus formas se han descrito mediante modelos de subredes mientras que los compuestos intermedios se han descrito como compuestos estequiométricos puros. La

extrapolación simétrica de Muggianu [161] fue utilizada para la extrapolación de los datos a los sistemas de orden superior.

Se ha modelizado termodinámicamente, por primera vez, el sistema pseudocuaternario mediante un modelo de subredes y el modelo simétrico de extrapolación de datos de Muggianu [161] y la comparación entre los valores experimentales y los calculados presenta una concordancia muy satisfactoria.

Dada la naturaleza singular de los sistemas pseudoternarios que constituyen el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$, el análisis de la composición y la temperatura mínima que dan lugar a formación de fase líquida en este sistema, se ha realizado mediante el cálculo termodinámico de secciones isopletales a planos de contenido constante de $SrCl_2$ y NaCl, determinado en ambos casos el rango de composiciones y temperaturas mínimas que dan lugar a la formación de la fase líquida. La intersección de estas secciones ha permitido obtener la composición que determina la temperatura mínima de formación de fase líquida localizada en el subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5, establecida en 325 °C para una composición molar de 46.1 % LiCl, 35.2 % KCl, 11.1 % NaCl y 7.6 % $SrCl_2$, composición singular y por tanto específica para esta composición. Mediante análisis térmico diferencia y microscopía de calefacción se ha verificado experimentalmente la fusión de esta composición y confirmado que la temperatura determinada experimentalmente presenta un notable acuerdo con la establecida mediante el cálculo termodinámico.

Finalmente se ha realizado un análisis comparativo de los resultados obtenidos en la presente investigación con respecto a los reportados en la literatura, a los que se aplicó el modelo de subredes utilizado en este trabajo. Se encontró un buen acuerdo en las temperaturas mínimas de formación de fase líquida, y diferencias relativamente significativas en la composición que define la mínima temperatura de formación de fase líquida en el subsistema $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5. Las diferencias en composición pueden ser debidas a los tratamientos que cada modelo termodinámico aplica a las soluciones sólida, aspecto de gran relevancia en el sistema investigado.

Capítulo 7

Diseño del material de almacenamiento térmico de energía

El material de almacenamiento térmico de energía basado en el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ estudiado experimentalmente en el capítulo 5 y modelado termodinámicamente en el capítulo 6 debe ser caracterizado mediante sus propiedades térmicas y físico-químicas. Éstas permiten definir el material completa y unívocamente, y son necesarias para el diseño, cálculo, dimensionamiento y operación del sistema de almacenamiento de energía.

En el presente capítulo se estiman las propiedades de la densidad y el calor específico para la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. La combinación de ambas propiedades permite calcular la densidad energética, definida en el capítulo 1, parámetro fundamental para evaluar la viabilidad de un material de almacenamiento que cuantifica la cantidad de energía almacenada por el material en su rango de temperaturas de funcionamiento. Junto al coste de los materiales de partida se diseña el material de almacenamiento térmico de energía del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ que optimiza todos estos los parámetros y se propone un rango de formulación que cumpla los requisitos buscados.

7.1. Estimación de propiedades físico-químicas del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

7.1.1. Densidad del líquido del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

La densidad es un parámetro fundamental para cualquier material de almacenamiento térmico. Por un lado, determina el volumen del sistema de almacenamiento térmico requerido para una cierta aplicación y por otro, junto al calor específico la densidad energética, variable crítica en la elección de un material al repercutir en el coste del sistema. En esta investigación se utiliza el volumen molar V_m^M de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ como propiedad a calcular con el modelo GSM indicado en el capítulo 3 , identificando $Y \equiv V_m^M$ en la ecuación 3.18. El volumen molar se define en la expresión 7.1 como la relación entre el peso molecular de sus componentes M_i y su densidad ρ^M:

$$V_m^M = \frac{\sum\limits_i x_i M_i}{\rho^M} \tag{7.1}$$

Por otro lado, el volumen molar del componente i, V_m^i, viene dado por la expresión 7.2, donde T_{ref} es una temperatura arbitraria (se toma 298.15 K) y α^i es la dilatación térmica volumétrica del componente i, que se obtiene por un ajuste de los datos de densidad experimentales disponibles usando la función de temperatura 7.3.

$$V_m^i(T) = V_m^i(T_{ref}) \cdot \exp\left(\int_{T_{ref}}^{T} \alpha^i(T) dT\right) \tag{7.2}$$

$$\alpha(T)^i = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \tag{7.3}$$

Así, el volumen molar de mezcla queda según la expresión 7.4, siendo V_m^E el volumen molar en exceso de la mezcla, entendido como la cantidad por la cual ñesta se desvía del comportamiento

ideal y se calcula ajustando los parámetros de interacción binarios definidos por el modelo GSM a los datos experimentales disponibles. Como se indicó en el capítulo 3, este ajuste permite la estimación de la propiedad a sistemas de orden superior.

$$V_m^M(T) = \sum_i V_m^i(T) + V_m^E(T) \tag{7.4}$$

A continuación, se presentan las densidades de los compuestos puros que se toman como punto de partida para la estimación de los parámetros de interacción de las mezclas binaria en base a los datos reportados en la bibliografía. Posteriormente se utilizan dichos resultados para evaluar las densidades de las mezclas ternarias calculada según este método con las encontradas en la literatura. Por último, se estima la densidad de la mezcla cuaternaria teniendo en cuenta todo lo desarrollado anteriormente.

7.1.1.1. Compuestos puros

Las densidades y volúmenes molares de los componentes puros están bien estudiadas y referenciadas. Las figuras 7.1 a 7.4 muestran, en función de la temperatura, las densidades del LiCl, NaCl, KCl y $SrCl_2$ junto a los datos experimentales utilizados.

La expresión del volumen molar del LiCl calculada por Kang [281], ajusta los datos experimentales de densidad de Van Artsdalen [207], Lillenhuen [282], Zuca [283] y Smirnov [206] y se representa en la figura 7.1.

Robelin [284] calculó el volumen molar del NaCl y KCl, que ajusta los datos experimentales de densidad de Van Artsdalen [207], Grjotheim [285], Grothe [286], Yagub'yan [287] y Maurits [288] para el NaCl y los de Van Artsdalen [207], Reding [289], Grothe [286], Maurits [288] y Neithamer [290] para el KCl. Se representan ambos en las figuras 7.2 y 7.3.

Por último, para el $SrCl_2$ no existe en la bibliografía ninguna expresión del volumen molar, por lo que se calcula en base a los datos experimentales de Janz [248] y se representa en la figura 7.4. La tabla 7.1 recoge los valores de $V_m^i(T_{ref})$ y $\alpha(T)$.

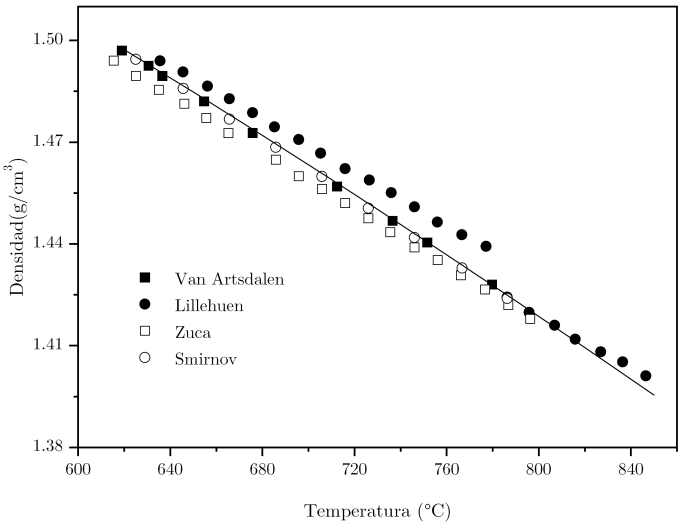


Figura 7.1: Densidad del LiCl líquido en función de la temperatura

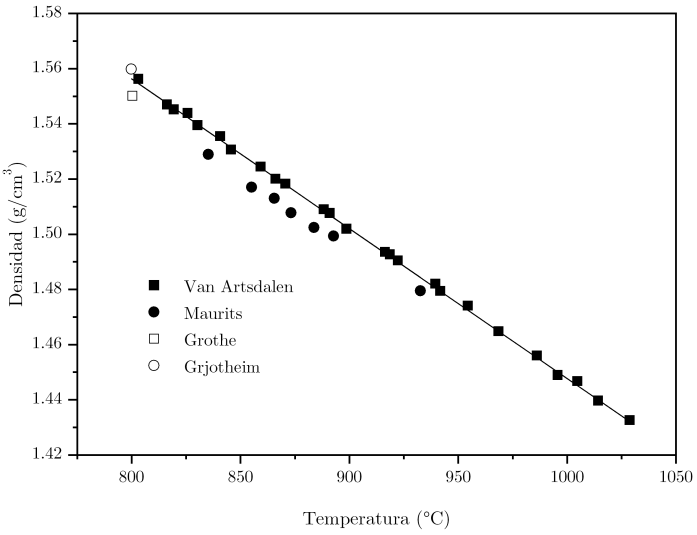


Figura 7.2: Densidad del NaCl líquido en función de la temperatura

Tabla 7.1: Volumen molar de los componentes puros, en g/cm^3

	$V_m^i(298K)$ (g/cm^3)	Expansividad térmica α
LiCl	26.85	$-3.6440 \times 10^{-7} - 9.1000 \times 10^{-6}T - 3.4280 \times 10^{-5}T^2 + 1.3170 \times 10^{-4}T^{-2}$
NaCl	29.56	$2.3830 \times 10^{-7} - 2.1180 \times 10^{-7}T + 2.5370 \times 10^{-7}T^2 + 5.5270 \times 10^{-8}T^{-2}$
KCl	38.00	$1.5875 \times 10^{-1} + 1.7496 \times 10^{-1}T + 1.9689 \times 10^{-1}T^2 + 1.4280 \times 10^{-2}T^{-2}$
$SrCl_2$	50.15	$-9.1940 \times 10^{1} - 3.7278 \times 10^{1}T - 4.0725 \times 10^{1}T^2 + 6.3020 \times 10^{-1}T^{-2}$

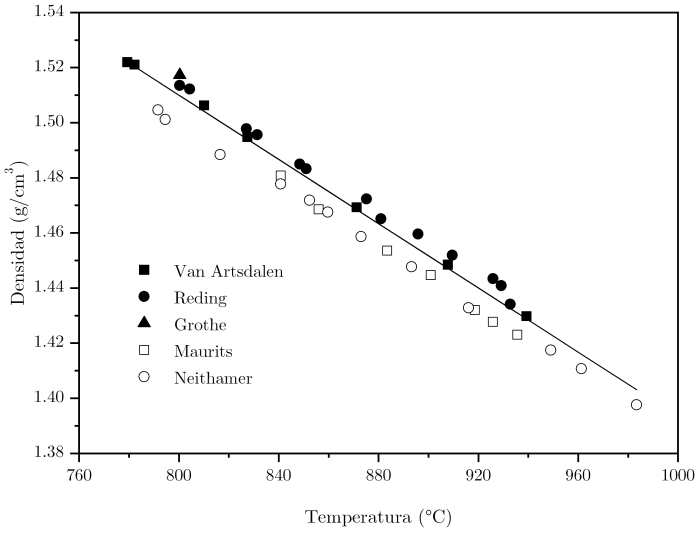


Figura 7.3: Densidad del KCl líquido en función de la temperatura

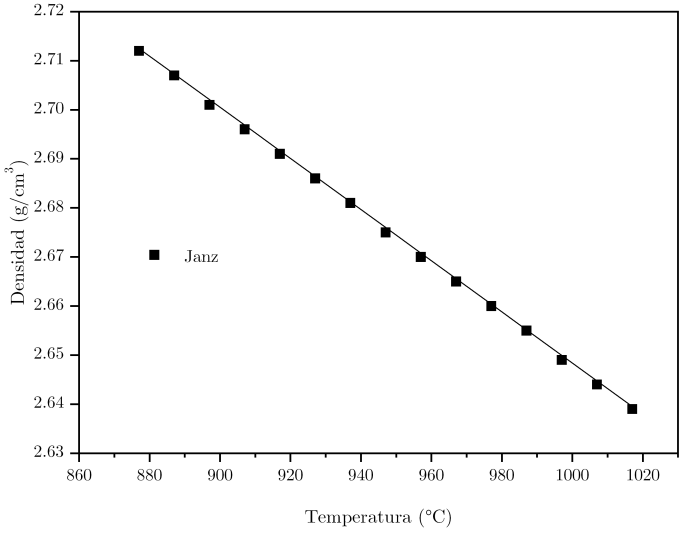


Figura 7.4: Densidad del $SrCl_2$ líquido en función de la temperatura

7.1.1.2. Sistemas binarios

Para el sistema LiCl-NaCl solamente se encuentra publicado el estudio de Fellner [190], en el rango de composiciones de 25 -75 %mol NaCl y temperatura de 560 a 910 °C. La figura 7.5 ilustra el ajuste del modelo junto a los datos experimentales, estando en buen acuerdo.

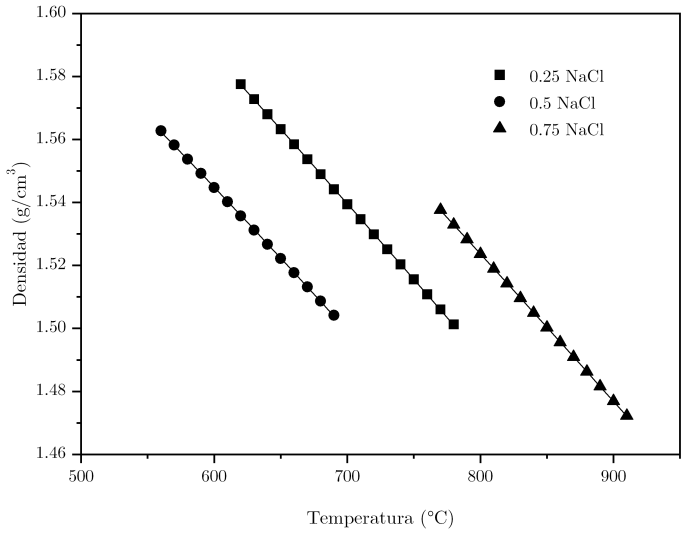


Figura 7.5: Densidad de la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl en función de la temperatura

En el caso del sistema LiCl-KCl, se utilizan los datos experimentales de Van Artsdalen [207] que van de 18.23 a 80.04 %mol KCl y temperatura 380-850 °C, pues son los únicos publicados. La figura 7.6 muestra los datos experimentales y los resultados del modelo, indicando buena reproducción.

El sistema LiCl-$SrCl_2$ ha sido estudiado por Burlakova [216] en los rangos de composiciones de 20 a 90 %mol $SrCl_2$ y 900 a 1200 °C. En la figura 7.7 se indica la solución del modelo junto a los datos experimentales, mostrando que ambos son coherentes.

Para el sistema NaCl-KCl se emplean los únicos datos experimentales disponibles, los de Van Artsdalen [207], en el rango de composiciones de 15 a 75 %mol KCl y de temperatura 700 a 930 °C. La figura 7.8 ilustra el ajuste del modelo junto a los datos experimentales.

En el caso del sistema NaCl-$SrCl_2$, se han utilizado los datos experimentales de Fellner [190] a

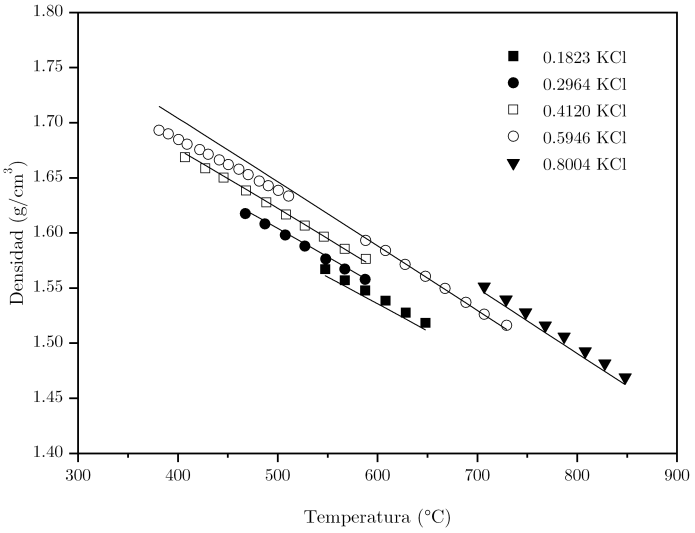


Figura 7.6: Densidad de la fase líquida en el sistema LiCl-KCl en función de la temperatura

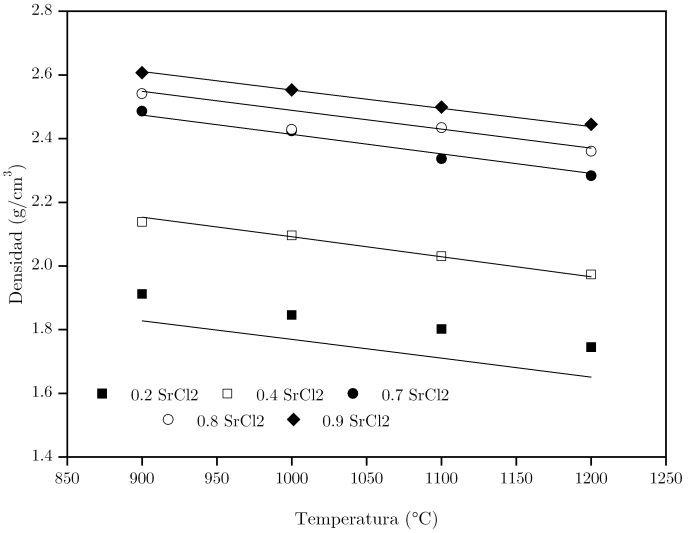


Figura 7.7: Densidad de la fase líquida en el sistema LiCl-$SrCl_2$ en función de la temperatura

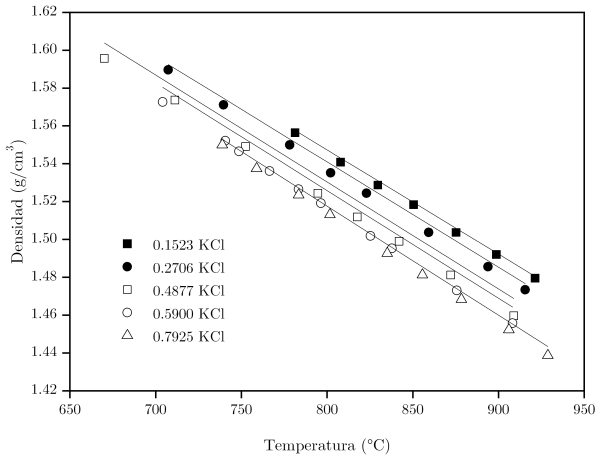


Figura 7.8: Densidad de la fase líquida en el sistema NaCl-KCl en función de la temperatura

700 °C, ambos prácticamente en todo el rango de composiciones. En la figura 7.9 se muestran los datos experimentales y los resultados del modelo, mostrando buena reproducción.

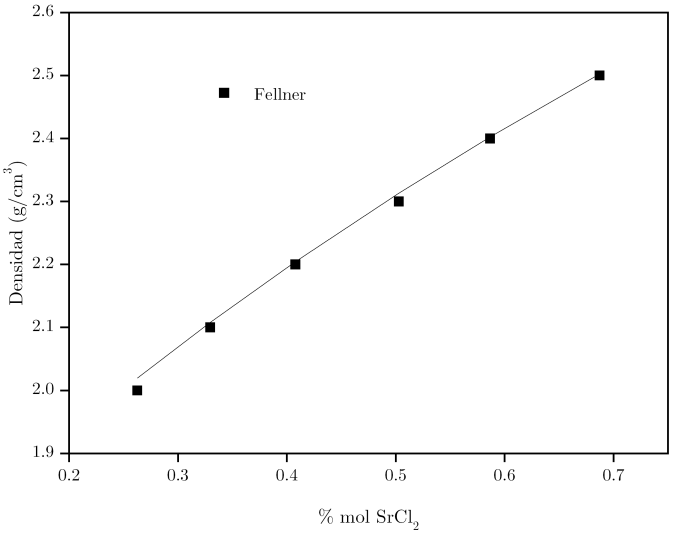


Figura 7.9: Densidad de la fase líquida en el sistema NaCl-$SrCl_2$ en función de la temperatura

Por último, en el sistema KCl-$SrCl_2$ se utilizan los datos experimentales recogidos por Janz [248], en el rango de composiciones 20 a 80 %mol de $SrCl_2$ y 817 a 997 °C. En la figura 7.10 se indica la solución del modelo junto a los datos experimentales, mostrando que ambos son coherentes.

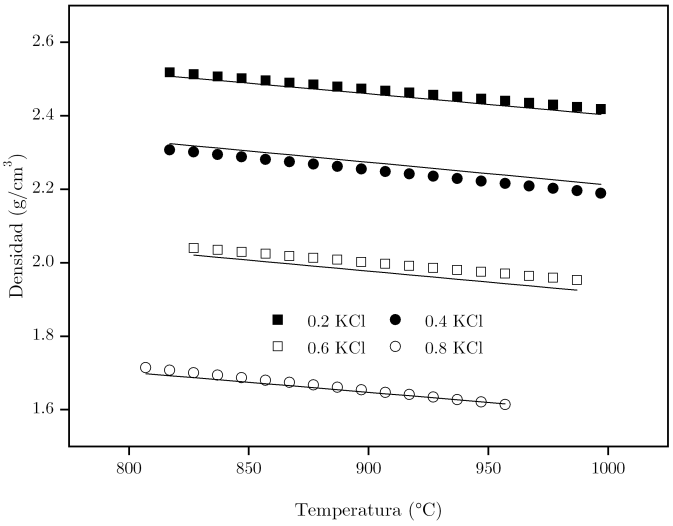


Figura 7.10: Densidad de la fase líquida en el sistema KCl-$SrCl_2$ en función de la temperatura

La tabla 7.2 recoge todos los parámetros de interacción binarios para la densidad de la fase líquida del sistema.

Tabla 7.2: Parámetros de interacción binarios para la densidad de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

Sistema *ij*	${}^0A_{ij}$	${}^1A_{ij}$	${}^2A_{ij}$
LiCl-NaCl	$1.611 - 1.157 \times 10^{-3}T$	$8.149 - 7.966 \times 10^{-3}T$	$11.197 - 9.288 \times 10^{-3}T$
LiCl-KCl	$-4.696 + 5.696 \times 10^{-3}T$	$4.806 - 4.620 \times 10^{-3}T$	$6.592 - 1.032 \times 10^{-2}T$
LiCl-$SrCl_2$	$-12.330 + 6.103 \times 10^{-3}T$	$-49.950 + 3.811 \times 10^{-2}T$	$91.571 - 7.052 \times 10^{-2}T$
NaCl-KCl	$-0.379 + 1.294 \times 10^{-3}T$	$0.549 - 8.374 \times 10^{-4}T$	$-0.676 - 4.926 \times 10^{-4}T$
NaCl-$SrCl_2$	$8.497 - 7.284 \times 10^{-3}T$	$-12.240 + 1.386 \times 10^{-2}T$	$31.47 - 2.981 \times 10^{-2}T$
KCl-$SrCl_2$	$0.4117 - 3.586 \times 10^{-3}T$	$14.359 - 1.880 \times 10^{-3}T$	$29.360 - 4.207 \times 10^{-3}T$

7.1.1.3. Sistemas ternarios

Solamente hay dos estudios publicados, para los sistemas LiCl-NaCl-KCl [190] y NaCl-KCl-$SrCl_2$ [252]. En las figuras 7.11 a 7.14 se muestran los diagramas de isodensidad calculados con el modelo y los bibliográficos. En la tabla 7.3 se comparan los puntos experimentales de la literatura, observándose que aquéllos y los resultados calculados están en buen acuerdo.

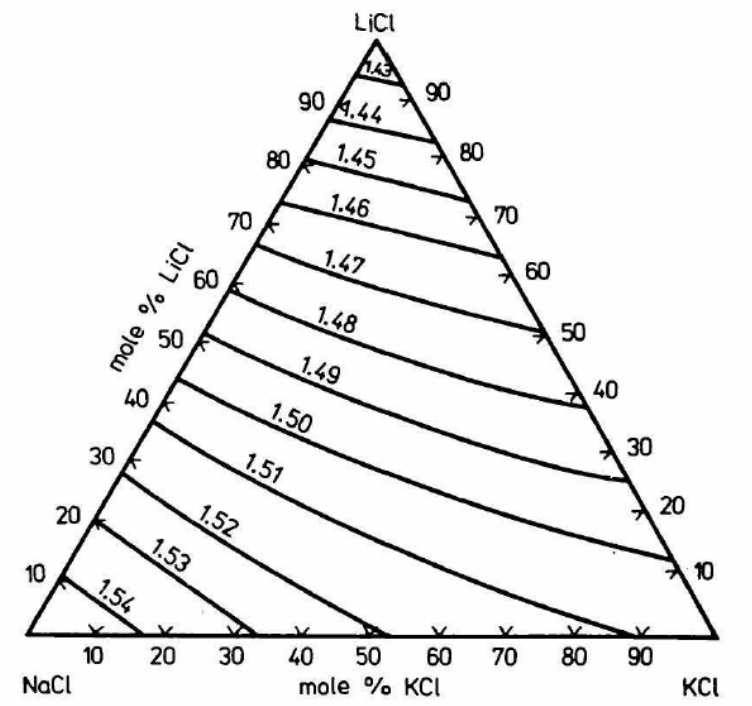


Figura 7.11: Diagrama de isodensidad de la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl-KCl propuesto por Fellner [190]

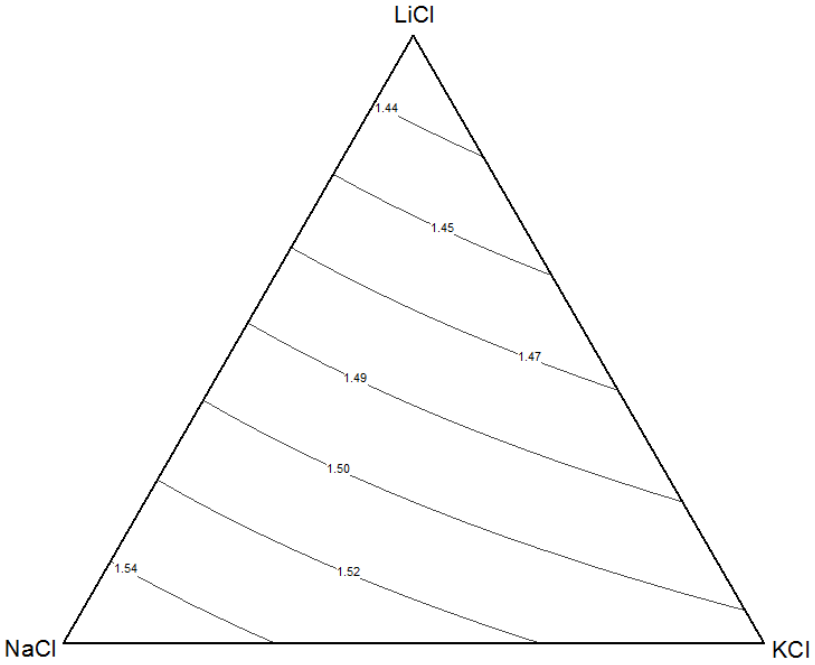


Figura 7.12: Diagrama de isodensidad calculado para la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl-KCl

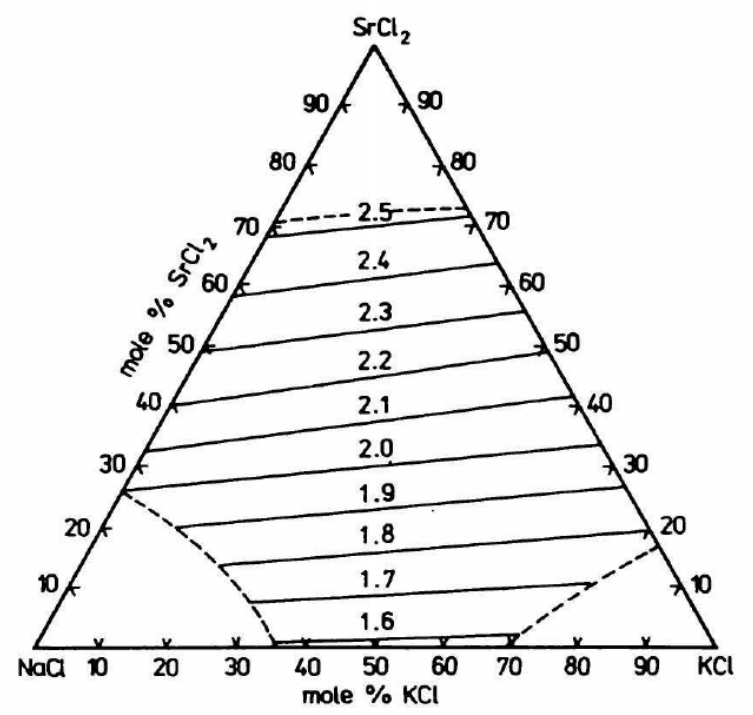


Figura 7.13: Diagrama de isodensidad de la fase líquida en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$ propuesto por Fellner [252]

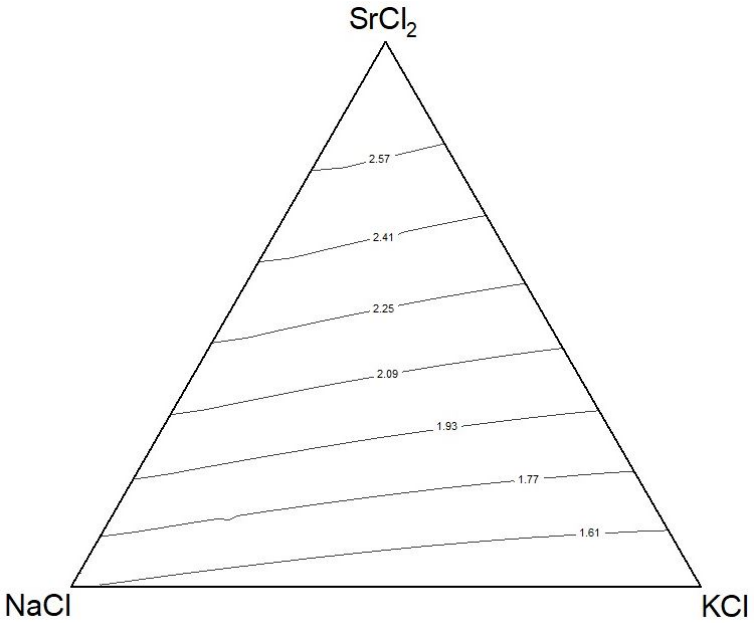


Figura 7.14: Diagrama de isodensidad calculado para la fase líquida en el sistema NaCl-KCl-$SrCl_2$

Tabla 7.3: Comparación de los datos experimentales según Fellner [190] y los calculados para la densidad de la fase líquida de los sistemas ternarios LiCl-NaCl-KCl y NaCl-KCl-$SrCl_2$

%mol LiCl	%mol NaCl	%mol KCl	%mol $SrCl_2$	Densidad experimental (g/m^3)	Densidad calculada (g/m^3)
0.1667	0.1667	0.6667	0.0000	1.4980	1.4969
0.1667	0.6667	0.1667	0.0000	1.5190	1.5208
0.3333	0.3333	0.3333	0.0000	1.4920	1.4897
0.6667	0.1667	0.1667	0.0000	1.4550	1.4560
0.0000	0.1667	0.1667	0.6667	2.4730	2.4650
0.0000	0.1667	0.6667	0.1667	1.8180	1.8251
0.0000	0.3333	0.3333	0.3333	2.0650	2.0739
0.0000	0.6667	0.1667	0.1667	1.8480	1.8634

7.1.1.4. Sistema cuaternario

No hay datos experimentales disponibles en la bibliografía para el sistema. No obstante, se extiende el cálculo previo al sistema cuaternario basándose en los parámetros de interacción binarios de la tabla 7.2, obteniéndose la expresión 7.5 para la densidad del líquido (en g/cm^3) en función de la composición y la temperatura (en °C):

$$\begin{aligned}\rho_{cuat}(x_i,T) = x_{LiCl}(1.9111 - 5\times10^{-4}T) + x_{NaCl}(1.9181 - 6\times10^{-4}T) + \\ + x_{KCl}(1.8819 - 8\times10^{-4}T) + x_{SrCl_2}(3.2128 - 4\times10^{-4}T)\end{aligned} \tag{7.5}$$

7.1.2. Calor específico del líquido del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

El calor específico es una propiedad física de los materiales que se define como la cantidad de calor necesaria para elevar una unidad de temperatura una unidad de masa de una sustancia. Es un factor clave en un sistema de almacenamiento de energía térmica, íntimamente ligado a la densidad energética másica y volumétrica (junto a la densidad), según se puede ver en las expresiones 1.1 y 1.2. A mayor calor específico, mayor capacidad energética por unidad de masa y temperatura, lo que implica mayor eficiencia del sistema.

Es una función termodinámica, que se deriva de la energía de Gibbs según se muestra en la

ecuación 7.6 para el componente i:

$$c_{p,i} = -T\left(\frac{\partial^2 G_i}{\partial T^2}\right) \tag{7.6}$$

Como se indicará posteriormente, dada la inexistencia de datos experimentales en la bibliografía para mezclas multicomponente, de manera similar a la densidad ha de realizarse la estimación de la capacidad calorífica del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. No obstante, en este caso y gracias a la naturaleza termodinámica de la propiedad (ver ecuación 7.6), se utiliza directamente el modelo desarrollado en el capítulo anterior junto con sus parámetros de interacción, recogidos en las tablas 6.4 y 6.5.

7.1.2.1. Compuestos puros

En la figura 7.15 se representan los calores específicos bibliográficas de las tablas JANAF-NIST [291] de los compuestos puros en fase líquida [291]. Puede observarse que el cloruro de estroncio posee un valor significativamente superior al del resto de compuestos, estando éstos alrededor de los mismos valores. Esto indica que una mayor cantidad de cloruro de estroncio en el material de almacenamiento térmico de energía permitirá obtener mayores prestaciones de densidad energética.

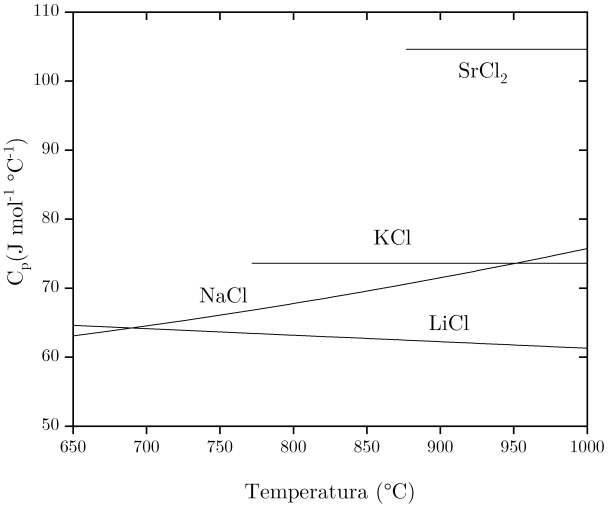


Figura 7.15: Calor específico del líquido de los compuestos puros en función de la temperatura [291]

7.1.2.2. Sistemas binarios

Solamente se han encontrado dos estudios publicados en la bibliografía que determinan experimentalmente el calor específico del líquido para los sistemas LiCl-KCl y NaCl-KCl. En el caso del primero, se utilizan los datos reportados por Clark [292] que van de 367 a 477 °C para una única composición (58.51 %mol LiCl - 41.49 %mol NaCl). La figura 7.16 muestra los datos experimentales y los resultados del modelo, indicando buena reproducción.

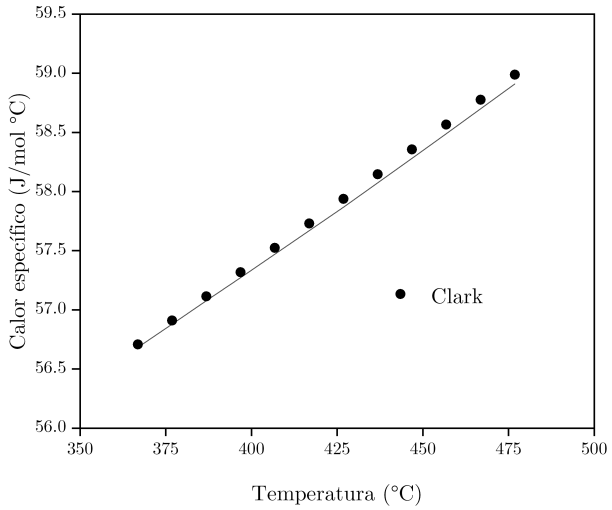


Figura 7.16: Calor específico de la fase líquida en el sistema LiCl-KCl en función de la temperatura

Para el sistema NaCl-KCl se emplean los datos experimentales de Sergeev [274], para la composición equimolar en el rango temperaturas de 677 a 767 °C. La figura 7.17 ilustra el ajuste del modelo junto a los datos experimentales.

7.1.2.3. Sistemas ternarios

En la bibliografía se encuentra determinado el calor específico del líquido del eutéctico del sistema LiCl-NaCl-KCl entre 500 y 600 °C [104]. Se presentan en la figura 7.18 los datos bibliográficos junto a los resultados del modelo, indicando buena reproducción, aunque con un ligero desplazamiento a valores más elevados en los en los obtenidos en la modelización.

No existen más datos experimentales reportados en la literatura para el resto de sistemas

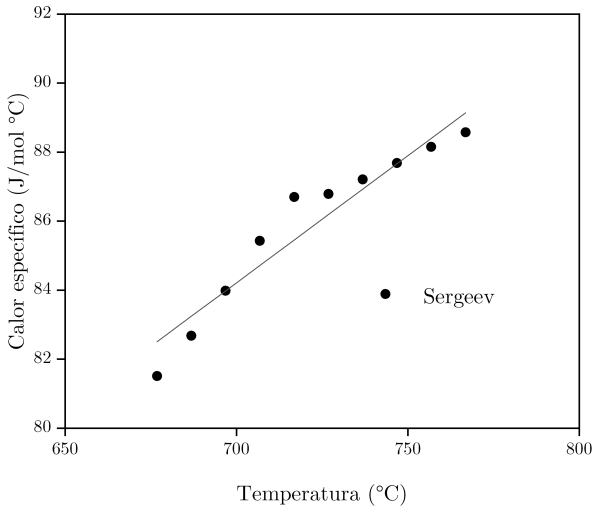


Figura 7.17: Calor específico de la fase líquida en el sistema NaCl-KCl en función de la temperatura

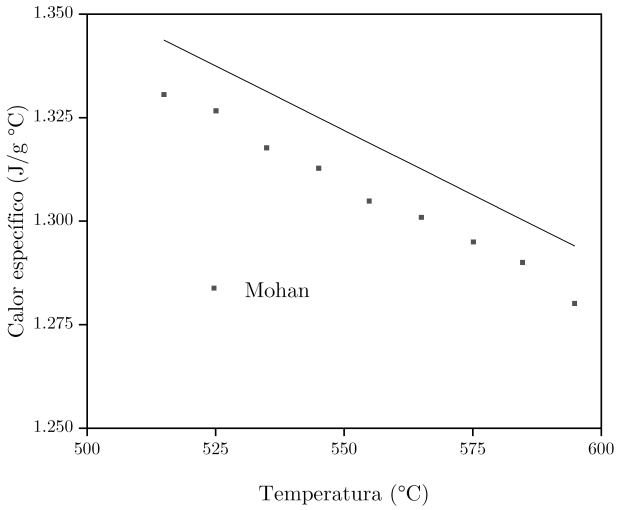


Figura 7.18: Calor específico de la fase líquida en el sistema LiCl-NaCl-KCl en función de la temperatura

ternarios.

7.1.2.4. Sistema cuaternario

No se han encontrado estudios experimentales del calor específico del líquido del sistema cuaternario. No obstante, dado que el ajuste es bueno para los sistemas binarios y el ternario sobre los que sí existen datos reportados, se puede concluir que el modelo termodinámico desarrollado en el capítulo anterior es capaz de reproducir con adecuada precisión el calor específico del líquido de los sistemas binarios y por tanto se puede escalar a los sistemas de orden superior.

Para el cálculo del calor específico del líquido de los sistemas multicomponente (ternarios y cuaternario) se procede de la misma forma que en el capítulo anterior para la determinación termodinámica del diagrama de fases, esto es, en base a los parámetros de interacción binarios. Así, se obtiene la expresión 7.7 para el calor específico del líquido (en kJ/(kg °C)) en función de la composición másica y la temperatura (en °C).

$$\begin{aligned} c_{p,cuat}(x_i, T) = x_{LiCl}(1.136 + 5.115 \times 10^{-4}T) + x_{NaCl}(0.812 - 3.926 \times 10^{-4}T) + \\ + x_{KCl}(0.625 - 3.629 \times 10^{-4}T) + x_{SrCl_2}(0.411 - 3.180 \times 10^{-4}T) \end{aligned} \tag{7.7}$$

7.2. Cálculo del material de almacenamiento térmico de energía

Una vez calculadas la densidad y el calor específico del líquido del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$, se procede a calcular la densidad energética másica y volumétrica, expresadas en las ecuaciones 7.8 y 7.9 y ya definidas en el capítulo 1. Como se mencionó anteriormente, éstas son parámetros clave para analizar el potencial de un material de almacenamiento ya que cuantifican la cantidad de energía almacenada por el material en su rango de temperaturas de funcionamiento. Junto con el coste del almacenamiento (expresión 7.10, previamente definido en el capítulo 1), se procede a diseñar el material de almacenamiento térmico de energía del

sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ que optimiza estos tres parámetros. La optimización de los parámetros se realiza de manera individual, ya que cada uno de ellos representa bien una prestación técnica (densidades másica y volumétrica) o bien económica (coste). El material finalmente elegido tendrá que resultar de un compromiso entre todos ellos.

$$E_m = \int_{350}^{700} c_p dT \tag{7.8}$$

$$E_v = \int_{350}^{700} \rho c_p dT \tag{7.9}$$

$$E_c = \frac{C}{E_m} \tag{7.10}$$

Las restricciones del material buscado son su temperatura de fusión por encima de 350 °C y la temperatura máxima de operación de 700 °C. Se utilizan las expresiones 7.5 y 7.7 para el cálculo de su densidad y calor específico en fase líquida.

En la tabla 7.4 se recogen los valores de las densidades energéticas (másica y volumétrica) y coste específico y en la tabla 7.5 el coste de cada compuesto puro. Una inspección de los datos de partida del análisis indica que el LiCl es el más caro, tiene la mayor densidad energética (másica y volumétrica) pero mayor coste energético con mucha diferencia sobre el NaCl y el KCl, aunque ligeramente inferior al $SrCl_2$. El NaCl es el más barato, tiene ligeramente mejores valores en cuanto a densidad energética (másica y volumétrica) que el KCl, pero entorno a la mitad de los del LiCl, siendo sus costes energéticos los más bajos. El KCl parece el compuesto más equilibrado, siendo el segundo más económico y con unos valores de densidad y coste energéticos entre los del resto de compuestos. Por último, el $SrCl_2$ tiene un coste inferior al LiCl pero una densidad energética volumétrica comparable a la del NaCl (gracias a la mayor densidad de todos los cloruros del sistema) y un coste energético superior al LiCl. Estos datos sugieren que se ha de controlar la adición de LiCl y $SrCl_2$ para mejorar las prestaciones del material, pero controlando que no sea muy alta ya que entonces el coste resultaría poco atractivo.

Tabla 7.4: Parámetros de diseño de los compuestos puros del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

Compuesto	E_m (MJ/kg)	E_v (MJ/m^3)	E_c (\$/MJ)
LiCl	493.03	797.45	1.20
NaCl	209.77	555.59	0.03
KCl	152.45	408.95	0.32
$SrCl_2$	85.62	544.17	2.7

Tabla 7.5: Coste de los compuestos puros del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$

Compuesto	Coste (\$/kg)	Referencia
LiCl	5.88	[293]
NaCl	0.06	[104]
KCl	0.485	[104]
$SrCl_2$	2.3	[140]

7.2.1. Optimización de los parámetros de diseño en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5

La optimización de un material de almacenamiento térmico de energía se centra en mejorar la capacidad del material para almacenar y liberar energía térmica de manera eficiente a través del cambio de temperatura. Como se ha indicado anteriormente, en esta investigación se ha elegido como parámetros a maximizar las densidades másica y volumétrica (expresiones 7.8 y 7.9 respectivamente) y minimizar el coste energético (expresión 7.10). Los dos primeros parámetros devolverán las composiciones con mayores prestaciones y el último la más económica.

Se aplica la optimización a las formulaciones dentro del sistema pseudoternario (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5, específicamente alrededor del área de temperatura mínima de primera formación de fase líquida, tal y como ha sido definida en el capítulo anterior. La optimización ha de ser calculada restringiendo los límites inferior y superior de temperatura de las expresiones 7.8, 7.9 y 7.10. El primero, indicada por la temperatura mínima de primera formación de fase líquida de una composición determinada, se fija en un máximo de 350 °C, mientras que el segundo, correspondiente a la temperatura máxima de operación, en 700 °C.

Para definir los límites superiores e inferiores de composición de los cuatro compuestos, en las figuras 7.19 y 7.20 se presentan los cortes isopletales a 2 %mol y 13 %mol de $SrCl_2$ respectivamente. Dentro del área delimitada se encuentran las composiciones cuyas temperaturas de

primera formación de fase líquida están por debajo de 350 °C, quedando todas las que están fuera no sujetas a la optimización.

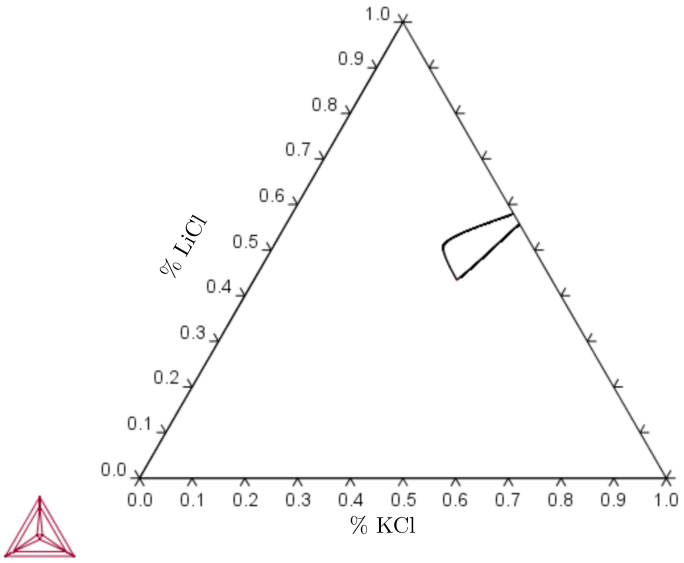


Figura 7.19: Sección isopletal del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ al 2 %mol $SrCl_2$

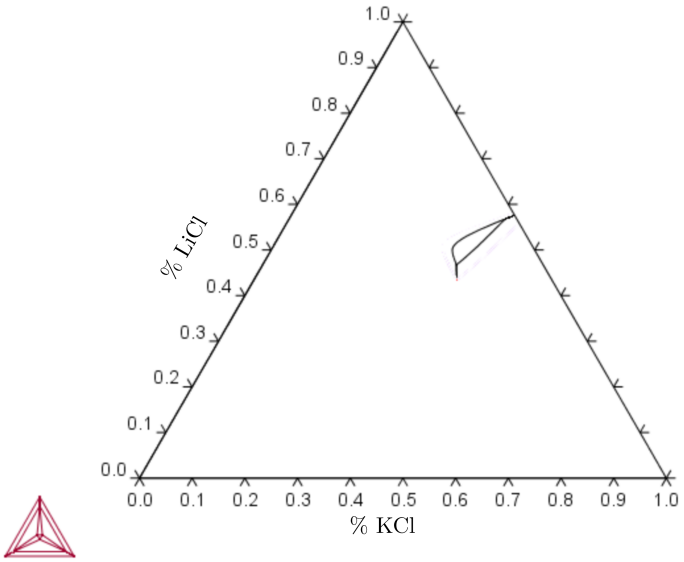


Figura 7.20: Sección isopletal del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ al 13 %mol $SrCl_2$

La formulación matemática que permite optimizar las tres funciones objetivo (E_c, E_m y E_v), se presenta en la ecuación 7.11, junto con los límites de composición molar sobre las que realizar el mencionado cálculo, restringidas como se indicó anteriormente a una primera

temperatura de formación de fase líquida de 350 °C. La optimización se realiza por separado a cada una de las funciones, utilizando para cada composición las expresiones 7.5 para la densidad, 7.7 para el calor específico y 6.7 para definir la primera temperatura de formación de fase líquida que indica el límite inferior de la integración. La resolución matemática se realiza con la función *fmincon* del software Matlab R2024, que busca el mínimo de la función multivariable objetivo en un dominio restringido utilizando el método del punto interior [294].

$$\begin{aligned}
\max_{x_i} \quad & E_m = \int_{350}^{700} c_p dT \\
\max_{x_i} \quad & E_v = \int_{350}^{700} \rho c_p dT \\
\min_{x_i} \quad & E_c = \frac{C}{E_m} \\
& \text{sujeto a} \\
& \sum_i x_i = 1 \\
0.24 \leq & \, x_{LiCl} \leq 0.5 \\
0.02 \leq & \, x_{NaCl} \leq 0.14 \\
0.32 \leq & \, x_{KCl} \leq 0.58 \\
0.02 \leq & \, x_{SrCl} \leq 0.13
\end{aligned} \tag{7.11}$$

Las composiciones resultantes de la optimización del cálculo, junto a la composición del mínimo global de temperatura obtenido en el capítulo anterior, y de las sales KMgCl y *Sal Solar*, elegidas estas como las más representativas de las sales a base cloruros y nitratos, y actualmente las más utilizadas, se recogen en la tabla 7.6. Cabe destacar que la temperatura de operación de la sal de base cloruro tomada como referencia es similar a la que potencialmente pueden alcanzar sales fundidas propuestas en la presente investigación, en el entorno de 430-700 °C mientras que en el caso de la sal basada en nitratos es sensiblemente inferior, entre 240-565 °C.

Tabla 7.6: Formulaciones establecidas a partir del estudio del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 como posibles alternativas de material de almacenamiento de energía. Se incluyen en esta tabla a efectos comparativos las sales de referencia en cloruros (KMgCl) y nitratos (*Sal Solar*)

Mezcla	Temperatura de fusión (°C)	%peso LiCl	%peso NaCl	%peso KCl	%peso $SrCl_2$	E_m (MJ/kg)	E_v (MJ/m^3)	E_c (MJ/kg)	Coste ($/$kg$)
Mínimo global de temperatura (*Min global*)	325	31.5	10.2	41.7	16.6	212.1	443.5	1.07	2.00
Composición E_m máxima (*Max* E_{mv})	350	32.3	13.1	49.6	5.0	265.2	520.4	0.80	2.25
Composición E_v máxima (*Max* E_{mv})	350	32.3	13.1	49.6	5.0	265.2	520.4	0.80	2.25
Composición E_c mínima (*Min* E_c)	350	24.8	9.5	53.4	12.3	197.4	409.8	0.68	2.00
KMgCl (62.5-37.5 %peso KCl-$MgCl_2$)	430	-	-	-	-	271.0	431.3	1.29	0.35
Sal Solar (60-40 %peso $NaNO_3$-KNO_3)	260	-	-	-	-	491.0	901.1	2.65	1.3

El primer aspecto a considerar en la tabla 7.6 es que las optimizaciones correspondientes a la maximización de la densidad energética másica (E_m) y volumétrica (E_v) devuelven la misma composición, indicando su íntima relación, como se desprende de su propia definición. La optimización conduce a valores límites superiores en LiCl, NaCl, y KCl, mientras que lleva el contenido de $SrCl_2$ hacia el límite inferior. Este resultado es consecuencia de la mayor densidad energética, másica y volumétrica, del LiCl, y de los relativamente bajos valores de densidad energética másica y volumétrica del $SrCl_2$, los menores de todos los compuestos del sistema.

Los valores de NaCl y KCl establecidos ejercen una doble función; por un lado, permiten mantener la temperatura de fusión de la mezcla dentro de los limites definidos, y por otro, hecho relevante, permiten obtener valores similares de densidad energética másica, y significativamente superiores, de densidad energética volumétrica con respecto a la sal de referencia de cloruros (KMgCl) a un coste especifico muy inferior, del orden del 40 %.

La composición resultante de la minimización del coste energético (E_c) eleva el contenido en KCl hacia el valor del límite superior aunque reduce el contenido de NaCl en un porcentaje similar pese a que ambos son los compuestos más económicos. El aspecto más relevante en este caso es que minimiza todo lo posible el contenido en LiCl, el de mayor coste, sustituyéndolo por $SrCl_2$, de coste intermedio, que ahora se aleja del límite inferior que indicaba la anterior optimización. Esta formulación presenta los valores más bajos de densidad energética especialmente másica, de toda la serie de muestras analizadas, aunque presenta el menor coste especifico de todas ellas, casi un 50 % inferior a la muestra de referencia de cloruros (KMgCl).

La composición que reporta el estudio del sistema $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5, la denominada *mínimo global*, aporta una temperatura de fusión ligeramente inferior con unas propiedades totalmente similares a la sal de referencia KMgCl en relación a la densidad energética volumétrica, y significativamente inferior en cuanto a la densidad energética másica. Su aspecto más relevante es que esta composición es la que admite un mayor porcentaje de $SrCl_2$ en su formulación a un coste específico, en este caso un 20 % inferior, al de la sal de referencia antes mencionada.

Finalmente, el análisis comparativo de la serie de muestras basada en cloruros con respecto a la sal basada en nitratos pone de manifiesto que las sales propuestas a base de cloruros solo consiguen alcanzar valores de densidad energética másica y volumétrica del orden del 50-60 % del que ofrece la *Sal Solar*. Sin embargo, la temperatura máxima de operación es significativamente mayor , (150 °C) a un coste específico extraordinariamente inferior, del

orden de 2.5 a 4 veces menor. Ambos factores de gran importancia a nivel técnico y económico permiten considerar a estas sales como una alternativa real a la *Sal Solar*, a base de nitratos, para aquellas aplicaciones que requieran más altas temperaturas de operación.

En las figuras 7.21 a 7.23 se presenta una comparación de los de los valores de las densidades y coste específico energético de las composiciones basadas en cloruros. Como se puede observar en dichas figuras, las sales propuestas como resultado de la presente investigación ofrecen unos valores muy similares de densidad energética másica y mayores valores de densidad energética volumétrica a un coste específico muy inferior.

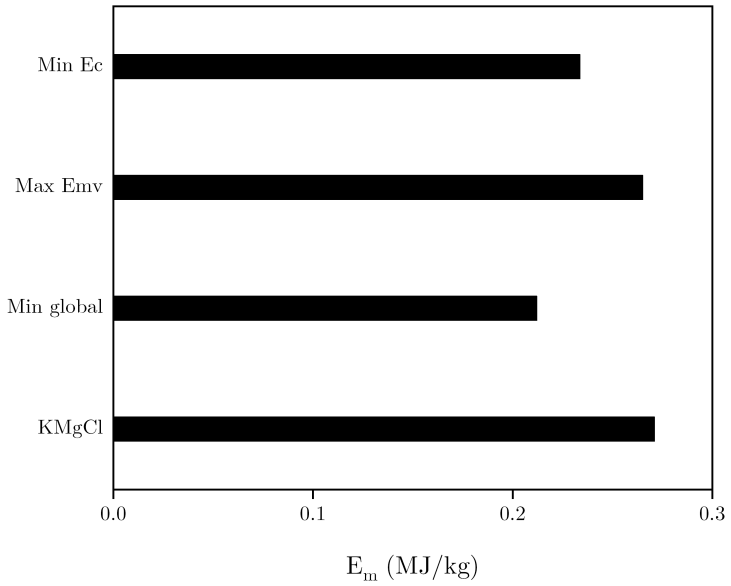


Figura 7.21: Análisis comparativo de la densidad energética másica

En definitiva, el estudio del subsistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 y la optimización de los parámetros de diseño permite definir unas composiciones óptimas para un material de almacenamiento térmico de energía por calor sensible que presentan prestaciones similares o mejoradas a las actualmente utilizadas a base de cloruros (KMgCl) a un coste energético específico inferior. Estas sales también son una alternativa a la *Sal Solar* a base nitrato puesto que aunque presentan una menor densidad energética másica y volumétrica (50 %) ofrecen en cambio temperaturas de trabajo más elevadas (700 °C) a un coste muy inferior, del orden de 2.5 a 4 veces menor.

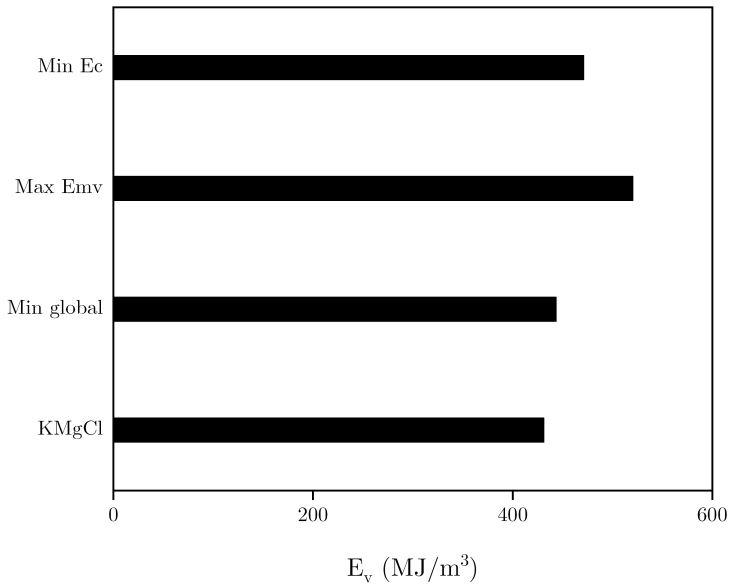


Figura 7.22: Análisis comparativo de la densidad energética volumétrica

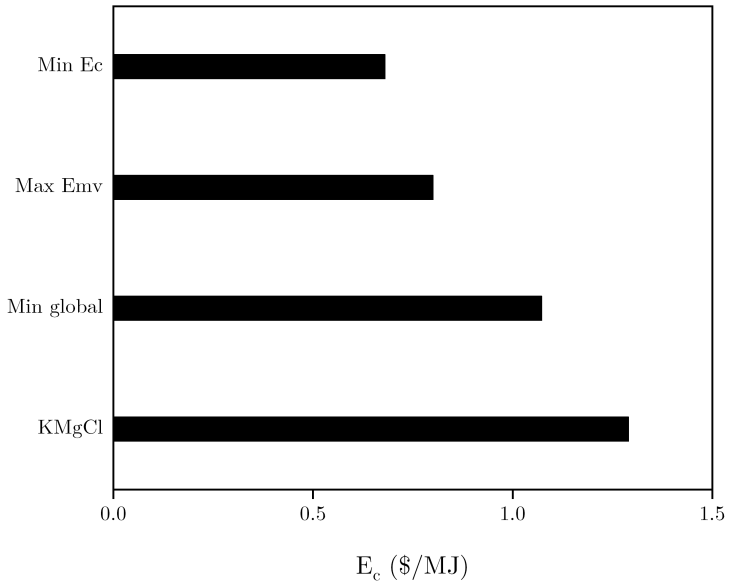


Figura 7.23: Análisis comparativo del coste energético

7.2.2. Propuesta de materiales de almacenamiento térmico de energía en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5

Sobre la base del análisis realizado previamente, en esta sección se proponen una serie de materiales de almacenamiento térmico de energía dentro del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 en función del objetivo a obtener, dado que las formulaciones óptimas encontradas, que minimizan sus costes energéticos y maximicen sus prestaciones, no son homogéneas.

El primer material propuesto es la formulación que presenta la primera temperatura de formación de fase líquida más baja de todo el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5, *Min global*. En este caso, sus valores de densidad energética (másica y volumétrica), y de coste energético, se alejan ligeramente de los óptimos localizados. No obstante, esta formulación presenta la temperatura de fusión más baja de las composiciones optimizadas, un parámetro relevante ya que permite un mayor margen operativo de temperatura y minimiza los potenciales riesgos de solidificación, críticos, que comprometen la integridad del sistema en su conjunto. Además, su contenido en $SrCl_2$ es mayor que en las composiciones optimizadas, aspecto de interés a tener en cuenta para valorizar una materia prima, el estroncio, de interés estratégico para España y la Unión Europea como se indicó en el primer capítulo.

El segundo material propuesto es el óptimo localizado que maximiza la densidad energética másica y volumétrica, *Max* E_{mv}. Este material será de interés en aquellas aplicaciones donde primen dichas prestaciones, aunque a costa de sacrificar ligeramente la temperatura más baja de de trabajo. No obstante, si bien su coste energético es sensiblemente menor al del primer material propuesto, se aleja del óptimo económico. En este caso, el contenido en $SrCl_2$ es muy bajo, ya que está entre dos y tres veces por debajo del contenido del resto de propuestas, manteniendo el contenido de LiCl.

Por último, se propone un tercer material, el óptimo localizado que minimiza el coste energético, *Min* E_c, indicado para cuando el objetivo prioritario sea minimizar los costes a costa de sacrificar prestaciones de densidad energética y mínima temperatura de operación. Asimismo, ofrece un compromiso entre las dos propuestas anteriores en cuanto al contenido en $SrCl_2$, y, aspecto muy importante, minimiza el contenido en LiCl, material muy estratégico y escaso en España y la Unión Europea, que presenta otras aplicaciones, lo que puede comprometer su suministro.

La tablas 7.7 resume los parámetros de densidad y coste energético, y la tabla 7.8 las

propiedades físico-químicas calculadas en este trabajo para las tres formulaciones propuestas como material de almacenamiento de energía.

Tabla 7.7: Composición, densidad y coste energético de las formulaciones propuestas como material de almacenamiento de energía en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5

Mezcla	Temperatura de fusión (°C)	%peso LiCl	%peso NaCl	%peso KCl	%peso $SrCl_2$	E_m (MJ/kg)	E_v (MJ/m^3)	E_c (MJ/kg)	Coste ($/kg)
Min global	325	31.5	10.2	41.7	16.6	212.1	443.5	1.07	2.00
Max E_{mv}	350	32.3	13.1	49.6	5.0	265.2	520.4	0.80	2.25
Min E_c	350	24.8	10.0	52.9	12.3	197.4	409.8	0.68	2.00

Tabla 7.8: Propiedades de las formulaciones propuestas como material de almacenamiento térmico de energía del sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5

Propiedad	*Min global*	*Max* E_{mv}	*Min* E_c
Temperatura mínima de operación (°C)	325	350.0	350.0
Temperatura máxima de operación (°C)	700.0	700.0	700.0
Densidad a temperatura mínima de operación (g/cm^3)	1.915	1.749	1.843
Densidad a temperatura máxima de operación (g/cm^3)	1.683	1.503	1.596
Calor específico a temperatura mínima de operación (J/(g °C))	0.743	0.777	0.697
Calor específico a temperatura máxima de operación (J/(g °C))	0.711	0.746	0.643

A la vista de dichas tablas, desde un punto de vista de la potencial aplicación de los resultados de esta investigación se puede considerar que el estudio permite acotar un amplio rango de composiciones que permiten ponderar las formulaciones, incluyendo propiedades, rendimiento y coste, facilitando su utilización, ya que se definen amplios márgenes de trabajo de gran interés a nivel industrial. La tabla 7.9 recoge el rango de composiciones establecidas.

Tabla 7.9: Composición, densidad y coste energético de las formulaciones propuestas como material de almacenamiento de energía en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5

Temperatura de fusión (°C)	%peso LiCl	%peso NaCl	%peso KCl	%peso $SrCl_2$
325-350	24.8-32.3	9.5-13.1	49.6-53.4	5.0-16.6

7.3. Conclusiones del diseño del material de almacenamiento térmico de energía

Se ha determinado la densidad y el calor específico para la fase líquida en función de la composición y la temperatura en los subsistemas binarios, ternarios, y pseudoternarios que forman el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5. La densidad se calculó a partir de los datos experimentales disponibles para los compuestos puros y mezclas binarias, utilizando el modelo asimétrico GSM para obtener la expresión global, estando estos resultados de acuerdo con los resultados experimentales bibliográficos de los sistemas (LiNa)Cl_{ss}-KCl y NaCl-KCl-$SrCl_2$. El calor específico de la fase líquida se calculó utilizando el modelo termodinámico definido en el capítulo anterior, usando la relación entre esta propiedad y la energía libre de Gibbs para obtener la expresión global.

A partir de los valores de la densidad y el calor específico de la fase líquida, se han localizado formulaciones en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5 que optimizan las densidades y el coste energético, por separado, cuyas temperatura de fusión oscilan entre 325 °C y 350 °C. Estas formulaciones poseen proporciones significativas de $SrCl_2$, mineral estratégico para España y la Unión Europea, y en algún caso relativamente bajos contenidos de LiCl a un coste inferior a las sales de referencia actuales de base cloruros.

Las sales de cloruros propuestas en esta investigación presentan un coste entre 2.5 y 4.0 veces inferior y una temperatura potencial de aplicación del orden de 150 °C superior a las sales de referencia basadas en nitratos, las de mayor uso actualmente, aunque a cambio presentan una densidad energética másica y volumétrica sensiblemente (50 %) inferior.

Capítulo 8

Conclusiones

A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes obtenidas durante el desarrollo de la presente investigación.

Se han recopilado los datos experimentales reportados en la bibliografía de los sistemas que binarios y ternarios que conforman el sistema cuaternario y del propio sistema cuaternario. El análisis crítico de los sistemas binarios ha permitido concluir que todos ellos a excepción del sistema KCl-$SrCl_2$, están ampliamente estudiados y bien establecidos, con datos contrastados y fiables para su utilización en la modelización termodinámica del sistema cuaternario.

Se ha desarrollado una base de datos termodinámicos para el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$ (*LiNaKSr-Cl Database*), formada a partir de los datos bibliográficos y los obtenidos experimentalmente en esta investigación, que permite una descripción homogénea de las propiedades termodinámicas de todos los sistemas y subsistemas que conforman el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. Los modelos matemáticos para calcular las funciones de energía libre de Gibbs de las fases del sistema han sido seleccionados considerando la estructura y características de las fases del sistema, donde el líquido y la solución sólida, en cualquiera de sus formas, se han descrito mediante el modelo de subredes y los compuestos K_2SrCl_4 y KSr_2Cl_5 como compuestos estequiométricos puros. La extrapolación simétrica de Muggianu [161] fue utilizada para la extrapolación de los datos a los sistemas de orden superior.

En la evaluación experimental del sistema KCl-$SrCl_2$, se ha establecido la transición polimórfica ortorrómbica-monoclínica del compuesto KSr_2Cl_5 a 566 °C y la estabilidad del compuesto K_2SrCl_4 a temperaturas superiores a 414 °C, y que la fase ortorrómbica no es retenible por

enfriamiento brusco. Se ha establecido la naturaleza, composición y temperatura de los puntos invariantes del sistema y especialmente el correspondiente al subsistema $SrCl_2$-KSr_2Cl_5, de naturaleza peritéctica al 65.6 %mol de $SrCl_2$ y 639 °C de temperatura, que implica la fusión incongruente del compuesto KSr_2Cl_5.

Los sistemas ternarios han sido evaluados experimentalmente, a excepción del LiCl-NaCl-KCl, y todos ellos modelados termodinámicamente. Las conclusiones más relevantes han sido los siguientes:

- La modelización termodinámica del sistema LiCl-NaCl-KCl eliminó cualquier referencia a supuestas líneas eutécticas correspondientes a los sistemas binarios, LiCl-NaCl y NaCl-KCl, y concluyó que la única línea eutéctica binaria real, la correspondiente al sistema binario LiCl-KCl, es la que define la temperatura de primera formación de fase líquida en el sistema ternario, 343 °C, a una composición molar de 51.2 % LiCl, 11.7 % NaCl y 37.1 % KCl. A temperaturas inferiores a la mencionada, todo el diagrama es una solución sólida definida de forma general como $(LiNaK)Cl_{ss}$

- El sistema LiCl-NaCl-$SrCl_2$, como consecuencia de la solución sólida completa del sistema binario LiCl-NaCl, es de hecho el sistema pseudobinario $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$ que, solo contempla una línea eutéctica que une los eutécticos de los otros sistemas binarios. La modelización termodinámica ha corregido la propuesta bibliográfica, eliminado la supuesta línea eutéctica que partía del sistema binario LiCl-NaCl y fijó la temperatura de primera formación de fase líquida en 439 °C para una composición especifica de 47.3 %mol LiCl, 21.5 %mol NaCl y 31.2 %mol $SrCl_2$

- El sistema LiCl-KCl-$SrCl_2$ fue corregido sustancialmente con respecto al diagrama propuesto en la bibliográfica, al considerar ahora las soluciones sólidas y la inestabilidad de la fase K_2SrCl_4, a temperaturas inferiores a 414 °C. La nueva propuesta de diagrama ha redefinido la superficie de liquidus, los campos primarios de cristalización y la composición y temperatura de sus puntos invariantes, establecidos en: eutéctico a una temperatura de 348 °C y composición 54.1 %mol LiCl, 39.9 %mol KCl y 6.0 %mol $SrCl_2$; peritéctico a una temperatura de 422 °C y composición 57.2 %mol LiCl, 21.3 %mol KCl y 21.5 %mol $SrCl_2$; disociación a una temperatura de 414 °C y composición 44.7 %mol LiCl, 44.1 %mol KCl y 11.2 %mol $SrCl_2$

- El estudio y establecimiento del diagrama equilibrio NaCl-KCl-$SrCl_2$ concluyó que una de las propuestas de la bibliografía era bastante coincidente con los resultados de

obtenidos en la presente investigación, considerando la solución sólida completa en el sistema NaCl-KCl a temperaturas superiores a 503 °C. Se reevaluaron y corrigieron la temperatura y composición de los puntos invariantes y el carácter peritéctico, en vez de eutéctico, del subsistema KSr_2Cl_5-$SrCl_2$-$(NaK)Cl_{ss}$. Los puntos invariantes han quedado establecidos en: eutéctico a una temperatura de 508 °C y composición 30.7 %mol NaCl, 35.8 %mol KCl y 33.5 %mol $SrCl_2$; peritéctico a una temperatura de 519 °C y composición 32.5 %mol NaCl, 22.7 %mol KCl y 44.8 %mol $SrCl_2$

En el sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$, de hecho el sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-$SrCl_2$, se han establecido las compatibilidades en estado sólido en función de la temperatura y del rango de estabilidad del compuesto K_2SrCl_4 (414 °C), tanto con soluciones sólidas como sin ellas. A temperatura inferiores a la mencionada los subsistemas que constituyen el sistema pseudoternario son $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$ y $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-KCl, mientras que a temperaturas superiores son $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-$SrCl_2$, $(LiNa)Cl_{ss}$-KSr_2Cl_5-K_2SrCl_4 y $(LiNa)Cl_{ss}$-K_2SrCl_4-KCl.

Se ha evaluado experimentalmente del sistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-$SrCl_2$ y se ha construido dicho diagrama en su totalidad, estableciendo su superficie de liquidus, los volúmenes primarios de cristalización de las distintas fases y determinado experimentalmente las temperaturas más bajas de formación de fase líquida, específica para cada composición, en cada uno los subsistemas pseudoternarios que lo constituyen, en el subsistema $(LiNa)Cl_{ss}$-$SrCl_2$-KSr_2Cl_5, la temperatura es de 379 °C y en el subsistema $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5 la temperatura 325 °C

La modelización termodinámica de las secciones isopletales del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$, a porcentajes crecientes de $SrCl_2$ y NaCl, permitió definir en cada una de ellas el área de composiciones y las menores temperaturas de formación de fase líquida. El plano del 7.6 % molar de $SrCl_2$ y el plano del 11.1 % molar de NaCl fueron los que presentaban un rango de composiciones con las menores temperaturas de formación de fase líquida, a temperaturas inferiores a 330 °C.

La modelización termodinámica de la sección isopletal resultante de la intersección de los planos de contenido constante de 7.6 % molar de $SrCl_2$ y 11.1 % molar de NaCl, estableció una composición específica (35.2 %mol de KCl, 46.1 %mol de LiCl, 7.6 %mol de $SrCl_2$ y 11.1 %mol de NaCl) localizada en el subsistema pseudoternario $(LiNa)Cl_{ss}$-KCl-KSr_2Cl_5, con la menor temperatura de formación de fase líquida, 325 °C. El análisis térmico diferencia y la microscopia de calefacción validaron experimentalmente dicha temperatura.

La densidad de la fase líquida del sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$, se determinó mediante un modelo asimétrico GSM (*General Solution Model*), mientras que su calor especifico se estableció utilizando la base de datos del modelo termodinámico. Ambas propiedades fueron expresadas en función de la temperatura y la composición.

En el diseño del material de almacenamiento de energía, para maximizar las densidades energéticas y minimizar el coste energético específico, se han definido dos composiciones especificas adicionales, en el sistema (LiNa)Cl_{ss}-KCl-KSr_2Cl_5, que optimizan dichos parámetros. Una de estas formulaciones, la que minimiza el coste energético, admite porcentajes significativos de $SrCl_2$ a la vez que reducen el contenido en LiCl. La segunda formulación propuesta mejora las densidades energéticas aunque no admite porcentajes relativamente elevados de $SrCl_2$.

Para su aplicación industrial, se propone un amplio rango, en base másica, de formulación del material de almacenamiento, establecido en 24.8-32.3 % LiCl, 10.0-13.1 % NaCl, 49.6-52.9 % KCl y 5.0- 16.1 % $SrCl_2$, con temperaturas de formación de fase líquida entre 325 y 350 °C y temperaturas potenciales de operación de hasta 700 °C. Este rango de composiciones permite mayores posibilidades de aplicación industrial puesto que permite adaptar la composición de la sal no solo a las consideraciones técnicas sino a condicionantes estratégicos asociados a factores económicos y de oportunidad de cada momento.

Capítulo 9

Futuras líneas de investigación

Este trabajo de investigación supone el inicio de un largo recorrido para la aplicación comercial del material de almacenamiento de energía perteneciente al sistema LiCl-NaCl-KCl-$SrCl_2$. Sienta las bases de un futuro desarrollo investigador en al menos los siguientes pasos:

- Teniendo en cuenta el comportamiento a la corrosión de las sales basadas en cloruros, futuras líneas de investigación se deben dirigir a estudiar el comportamiento frente a la corrosión de distintos tipos de aceros u otras aleaciones que configuran los elementos del sistema de almacenamiento de energía (tanque, tuberías, bombas, etc.). En particular, se debe establecer el efecto del cloruro del estroncio en los mecanismos generales de corrosión y su comportamiento frente a la creación de capas protectoras resistentes y duraderas

- El estudio de los fenómenos de corrosión que producen estas sales no solo se debe dirigir a analizar su interacción directa sobre los aceros o aleaciones metálicas de los sistemas que las contienen, sino también analizar la interacción entre potenciales revestimientos, o capas protectoras, generalmente densas, compatibles con los aceros, que presenten un buen comportamiento frente a la corrosión por cloruros a las temperaturas de operación de estos sistemas.

- Previo a su aplicación industrial, se debe estudiar el comportamiento del material en una planta piloto, operando en condiciones reales y sometida a ciclos de carga y descarga, así como a situaciones anómalas o de emergencia, que permitirán conocer aspectos de interés operativo como la degradación e histéresis térmica del material

Referencias

[1] United Nations. *Sustainable development goals*. 2019.

[2] G Büyüközkan, Y Karabulut y E Mukul. «A novel renewable energy selection model for United Nations' sustainable development goals». En: *Energy* 165 (2018), págs. 290-302.

[3] T Hák, S Janoušková y B Moldan. «Sustainable Development Goals: A need for relevant indicators». En: *Ecological indicators* 60 (2016), págs. 565-573.

[4] The International Renewable Energy Agency. *Renewable Energy Statistics 2022*. Inf. téc. Abu Dhabi: IRENA, 2023.

[5] European Commision. *EU energy in figures : statistical pocketbook 2021*. European Union Publishings, 2021.

[6] C Le Quéré y col. «Global carbon budget 2018». En: *Earth System Science Data* 10.4 (2018).

[7] RK Pachauri y col. *Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, 2014.

[8] P Friedlingstein y col. «Global carbon budget 2022». En: *Earth System Science Data Discussions* 2022 (2022), págs. 1-159.

[9] P Friedlingstein y col. «Global carbon budget 2019». En: *Earth System Science Data* 11.4 (2019), págs. 1783-1838.

[10] C Breidenich y col. «The Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change». En: *American Journal of International Law* 92.2 (1998), págs. 315-331.

[11] UNFCCCV. «Adoption of the paris agreement. I: Proposal by the President (Draft Decision)». En: *United Nations Office* (2015).

[12] The International Renewable Energy Agency. *World Energy Transitions Outlook 2022: 1.5°C Pathway*. Inf. téc. Abu Dhabi: IRENA, 2022.

[13] H Price y col. «Advances in parabolic trough solar power technology». En: *Journal of solar energy engineering* 124.2 (2002), págs. 109-125.

[14] H Chen y col. «Compressed air energy storage». En: *Energy storage-technologies and applications* 4 (2013), págs. 101-112.

[15] S Schoenung. «Energy storage systems cost update». En: *SAND2011-2730* 606 (2011).

[16] C Libby. «Solar thermocline storage systems: preliminary design study». En: *EPRI, Palo Alto, CA* 1019581 (2010).

[17] M Medrano y col. «State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14.1 (2010), págs. 56-72.

[18] MN Strasser y RP Selvam. «A cost and performance comparison of packed bed and structured thermocline thermal energy storage systems». En: *Solar Energy* 108 (2014), págs. 390-402.

[19] HE Murdock y col. «Renewables 2019 global status report». En: (2019).

[20] X Luo y col. «Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation». En: *Applied energy* 137 (2015), págs. 511-536.

[21] AP Kirk. *Solar photovoltaic cells: photons to electricity*. Academic Press, 2015.

[22] DY Goswami y F Kreith. *Handbook of energy efficiency and renewable energy*. Crc Press, 2007.

[23] C Parrado y col. «2050 LCOE improvement using new molten salts for thermal energy storage in CSP plants». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016), págs. 505-514.

[24] F Trieb y col. «Global potential of concentrating solar power». En: *German Aerospace Centre (DLR)* (2009).

[25] AG Fernández y col. «Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review». En: *Renewable energy* (2019).

[26] H Price y col. «Dispatchable solar power plant». En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2033. 1. AIP Publishing. 2018, pág. 040032.

[27] K Lovegrove y W Stein. *Concentrating solar power technology: principles, developments and applications*. Elsevier, 2012.

[28] E Zarza y col. «Direct steam generation in parabolic troughs: Final results and conclusions of the DISS project». En: *Energy* 29.5-6 (2004), págs. 635-644.

[29] Fernández A y col. «Parabolic-trough solar collectors and their applications». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14.7 (2010), págs. 1695-1721.

[30] U Herrmann y DW Kearney. «Survey of thermal energy storage for parabolic trough power plants». En: *Journal of solar energy engineering* 124.2 (2002), págs. 145-152.

[31] N Blair y col. *Concentrating Solar Deployment System (CSDS)–A New Model for Estimating US Concentrating Solar Power (CSP) Market Potential*. Inf. téc. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, Colorado, 2006.

[32] The International Renewable Energy Agency. *Global Energy Transformation: A roadmap to 2050*. Inf. téc. Abu Dhabi: IRENA, 2018.

[33] JJ Burkhardt, G Heath y E Cohen. «Life cycle greenhouse gas emissions of trough and tower concentrating solar power electricity generation: Systematic review and harmonization». En: *Journal of Industrial Ecology* 16 (2012), S93-S109.

[34] M Whitaker y col. «Life cycle greenhouse gas emissions of coal-fired electricity generation: Systematic review and harmonization». En: *Journal of Industrial Ecology* 16 (2012), S53-S72.

[35] M Pehnt. «Dynamic life cycle assessment (LCA) of renewable energy technologies». En: *Renewable energy* 31.1 (2006), págs. 55-71.

[36] C S Turchi, J Vidal y M Bauer. «Molten salt power towers operating at 600–650 C: Salt selection and cost benefits». En: *Solar Energy* 164 (2018), págs. 38-46.

[37] K Vignarooban y col. «Heat transfer fluids for concentrating solar power systems–a review». En: *Applied Energy* 146 (2015), págs. 383-396.

[38] MJ Vasallo y col. «Calculating the profits of an economic MPC applied to CSP plants with thermal storage system». En: *Solar Energy* 155 (2017), págs. 1165-1177.

[39] M Mehos y col. *On the Path to SunShot-Advancing Concentrating Solar Power Technology, Performance, and Dispatchability*. Inf. téc. EERE Publication y Product Library, 2016.

[40] IEA. *Concentrating Solar Power, IEA Technology Roadmaps*. Inf. téc. IEA, Paris, 2010.

[41] G Zhu y col. «History, current state, and future of linear Fresnel concentrating solar collectors». En: *Solar Energy* 103 (2014), págs. 639-652.

[42] H Beltagy y col. «Theoretical and experimental performance analysis of a Fresnel type solar concentrator». En: *Renewable Energy* 101 (2017), págs. 782-793.

[43] Kaplan GM y col. *Understanding solar concentrators. Technical paper*. Inf. téc. Volunteers in Technical Assistance, Inc., Arlington, Virginia, 1985.

[44] MT Islam y col. «A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91 (2018), págs. 987-1018.

[45] M Mehos y col. *Concentrating solar power Gen3 demonstration roadmap*. Inf. téc. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, Colorado (United States), 2017.

[46] TW Neises, MJ Wagner y AK Gray. *Structural design considerations for tubular power tower receivers operating at 650 C*. Vol. 45868. American Society of Mechanical Engineers, 2014.

[47] N Pfleger y col. «Thermal energy storage–overview and specific insight into nitrate salts for sensible and latent heat storage». En: *Beilstein journal of nanotechnology* 6.1 (2015), págs. 1487-1497.

[48] D Barlev, R Vidu y P Stroeve. «Innovation in concentrated solar power». En: *Solar energy materials and solar cells* 95.10 (2011), págs. 2703-2725.

[49] M Nilsson, J Jamot y T Malm. «Operational data and thermodynamic modeling of a Stirling-dish demonstration installation in desert conditions». En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1850. 1. AIP Publishing LLC. 2017, pág. 050004.

[50] B Kongtragool y S Wongwises. «A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines». En: *Renewable and Sustainable energy reviews* 7.2 (2003), págs. 131-154.

[51] S Taggart. «CSP: dish projects inch forward». En: *Renewable Energy Focus* 9.4 (2008), págs. 52-54.

[52] LG Pheng y col. «A review of Parabolic Dish-Stirling Engine System based on concentrating solar power». En: *Telkomnika* 12.4 (2014), pág. 1142.

[53] U Pelay y col. «Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017), págs. 82-100.

[54] M Liu y col. «Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016), págs. 1411-1432.

[55] U Herrmann, B Kelly y H Price. «Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants». En: *Energy* 29.5-6 (2004), págs. 883-893.

[56] CW Forsberg, PF Peterson y H Zhao. «High-Temperature Liquid-Fluoride-Salt Closed-Brayton-Cycle Solar Power Towers». En: *Journal of Solar Energy Engineering* 129.2 (2006), págs. 141-146.

[57] C Le Brun. «Molten salts and nuclear energy production». En: *Journal of nuclear materials* 360.1 (2007), págs. 1-5.

[58] DF Williams, LM Toth y KT Clarno. *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High Temperature Reactor (AHTR)*. United States. Department of Energy, 2006.

[59] DF Williams. *Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP / NHI heat-transfer loop*. Inf. téc. Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, Tennessee, 2006.

[60] J Ambrosek y col. «Current status of knowledge of the fluoride salt (FLiNaK) heat transfer». En: *Nuclear technology* 165.2 (2009), págs. 166-173.

[61] R Serrano-López, J Fradera y S Cuesta-López. «Molten salts database for energy applications». En: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 73 (2013), págs. 87-102.

[62] J Jerden. *Molten Salt Thermophysical Properties Database Development: 2019 Update*. Inf. téc. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 2019.

[63] S Guo y col. «Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications». En: *Progress in Materials Science* 97 (2018), págs. 448-487.

[64] W Ding, A Bonk y T Bauer. «Molten chloride salts for next generation CSP plants: Selection of promising chloride salts & study on corrosion of alloys in molten chloride salts». En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2126. 1. 2019, pág. 200014.

[65] DF Williams y KT Clarno. «Evaluation of salt coolants for reactor applications». En: *Nuclear technology* 163.3 (2008), págs. 330-343.

[66] AL Dicks. «Molten carbonate fuel cells». En: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8.5 (2004), págs. 379-383.

[67] PR Lageraaen y col. *Treatability studies for polyethylene encapsulation of INEL low-level mixed wastes. Final report*. Inf. téc. Brookhaven National Lab., Upton, NY (United States), 1995.

[68] RI Olivares. «The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres». En: *Solar Energy* 86.9 (2012), págs. 2576-2583.

[69] XH An y col. «Determination of thermal physical properties of alkali fluoride/carbonate eutectic molten salt». En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1850. 1. AIP Publishing LLC. 2017, pág. 070001.

[70] YT Wu y col. «Experimental study on optimized composition of mixed carbonate salt for sensible heat storage in solar thermal power plant». En: *Solar Energy* 85.9 (2011), págs. 1957-1966.

[71] S Frangini. «Corrosion of metallic stack components in molten carbonates: critical issues and recent findings». En: *Journal of power sources* 182.2 (2008), págs. 462-468.

[72] SW Kim y col. «Viscosity analysis of alkali metal carbonate molten salts at high temperature». En: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 123.1437 (2015), págs. 355-358.

[73] RW Bradshaw y NP Siegel. «Molten nitrate salt development for thermal energy storage in parabolic trough solar power systems». En: *ASME 2008 2nd International Conference on Energy Sustainability collocated with the Heat Transfer, Fluids Engineering, and*

3rd Energy Nanotechnology Conferences. American Society of Mechanical Engineers. 2008, págs. 631-637.

[74] G Glatzmaier y NP Siegel. *Molten salt heat transfer fluids and thermal storage technology.* Inf. téc. Sandia National Laboratories, 2010.

[75] M Walczak y col. «Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 86 (2018), págs. 22-44.

[76] X Zhang y col. «Thermodynamic evaluation of phase equilibria in NaNO 3-KNO 3 system». En: *Journal of Phase Equilibria* 24.5 (2003), págs. 441-446.

[77] T Bauer y col. «Material aspects of Solar Salt for sensible heat storage». En: *Applied energy* 111 (2013), págs. 1114-1119.

[78] YT Wu y col. «Improving the thermal properties of NaNO3-KNO3 for concentrating solar power by adding additives». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 160 (2017), págs. 263-268.

[79] A Bonk y col. «Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants». En: *Progress in Energy and Combustion Science* 67 (2018), págs. 69-87.

[80] S Sau y col. «Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids». En: *Applied Energy* 168 (2016), págs. 96-109.

[81] AG Fernández y col. «Development of new molten salts with LiNO3 and Ca (NO3) 2 for energy storage in CSP plants». En: *Applied Energy* 119 (2014), págs. 131-140.

[82] AG Fernández y col. «Thermal characterisation of an innovative quaternary molten nitrate mixture for energy storage in CSP plants». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132 (2015), págs. 172-177.

[83] G Cáceres y col. «Review of thermal materials for CSP plants and lcoe evaluation for performance improvement using chilean strategic minerals: Lithium salts and copper foams». En: *Sustainability* 8.2 (2016), pág. 106.

[84] RI Olivares y W Edwards. «LiNO3–NaNO3–KNO3 salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres». En: *Thermochimica acta* 560 (2013), págs. 34-42.

[85] P Zhang y col. «Evaluation of thermal physical properties of molten nitrate salts with low melting temperature». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 176 (2018), págs. 36-41.

[86] JC Gomez y col. «Ca (NO3) 2 – Na NO3 – K NO3 molten salt mixtures for direct thermal energy storage systems in parabolic trough plants». En: *Journal of Solar Energy Engineering* 135.2 (2013), pág. 021016.

[87] M Chen y col. «Digital phase diagram and thermophysical properties of KNO3-NaNO3-Ca (NO3) 2 ternary system for solar energy storage». En: *Vacuum* 145 (2017), págs. 225-233.

[88] CY Zhao y ZG Wu. «Thermal property characterization of a low melting-temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.12 (2011), págs. 3341-3346.

[89] JW Raade y D Padowitz. «Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability». En: *Journal of Solar Energy Engineering* 133.3 (2011), pág. 031013.

[90] JG Cordaro, NC Rubin y RW Bradshaw. «Multicomponent molten salt mixtures based on nitrate/nitrite anions». En: *Journal of solar energy engineering* 133.1 (2011).

[91] C Villada y col. «High-temperature stability of nitrate/nitrite molten salt mixtures under different atmospheres». En: *Applied Energy* 226 (2018), págs. 107-115.

[92] T Wang, D Mantha y RG Reddy. «Novel low melting point quaternary eutectic system for solar thermal energy storage». En: *Applied energy* 102 (2013), págs. 1422-1429.

[93] Q Peng y col. «Thermodynamic Investigation of the Eutectic Mixture of the LiNO3-NaNO3-KNO3-Ca (NO3) 2 System». En: *International Journal of Thermophysics* 38 (2017).

[94] AB Zavoico. *Solar Power Tower Design Basis Document*. Inf. téc. Sandia National Laboratories, Livermore, CA (United States), 2001.

[95] E González-Roubaud, D Pérez-Osorio y C Prieto. «Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts». En: *Renewable and sustainable energy reviews* 80 (2017), págs. 133-148.

[96] N Boerema y col. «Liquid sodium versus Hitec as a heat transfer fluid in solar thermal central receiver systems». En: *Solar Energy* 86.9 (2012), págs. 2293-2305.

[97] Bradshaw RW y Meeker DE. «High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems». En: *Solar energy materials* 21.1 (1990), págs. 51-60.

[98] NP Siegel y col. «Thermophysical property measurement of nitrate salt heat transfer fluids». En: *Energy Sustainability*. Vol. 54686. 2011, págs. 439-446.

[99] F Roget, C Favotto y J Rogez. «Study of the KNO3–LiNO3 and KNO3–NaNO3–LiNO3 eutectics as phase change materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant». En: *Solar Energy* 95 (2013), págs. 155-169.

[100] T Wang, D Mantha y RG Reddy. «Thermal stability of the eutectic composition in LiNO3–NaNO3–KNO3 ternary system used for thermal energy storage». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100 (2012), págs. 162-168.

[101] K Coscia y col. «Thermophysical properties of LiNO3–NaNO3–KNO3 mixtures for use in concentrated solar power». En: *Journal of solar energy engineering* 135.3 (2013).

[102] Z Jiang y col. «Form-stable LiNO3–NaNO3–KNO3–Ca (NO3) 2/calcium silicate composite phase change material (PCM) for mid-low temperature thermal energy storage». En: *Energy Conversion and Management* 106 (2015), págs. 165-172.

[103] G Mohan, MB Venkataraman y J Coventry. «Sensible energy storage options for concentrating solar power plants operating above 600°C». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (2019), págs. 319-337.

[104] Gowtham Mohan y col. «Assessment of a novel ternary eutectic chloride salt for next generation high-temperature sensible heat storage». En: *Energy conversion and management* 167 (2018), págs. 156-164.

[105] H Badenhorst y T Böhmer. «Enthalpy of fusion prediction for the economic optimisation of salt based latent heat thermal energy stores». En: *Journal of Energy Storage* 20 (2018), págs. 459-472.

[106] MS Sohal y col. *Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties*. Inf. téc. Idaho National Laboratory (INL), 2010.

[107] Y Li y col. «Survey and evaluation of equations for thermophysical properties of binary/ternary eutectic salts from NaCl, KCl, MgCl2, CaCl2, ZnCl2 for heat transfer and thermal storage fluids in CSP». En: *Solar Energy* 152 (2017), págs. 57-79.

[108] CJ Li y col. «Survey of properties of key single and mixture halide salts for potential application as high temperature heat transfer fluids for concentrated solar thermal power systems». En: *AIMS Energy* 2.2 (2014), págs. 133-157.

[109] X Xu y col. «Basic properties of eutectic chloride salts NaCl-KCl-ZnCl2 and NaCl-KCl-MgCl2 as HTFs and thermal storage media measured using simultaneous DSC-TGA». En: *Solar Energy* 162 (2018), págs. 431-441.

[110] JC Vidal y N Klammer. «Molten chloride technology pathway to meet the US DOE sunshot initiative with Gen3 CSP». En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2126. 1. AIP Publishing LLC. 2019, pág. 080006.

[111] X Wei y col. «Design and thermal properties of a novel ternary chloride eutectics for high-temperature solar energy storage». En: *Applied energy* 156 (2015), págs. 306-310.

[112] X Wei y col. «Quaternary chloride eutectic mixture for thermal energy storage at high temperature». En: *Energy Procedia* 75 (2015), págs. 417-422.

[113] P Li y col. «Thermal and Transport Properties of NaCl – KCl – ZnCl2 Eutectic Salts for New Generation High - Temperature Heat - Transfer Fluids». En: *Journal of Solar Energy Engineering* 138.5 (2016).

[114] C Robelin y P Chartrand. «Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+KCl+MgCl2+CaCl2+ZnCl2) system». En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43.3 (2011), págs. 377-391.

[115] L Du y col. «Thermal stability of the eutectic composition in NaCl-CaCl2-MgCl2 ternary system used for thermal energy storage applications». En: *Energy Procedia* 105 (2017), págs. 4185-4191.

[116] L Du y col. «Thermal properties and thermal stability of the ternary eutectic salt NaCl-CaCl2-MgCl2 used in high-temperature thermal energy storage process». En: *Applied Energy* 204 (2017), págs. 1225-1230.

[117] YS Li y M Spiegel. «Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by ZnCl2–KCl melt at 400–450° C». En: *Corrosion Science* 46.8 (2004), págs. 2009-2023.

[118] B Liu y col. «Corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-CaCl2-MgCl2 eutectic salt for concentrating solar power». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 170 (2017), págs. 77-86.

[119] JW Wang y col. «Corrosion behavior of nickel-based superalloys in thermal storage medium of molten eutectic NaCl-MgCl2 in atmosphere». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 164 (2017), págs. 146-155.

[120] JW Wang y col. «Influence of MgCl2 content on corrosion behavior of GH1140 in molten NaCl-MgCl2 as thermal storage medium». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 179 (2018), págs. 194-201.

[121] JC Gomez-Vidal y col. «Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: Pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 166 (2017), págs. 222-233.

[122] JC Gomez-Vidal y col. «Corrosion resistance of alumina forming alloys against molten chlorides for energy production. II: Electrochemical impedance spectroscopy under thermal cycling conditions». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 166 (2017), págs. 234-245.

[123] T Ishitsuka y K Nose. «Stability of protective oxide films in waste incineration environment—solubility measurement of oxides in molten chlorides». En: *Corrosion Science* 44.2 (2002), págs. 247-263.

[124] YS Li, M Spiegel y S Shimada. «Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl–KCl coating». En: *Materials Chemistry and Physics* 93.1 (2005), págs. 217-223.

[125] JC Gomez-Vidal y E Morton. «Castable cements to prevent corrosion of metals in molten salts». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 153 (2016), págs. 44-51.

[126] HS Cho y col. «Dimensionless analysis for predicting Fe-Ni-Cr alloy corrosion in molten salt systems for concentrated solar power systems». En: *Corrosion* 72.6 (2015), págs. 742-760.

[127] Y Zhang y col. «Nitrate based nanocomposite thermal storage materials: Understanding the enhancement of thermophysical properties in thermal energy storage». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 216 (2020), pág. 110727.

[128] Rh Devaradjane y D Shin. «Nanoparticle dispersions on ternary nitrate salts for heat transfer fluid applications in solar thermal power». En: *Journal of Heat Transfer* 138.5 (2016).

[129] J Romanı y col. «Evaluation of energy density as performance indicator for thermal energy storage at material and system levels». En: *Applied energy* 235 (2019), págs. 954-962.

[130] T Wang, D Mantha y RG Reddy. «Novel high thermal stability LiF–Na2CO3–K2CO3 eutectic ternary system for thermal energy storage applications». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 140 (2015), págs. 366-375.

[131] R Viswanathan y W Bakker. «Materials for ultrasupercritical coal power plants—Boiler materials: Part 1». En: *Journal of materials engineering and performance* 10.1 (2001), págs. 81-95.

[132] R Viswanathan y W Bakker. «Materials for ultrasupercritical coal power plants—Turbine materials: Part II». En: *Journal of Materials Engineering and Performance* 10.1 (2001), págs. 96-101.

[133] A Javanshir, N Sarunac y Z Razzaghpanah. «Thermodynamic analysis and optimization of single and combined power cycles for concentrated solar power applications». En: *Energy* 157 (2018), págs. 65-75.

[134] CS Turchi y col. «Thermodynamic study of advanced supercritical carbon dioxide power cycles for concentrating solar power systems». En: *Journal of Solar Energy Engineering* 135.4 (2013).

[135] RV Padilla y col. «Exergetic analysis of supercritical CO2 Brayton cycles integrated with solar central receivers». En: *Applied Energy* 148 (2015), págs. 348-365.

[136] Y Ahn y col. «Review of supercritical CO2 power cycle technology and current status of research and development». En: *Nuclear Engineering and Technology* 47.6 (2015), págs. 647-661.

[137] N Kumar y D Banerjee. «Thermal cycling of calcium chloride hexahydrate with strontium chloride as a phase change material for latent heat thermal energy storage applications in a nondifferential scanning calorimeter set-up». En: *Journal of Thermal Science and Engineering Applications* 11.5 (2019), pág. 051014.

[138] M Al-Zareer, I Dincer y MA Rosen. «Heat transfer and thermodynamic analyses of a novel solid–gas thermochemical strontium chloride–ammonia thermal energy storage system». En: *Journal of Heat Transfer* 140.2 (2018), pág. 022802.

[139] Haibo Yang y col. «Novel strontium titanate-based lead-free ceramics for high-energy storage applications». En: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5.11 (2017), págs. 10215-10222.

[140] European Commission y col. *Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report*. Publications Office of the European Union, 2023.

[141] Edward E Daub. «Gibbs phase rule: A centenary retrospect». En: *Journal of Chemical Education* 53.12 (1976), pág. 747.

[142] YA Chang y col. «Phase diagram calculation: past, present and future». En: *Progress in Materials Science* 49.3-4 (2004), págs. 313-345.

[143] I Ohnuma y K Ishida. «Phase Diagrams as tools for advanced materials design: Applications to non-ferrous alloys». En: *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* 13.1 (2016), págs. 46-63.

[144] ZH Jiang y QY Zhang. «The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach». En: *Progress in Materials Science* 61 (2014), págs. 144-215.

[145] S Serena y col. «Thermodynamic assessment of the system ZrO2–CaO–MgO using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO · CaO–ZrO2». En: *Journal of the European ceramic Society* 25.5 (2005), págs. 681-693.

[146] T Duran y col. «Experimental establishment of the CaAl2O4–MgO and CaAl4O7–MgO isoplethal sections within the Al2O3–MgO–CaO ternary system». En: *Journal of the American Ceramic Society* 91.2 (2008), págs. 535-543.

[147] N Saunders y AP Miodownik. *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide*. Elsevier, 1998.

[148] Gromakov SD y Gromakova LM. «Several Rules for the Plotting of Phase Diagrams of Binary Systems—». En: *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 27 (1953), pág. 1545.

[149] Akopov EK. «The ternary system of the chlorides of lithium, sodium, and potassium». En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 1.5 (1956), págs. 148-154.

[150] JJ Van Laar. «The melting and freezing curves of binary system when the solid phase is a mixture (amorphous or crystalline solid solution) of both components». En: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 63.64 (1908), págs. 216-253.

[151] JL Meijering. «Calculation of the nickel-chromium-copper phase diagram from binary data». En: *Acta metallurgica* 5.5 (1957), págs. 257-264.

[152] L Kaufman y H Bernstein. «Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals». En: (1970).

[153] PJ Spencer. «A brief history of CALPHAD». En: *Calphad* 32.1 (2008), págs. 1-8.

[154] JW Gibbs. «On the equilibrium of heterogeneous substances». En: *Transactions of Connecticut Academy of Arts and Sciences* (1876), págs. 108-248.

[155] HL Lukas, SG Fries, B Sundman y col. *Computational thermodynamics: the Calphad method*. Vol. 131. Cambridge university press Cambridge, 2007.

[156] Hillert M. «Predictions of ternary activities from binary». En: *Calphad* 12.3 (1988), págs. 257-259.

[157] Pelton AD, Gabriel A y Sangster J. «Liquidus measurements and coupled thermodynamic–phase-diagram analysis of the NaCl–KCl system». En: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 81.5 (1985), págs. 1167-1172.

[158] AD Pelton y col. «The modified quasichemical model I—binary solutions». En: *Metallurgical and Materials Transactions B* 31.4 (2000), págs. 651-659.

[159] Sundman Bo y Ågren John. «A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications». En: *Journal of physics and chemistry of solids* 42.4 (1981), págs. 297-301.

[160] Kohler F. «Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen». En: *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 91.4 (1960), págs. 738-740.

[161] Muggianu YM, Gambino M y Bros JP. «Enthalpies de formation des alliages liquides bismuth-étain-gallium à 723 K. Choix d´une représentation analytique des grandeurs d´excès intégrales et partielles de mélange». En: *Journal de Chimie Physique* 72 (1975), págs. 83-88.

[162] GW Toop. «Predicting ternary activities using binary data». En: *Trans. TMS-AIME* 223 (1965), págs. 850-855.

[163] P Chartrand y AD Pelton. «On the choice of "geometric" thermodynamic models». En: *Journal of phase equilibria* 21.2 (2000), pág. 141.

[164] M Hillert. *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: their thermodynamic basis*. Cambridge University Press, 2007.

[165] WD Callister y DG Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley New York, 1999.

[166] Q Li y col. «Experimental study and phase diagram calculation in Al–Zn–Mg–Si quaternary system». En: *Journal of alloys and compounds* 501.2 (2010), págs. 282-290.

[167] X Yan y col. «Computational and experimental investigation of microsegregation in an Al-rich Al–Cu–Mg–Si quaternary alloy». En: *Acta materialia* 50.9 (2002), págs. 2199-2207.

[168] JC Viala y col. «Phase equilibria at 1000 C in the AlCSiTi quaternary system: An experimental approach». En: *Materials Science and Engineering: A* 229.1-2 (1997), págs. 95-113.

[169] C Brigida, S Poli y M Valle. «High-temperature phase relations and topological constraints in the quaternary system MgO-Al2O3-SiO2-Cr2O3: An experimental study». En: *American Mineralogist* 92.5-6 (2007), págs. 735-747.

[170] KC Chou, S Sridhar y UB Pal. «Activities and ternary phase diagrams». En: *Calphad* 21.4 (1997), págs. 483-495.

[171] KC Chou y GH Zhang. «Calculation of physicochemical properties with limited discrete data in multicomponent systems». En: *Metallurgical and Materials Transactions B* 40 (2009), págs. 223-232.

[172] XM Zhong y col. «Estimating ternary viscosity using the thermodynamic geometric model». En: *Journal of phase equilibria* 24 (2003), págs. 7-11.

[173] Zemczuzny S y Rambach F. «Schmelzen der Alkalichloride». En: *Zeitschrift für anorganische Chemie* 65.1 (1910), págs. 403-428.

[174] Schaefer W. En: *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 43 (1920), pág. 132.

[175] Lamplough FE. En: *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Mathematical and Physical sciences* 16 (1912), págs. 193-193.

[176] Akopov AK y Bergman AG. «The KCl-LiCl-NaCl phase diagram». En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 11 (1966), págs. 1751-1753.

[177] Bergman AG, Kozachenko EL y Berezina SI. «The Li, Na // Cl, F system». En: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 9 (1964), págs. 663-665.

[178] Bortnikova TP, Akopov EK y Ocheretnyi VA. «System CsCl-LiCl-NaCl». En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 19 (1974), págs. 1066-1069.

[179] Voskresenskaia NK. *Handbook of solid-liquid equilibria in systems of anhydrous inorganic salts*. Israel Program for Scientific Translations, 1970.

[180] Levin EM, Robbins CR y McMurdie HF. *Phase diagrams for ceramists: 1969 supplement*. Inf. téc. US Department of Energy's Office of Scientific y Technical Information, 1969.

[181] Chesnokov AS y Strelets KL. «Density and molar volume of the melts of the magnesium chloride, sodium chloride and lithium chloride ternary system». En: *Tsvetnye Metally* (1970), págs. 59-60.

[182] Bergman AG y Akopov EK. «Reciprocal System of Lithium and Sodium Chlorides and Sulfates—Izvest». En: *Sektora Fizicheskoi-Khimii Analiticheskoi, Akademii* 23 (1953), págs. 222-232.

[183] Storonkin AV y col. En: *Vestnik Leningradskogo Universiteta, Fizika, Khimiya* (1973), págs. 70-72.

[184] Rao CNR y Natarajan M. *Crystal structure transformations in binary halides*. 41. US National Bureau of Standards, 1972.

[185] Smits A, Elgersma J y Hardenberg ME. «A critical mixing point in the solid phase of the system NaCl-LiCl». En: *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 43.9 (1924).

[186] Klochko MA. En: *Zhurnal Obshchei Khimii* 3 (8 1933), págs. 1026-1039.

[187] Bukhalova GA, Burlakova VM y Sementsova DV. «System LiCl–NaCl–BaCl2». En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 20 (1975), págs. 1657-1659.

[188] Hersh LS y Kleppa OJ. «Enthalpies of mixing in some binary liquid halide mixtures». En: *The Journal of Chemical Physics* 42.4 (1965), págs. 1309-1322.

[189] B.R. Davis y W.T. Thompson. «Thermodynamic properties of molten chloride electrolytes for magnesium production MgCl2-LiCl-NaCl system». En: *Extraction, Refining, and Fabrication of Light Metals*. Ed. por Mahi Sahoo y Peter Pinfold. Proceedings of Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy. Amsterdam: Pergamon, 1991, págs. 191-201.

[190] Fellner P, Votava I y Chrenková-Paučırová M. «Density of the molten system lithium LiCl—NaCl—KCl». En: *Chemical Papers* 34.3 (1980), págs. 330-334.

[191] Richards TW y Meldrum WB. «The melting points of the chlorides of lithium, rubidium and caesium, and the freezing points of binary and ternary mixtures of these salts, including also potassium and sodium chloride». En: *Journal of the American Chemical Society* 39.9 (1917), págs. 1816-1828.

[192] Keitel H. En: *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 52 (1925), págs. 378-423.

[193] Elchardus E y Laffitte P. «Etude Thermique Des Systemes KCl-BaCl2 et KCl-LiCl». En: *Bulletin de la Société Chimique de France* 51 (1932), pág. 1572.

[194] Aukrust E y col. «Activities in molten salt mixtures of potassium-lithium-halide mixtures: a preliminary report». En: *Annals of the New York Academy of Sciences* 79.11 (1960), págs. 830-837.

[195] Murgulescu IG y Sternberg S. «Thermodynamic Excess Functions of Binary Molten Salt Mixtures—Z». En: *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* 219 (1962), pág. 114.

[196] Bukhalova GA y Burlakova VM. «The system Li, K, Sr Cl». En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 11 (1966), pág. 164.

[197] Liteanu C y Cordos E. «Etude de lequilibre liquide-solide du systeme ternaire CASO4-LiCl-KCl». En: *Rrevue Roumaine de Chimie* 12.8 (1967), pág. 989.

[198] Moiseenko ZG, Akopov EK y Panieva LA. «The LiCl-KCl-CsCl ternary system». En: *Zhurnal Neorganicheskoj Khimii* 17.11 (1972), págs. 3098-3100.

[199] Safonov AA y col. «Li, Ni, K-Parallel-to-Cl System». En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 28.5 (1983), págs. 1344-1345.

[200] Bukhalova GA, Yagu'byan ES y Mirsoyanova NN. «LiCl-KCl-NiCl2 System». En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 31.1 (1986), págs. 279-280.

[201] Lumsden J. *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*. Academic Press, 1966.

[202] Markov BF, Tishura TA y Budarina AN. «Thermochemical study of binary salt systems». En: *Revue roumaine de chimie* 20.5 (1975), págs. 597-602.

[203] Sangster J y Pelton AD. «Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions». En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 16.3 (1987), págs. 509-561.

[204] S Ghosh y col. «Experimental investigations and thermodynamic modelling of KCl–LiCl–UCl3 system». En: *Calphad* 45 (2014), págs. 11-26.

[205] AS Basin y col. «The LiCl-KCl binary system». En: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 53.9 (2008), págs. 1509-1511.

[206] Smirnov MV y Stepanov VP. «Surface tension and density of fused lithium chloride-lanthanum trichlorid emixtures». En: *Trudy Instituta Elektrokhimii, Ural'skii Nauchnyi Tsentr, Akademiya Nauk SSSR* 14 (1970), págs. 58-61.

[207] Van Artsdalen ER y Yaffe IS. «Electrical conductance and density of molten salt systems: KCl–LiCl, KCl–NaCl and KCl–KI». En: *The Journal of Physical Chemistry* 59.2 (1955), págs. 118-127.

[208] Sandonnini C. «Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti e bivalenti». En: *Gazzetta chimica italiana* 44 (1914), págs. 290-386.

[209] Khardikova EY y Opredelenkova LV. «System of lithium, calcium and strontium chlorides». En: *Zhurnal Neorganicheskoj Khimii* 27.1 (1982), págs. 255-256.

[210] Banashek EI y Bergman AG. «Nondiagonal Irreversible Mutual System of Fluorides and Chlorides of Lithium and Strontium». En: *Sektora Fizicheskoi-Khimii Analiticheskoi, Obshchei Neorganicheskoi Khimii* 25 (1954), pág. 245.

[211] Zhiyu Q, Sangster J y Pelton AD. «Measurement and calculation of the phase diagram of the LiCl-BaCl2-SrCl2 system». En: *Calphad* 11.3 (1987), págs. 277-286.

[212] Tsvetkov AA, Krynkina SV y Mikhajlina NA. «The LiCl-SrCl 2 system». En: *Zhurnal Neorganicheskoj Khimii* 28.10 (1983), págs. 2708-2709.

[213] Egan JJ y Bracker J. «Thermodynamic properties of some binary fused chloride mixtures obtained from emf measurements». En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 6.1 (1974), págs. 9-16.

[214] Emons HH, Bräutigam G y Wader H. «EMK-Messungen in binären unsymmetrischen Salzschmelzen aus Strontiumchlorid und Alkalimetall chloriden». En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 403.2 (1974), págs. 97-106.

[215] Østvold T. «Thermochemistry of fused halide systems. Enthalpies of mixing of the alkaline earth halides with the alkali halides». En: *The Journal of Physical Chemistry* 76.11 (1972), págs. 1616-1628.

[216] VM Burlakova y GA Bukhalova. «Density and molecular volumes of melts of Me1Cl-SrCl2 type systems». En: *Zhurnal Prikladnoj Khimii* 48.11 (1975), págs. 2448-2450.

[217] Kurnakov NS y Zemczuzny SF. En: *Zeitschrift für anorganische Chemie* 52 (2 1907), págs. 186-201.

[218] Gensky H. En: *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 36 (1913), pág. 513.

[219] Treis K. En: *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 37 (1914), pág. 766.

[220] Landsberry F y Page RA. En: *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 39 (1920), pág. 37.

[221] Abramov G. «The ternary system KCl–MgCl2–NaCl». En: *Metallurg (Leningrad)* 10 (1935), pág. 82.

[222] Myaz NI. «Research works of sudents of L'vov University». En: *Bd* 2 (1949), pág. 25.

[223] Scheil E y Stadelmaier H. «Untersuchungen uber die entmischung in - kaliumchlorid - natriumchlorid - mischkristallen». En: *Zeitschrift fur Metallkunde* 43.6 (1952), págs. 227-236.

[224] Coleman DS y Lacy PDA. «The phase equilibrium diagram for the KCl-NaCl system». En: *Materials research bulletin* 2.10 (1967), págs. 935-938.

[225] Le Chatelier H. «Sur la fusibility des melanges salins isomorphes». En: *Comptes Rendus Chimie* 118 (1894), pág. 350.

[226] Bergman AG y Nikonova IN. En: *Zhurnal Obshchei Khimii* 12 (9-10 1943), págs. 460-469.

[227] Akopov EK y Bergman AG. «Reversible-adiagonal system of sodium and potassium chlorides and sulfates». En: *Zhurnal Obshchei Khimii* 24 (1954), págs. 1524-1532.

[228] Bukhalova GA y Bergman AG. «Quaternary reciprocal systems of the fluorides and chlorites of sodium, potassium, calcium, and barium as the basis for fluxes for the remelting of secondary light metals». En: *Zhurnal Pikladnoi Khimii* 28 (1955), págs. 1266-1274.

[229] Bergman AG y Rubleva VV. «Phase diagram of the system Na 2 Cl 2–K 2 Cl 2–CaSO 4». En: *Zhurnal obshchei khimii* 26 (1956), pág. 747.

[230] Kamenetskii MV. En: *Tsvetnye Metally* 31.2 (1958), págs. 39-45.

[231] Nacken R. «Über die grenzen der mischkristallbildung zwischen kaliumchlorid und natriumchlorid». En: *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-Mathematische Klasse* 192 (1918), pág. 200.

[232] Bunk AJH y Tichelaar GW. «Investigations in the systems NaCl-KCl». En: *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*. Vol. 56. 1953, págs. 375-384.

[233] Barrett WT y Wallace WE. «Studies of NaCl-KCl Solid Solutions. I. Heats of Formation, Lattice Spacings, Densities, Schottky Defects and Mutual Solubilities1, 2». En: *Journal of the American Chemical Society* 76.2 (1954), págs. 366-369.

[234] Ba CN. «Equilibria in binary systems of solid sodium and potassium halides». En: *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique* 61 (1964), pág. 1428.

[235] Vesnin YI y Zakovryashin SP. «Decomposition of potassium chloride–sodium chloride solid solutions». En: *Solid State Communications* 31 (1979), págs. 635-639.

[236] Graeffe G y Nurmia M. «Decomposition of NaCl-KCl Mixed Crystals». En: *Zeitschrift für Naturforschung A* 21.1-2 (1966), págs. 165-169.

[237] Lister MW y Meyers NF. «Heats of formation of some solid solutions of alkali halide». En: *The Journal of Physical Chemistry* 62.2 (1958), págs. 145-150.

[238] Itoh M, Sasamoto T y Sata T. «Mass-spectrometric Measurement of Activities in Both Solid and Liquid Solutions of the KCl–NaCl System». En: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 54.11 (1981), págs. 3391-3395.

[239] Vortisch E. «Uber die Mischkristalle in den ternaren Systemen aus Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Natriumchlorid oder Kaliumchlorid.» En: *Geologie und Paldontologie Beilageband* 38 (1914), pág. 182.

[240] Scholich K. «Ternare Systeme aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und den Chloriden zweiwertiger Metalle: Neues Jahrb». En: *Mineralogie, Geologic und Palaontologie, Beilage* 43 (1920), págs. 251-294.

[241] Bukhalova GA. «The system Na, Sr, F, Cl». En: *Izvestiya Akademii Nauk, Sektora fizika-Khimiya analiza* 26 (1955), págs. 138-146.

[242] Bräutigam G y Emons HH. «Dichten und Volumina geschmolzener Salzmischungen aus Erdalkalimetallchloriden und Alkalimetallchloriden». En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 394.3 (1972), págs. 271-278.

[243] Fink H y Seifert HJ. «Über die Systeme des Europium (II)-und Strontiumchlorids mit Alkalimetallchloriden und Thalliumchlorid [1]». En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 466.1 (1980), págs. 87-96.

[244] Dergunov EP y Bergman AG. «On the formation of complex compounds between chlorides of alkali and alkali-earth metals». En: *Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.* 75 (1950).

[245] Emons HH, Braeutigam G y Thomas R. «Some thermodynamic properties of binary molten mixtures from alkaline earth and alkali metal chlorides». En: *Chemical Papers* 32.6 (1978), págs. 721-733.

[246] Robbins GD, Forland T y Ostvold T. «Determination of deltabargkcl (mixing) for systems BaCl2-KCl SrCl2-KCl and CaCl2-KCl and deltabarskcl (mixing) for systems BaCl2-KCl and SrCl2-KCl». En: *Acta Chemica Scandinavica* 22.9 (1968), pág. 3002.

[247] Seifert HJ, J Warczewski y Burhenn K. «Thermodynamische und strukturelle Untersuchungen an ternären Chloriden aus den Systemen des kaliumchlorids mit BaCl2, SrCL2 und PbCl2». En: *Revue de chimie minérale* 20.4-5 (1983), págs. 504-515.

[248] Janz GJ y col. «Molten salts: Volume 4, part 2, chlorides and mixtures—electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data». En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 4.4 (1975), págs. 871-1178.

[249] E Korin y L Soifer. «Thermal analysis of the system KCL-LiCI by differential scanning calorimetry». En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 50.3 (1997), págs. 347-354.

[250] J Mochinaga, H Ohtani y K Igarashi. «Phase Diagram of Ternary DyCl3-KCl-NaCl System». En: *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* 49.1 (1981), págs. 19-21.

[251] Prokhorov VN y col. En: *Vestnik Leningrad Universiteta, Seriya 4: Fizika, Khimiya* 16.3 (1974), págs. 77-81.

[252] P Fellner, M Chrenková-Paučırová e I Votava. «Density of melts of the systems NaCl—KCl—SrCl2 and NaF—NaCl—SrCl2». En: *Chemical Papers* 35.3 (1981), págs. 321-326.

[253] AM Gasanaliev y col. «Phase complex of the four-component system licl-nacl-kcl-srcl2 and physicochemical properties of the eutectic mixture». En: *News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology* 53.9 (2010), págs. 32-36.

[254] AE Gheribi y col. «Calculating all local minima on liquidus surfaces using the FactSage software and databases and the Mesh Adaptive Direct Search algorithm». En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43.9 (2011), págs. 1323-1330.

[255] DR Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. CRC press, 2004.

[256] P Masset. «Thermogravimetric study of the dehydration reaction of LiCl · H 2 O». En: *Journal of thermal analysis and calorimetry* 96.2 (2009), págs. 439-441.

[257] EB Borisenko y BA Gnesin. «Recrystallization and ageing of undoped and strontium-doped potassium chloride crystals after incomplete polymorphic transformation under pressure». En: *Physics of the Solid State* 45 (2003), págs. 868-874.

[258] *International Centre for Diffraction Data*. Inf. téc. 00-039-1136. 1987.

[259] MAR Blijlevens y col. «A study of the hydration and dehydration transitions of SrCl2 hydrates for use in heat storage». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 242 (2022), pág. 111770.

[260] N Hassan y col. «Thermal Characterization of Binary Calcium-Lithium Chloride Salts for Thermal Energy Storage at High Temperature». En: *Energies* 16.12 (2023).

[261] MJ Winter. *WebElements*. https://www.webelements.com. Accessed: December 2024.

[262] KC Chou. «A general solution model for predicting ternary thermodynamic properties». En: *Calphad* 19.3 (1995), págs. 315-325.

[263] Temkin M. «Mixtures of fused salts as ionic solutions». En: *Acta physicochimica, USSR* 20 (1945), pág. 411.

[264] B Jansson. *Evaluation of parameters in thermochemical models using different types of experimental data simultaneously*. 1984.

[265] Lukas HL, Henig ET y Zimmermann B. «Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data». En: *Calphad* 1.3 (1977), págs. 225-236.

[266] S Serena y col. «Thermodynamic Assessment of the System CaO–P2O5: Application of the Ionic Two-Sublattice Model to Glass-Forming Melts». En: *Journal of the American Ceramic Society* 94.9 (2011), págs. 3094-3103.

[267] M He y col. «Thermodynamic assessment of the LiCl–KCl–CeCl3 system». En: *Calphad* 49 (2015), págs. 1-7.

[268] VR Manga y col. «Interplay between structure and transport properties of molten salt mixtures of ZnCl2–NaCl–KCl: A molecular dynamics study». En: *The Journal of Chemical Physics* 144.9 (2016), pág. 094501.

[269] C Guo, C Li y Z Du. «Thermodynamic optimization of the NaCl–PrCl3 system and the LiCl–NaCl–PrCl3 system». En: *Thermochimica Acta* 540 (2012), págs. 85-90.

[270] J Yaokawa, K Oikawa y K Anzai. «Thermodynamic assessment of the KCl-K2CO3-NaCl-Na2CO3 system». En: *Calphad* 31.2 (2007), págs. 155-163.

[271] I Barin, O Knacke y O Kubaschewski. *Thermochemical properties of inorganic substances: supplement*. Springer Science & Business Media, 2013.

[272] L Hao, S Sridar y W Xiong. «Thermodynamic description of molten salt systems: KCl-LiCl-NaCl and KCl-LiCl-NdCl3». En: *Journal of Molecular Liquids* 382 (2023), pág. 121869.

[273] Arabadzhan AS y Bergman AG. En: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 7.9 (1962), págs. 2226-2229.

[274] D Sergeev y col. «Phase equilibria in the reciprocal NaCl–KCl–NaNO3–KNO3 system». En: *Calphad* 51 (2015), págs. 111-124.

[275] VR Manga y col. «Molecular dynamics simulations and thermodynamic modeling of NaCl–KCl–ZnCl2 ternary system». En: *Calphad* 46 (2014), págs. 176-183.

[276] Luova P y Muurinen M. *Thermodynamic studies on the systems NaCl-KCl and KBr-KI*. Turun Yliopisto, 1967.

[277] D Sergeev, D Kobertz y M Müller. «Thermodynamics of the NaCl–KCl system». En: *Thermochimica Acta* 606 (2015), págs. 25-33.

[278] DD Wagman. *Selected values of chemical thermodynamic properties: Tables for elements 54 through 61 in the standard order of arrangement*. Vol. 270. 1965.

[279] JJ Egan. «Solid-State EMF Techniques: The Free Energies of Formation of NiCl 2, CoCl 2 and Several Double Salts of KCl». En: *Thermodynamics. Vol. I. Proceedings of the Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids*. 1966.

[280] Hattori T, Igarashi K y Mochinaga J. «Enthalpies of Fusion of Intermediate Compounds, KMgCl3, K2MgCl4, K2BaCl4, KCaCl3, K2SrCl4, K2LaCl5, K3PrCl6, K3NdCl6, KGd3Cl10, and KDy3Cl10». En: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 54.6 (1981), págs. 1883-1884.

[281] Z Kang y col. «A density model based on the Modified Quasichemical Model and applied to the (LiCl+KCl+CsCl) liquid». En: *Calphad* 55 (2016), págs. 208-218.

[282] Lillehuen B. Inf. téc. The Technical University of Norway, 1969.

[283] Zuca S y Olteanu M. «Electrical conductivity of binary molten alkali halide systems as a function of anion polarization». En: *Revue Roumaine de Chimie* 15.10 (1970), pág. 1503.

[284] C Robelin, P Chartrand y G Eriksson. «A Density Model for Multicomponent Liquids Based on the Modified Quasichemical Model: Application to the NaCl-KCl-MgCl 2-CaCl 2 System». En: *Metallurgical and Materials Transactions B* 38.6 (2007), págs. 869-879.

[285] Grjotheim K y col. «Densities and excess molar volumes of binary and ternary melts of MgCl 2, CaCl 2 and AlkCl». En: *Transactions of the Faraday Society* 67 (1971), págs. 640-648.

[286] Grothe H. «Zersetzungsspannung, Grenzstromdichte und Leitfähigkeit aluminiumchloridhaltiger Schmelzen». En: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 53.6 (1949), págs. 362-369.

[287] Yagub'yan ES y Bukhalova GA. En: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 13.8 (1968), págs. 1162-1163.

[288] Maurits AA. En: *Zhurnal prikladnoi khimii* 39.6 (1966), págs. 1203-1207.

[289] Reding JN. «Densities and Molal Volumes of Molten Magnesium Chloride, Potassium Chloride, and Barium Chloride Mixtures.» En: *Journal of Chemical and Engineering Data* 10.1 (1965), págs. 1-4.

[290] Neithamer RW y Peake JS. «Potassium Chloride-Potassium Sulfate Molten Salt System. Densities, Surface Tensions, and Related Properties.» En: *Journal of Chemical and Engineering Data* 6.2 (1961), págs. 197-199.

[291] W Malcolm y JR Chase. «NIST-JANAF thermochemical tables». En: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (1998).

[292] Robert P Clark. «Heats of fusion and heat capacities of lithium chloride-potassium chloride eutectic and potassium nitrate». En: *Journal of Chemical and Engineering Data* 18.1 (1973), págs. 67-70.

[293] K Wang y col. «A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries». En: *Nature Communications* 12.1 (2021), págs. 1-11.

[294] A Beck. *Introduction to nonlinear optimization: Theory, algorithms, and applications with MATLAB*. SIAM, 2014.

Anexos

En esta sección se recogen los artículos y pósteres publicados como resultado del trabajo desarrollado en el marco de esta investigación:

Caraballo, A., Galán-Casado, S., Caballero, Á., & Serena, S. (2021). *Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis.* Energies, 14(4), 1197

Serena, S., Caraballo, A., Sainz, M.A. & Caballero, Á. *Diseño de sales fundidas para almacenamiento térmico de energía a alta temperatura en centrales termosolares a partir del cálculo termodinámico del diagrama KCl-NaCl-$SrCl_2$.* Póster presentado en el LIX Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 11-14 de Junio 2024, Zaragoza, España

energies

MDPI

Review

Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis

Adrián Caraballo [1,2], Santos Galán-Casado [1], Ángel Caballero [2,*] and Sara Serena [2]

[1] Department of Chemical and Environmental Engineering, ETSII, Universidad Politécnica de Madrid (UPM), 28006 Madrid, Spain; a.caraballo@alumnos.upm.es (A.C.); santos.galan@upm.es (S.G.-C.)
[2] Department of Ceramics, Institute of Ceramics and Glass, Spanish National Research Council (CSIC), 28049 Madrid, Spain; serena@icv.csic.es
* Correspondence: acaballero@icv.csic.es

Abstract: A comprehensive review of different thermal energy storage materials for concentrated solar power has been conducted. Fifteen candidates were selected due to their nature, thermophysical properties, and economic impact. Three key energy performance indicators were defined in order to evaluate the performance of the different molten salts, using Solar Salt as a reference for low and high temperatures. The analysis provided evidence that nitrate-based materials are the best choice for the former and chloride-based materials are best for the latter instead of fluoride and carbonate-based candidates, mainly due to their low cost.

Keywords: thermal energy storage; molten salts; concentrated solar power; sensible heat storage; nanofluids

check for updates

Citation: Caraballo, A.; Galán-Casado, S.; Caballero, Á.; Serena, S. Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis. *Energies* **2021**, *14*, 1197. https://doi.org/10.3390/en14041197

Academic Editor: Antonio Rosato

Received: 3 February 2021
Accepted: 16 February 2021
Published: 23 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. Introduction

Electricity generation is one of the main contributors to greenhouse gas (GHG) emissions due to CO_2 being released from fossil fuels; additionally, electricity is also one of the energy vectors upon which many applications will be transformed in the near future [1,2]. As decarbonization is the objective of future energy systems, its stability and dispatchability at a reasonable cost must be ensured. Among all those available, solar energy is one of the most suitable alternatives: it is clean, abundant, and easily obtained anywhere on earth. Among the different alternatives, concentrated solar power (CSP) in combination with thermal energy storage (TES) allows for dispatched electricity to match peak demand and solves the supply−demand coupling problem, allowing energy release and its transformation to electricity whenever necessary and eluding the inherent instability of solar resource availability [3].

Although the International Energy Agency (IEA) estimates that CSP will provide 11% of all global electricity generated by 2050 [4], current plants in operation or in development mainly use sensible TES systems with nitrate-based materials. Other alternatives must be explored, since they have the potential to overcome several drawbacks of commercial TES materials in terms of cost reduction, thermal properties enhancement, and higher/broader operational. TES, together with CSP, still have a long road ahead of them to be considered consistent, robust, continuous, and competitive alternatives. Thus, the incorporation of both into future energy management and generation mix depends greatly upon the future developments of TES materials.

The authors of this work spot the need to present a comprehensive review of the most promising next generation TES materials in order to analyze their strengths and weaknesses, sum up the most relevant thermodynamical properties found in the narrative, and define and evaluate three different key performance indicators (KPIs) to help make the most suitable choice for a specific CSP application.

2. Thermal Energy Storage Materials

High-temperature TES is one of the cheapest forms of energy storage [5]. Although there are different alternatives, such as latent, thermochemical, or solid sensible heat storage [6–8], the most common TES materials are molten salts, which are classified as sensible heat storage [9]. Sensible storage implies that increasing the temperature of a substance increases its energy content; when the material is cooled, the stored energy is released, but without a phase change. The following characteristics are desirable in a TES material [10,11]:

- The energy storage density must be high for a compact design.
- For indirect TES systems, those where the energy storage medium is different from the heat transfer fluid (HTF) circulating through the solar field, a good heat transfer between HTF and TES material is needed to optimize the system's efficiency.
- The TES material should be thermally stable and possess a low vapor pressure in the operating temperature range to avoid undesirable side effects such as material ageing, performance decline of the system, or GHG emissions.
- A high thermal, chemical, and cyclic stability for extended plant life should be expected.
- A non-flammable and non-toxic nature are desirable.
- Inexpensive and abundant.

The following thermal and transport properties are essential for a suitable selection of the proper material that complies with most of the previously mentioned characteristics:

- Specific heat capacity: this property controls the capacity of the temperature rise that can be transferred or stored. It improves the TES system efficiency [12].
- Melting temperature: this is directly related to operating and maintenance (O&M) costs since higher melting points need antifreeze protection.
- Decomposition temperature: this is the theoretical maximum operating temperature that must not be exceeded in order to keep the TES material operative and in good condition; the higher the maximum operating temperature, the higher the TES system efficiency achieved.
- Thermal conductivity: this property is related to the heat transfer behavior. Higher values are preferred in order to achieve higher heat exchange efficiency.
- Viscosity: this is directly related to the cost of pumping energy through the system, and lower values are preferable. It is also linked to the previous property, and a compromise between them should be taken.
- Density: this directly affects the specific energy that a selected TES material can store per unit of volume. The amount of heat carried by the HTF at working temperature relates to the density of a material and its specific heat capacity. Higher values are recommended.

Sensible TES has other relevant properties: the specific heat, the temperature variation of the material (see Equation (1)), as well as conductivity, diffusivity, thermal stability, vapor pressure, and the cost and compatibility of materials. Its main drawbacks are the temperature stability and its energy storage density, which is lower than latent and thermochemical TES [13].

$$Q = mc_p\Delta T = \rho V c_p \Delta T \quad (1)$$

For high temperature applications, such as CSP, molten salts are the most widely used material. This is due to their high volumetric heat capacity, a high boiling point, high temperature stability, and their vapor pressure being close to zero. Additionally, they are relatively cheap, readily available, neither toxic nor flammable, and can act as an HTF as well as a TES material. However, they have certain disadvantages: they have a relatively high melting point (generally > 200 °C), which results in them solidifying in pipes in the absence of a heat source and thus necessitates the installation of antifreeze systems; they also have high viscosity and low thermal conductivity compared to other fluids [9,13].

Focusing on reducing the levelized cost of electricity (LCOE) for CSP plants, which is currently slightly higher than other renewable alternatives [14], there is presently a strong interest in developing higher temperature power systems (around 700 °C) with better efficiency, such as supercritical CO_2 Brayton cycles [15]. Current CSP plants are limited to relatively low temperatures (below 600 °C), which means they are enough for parabolic through collector (PTC) or linear Fresnel reflector (LFR) plants. However, they are inadequate for higher temperatures (up to 950 °C) that can be achieved in central tower (CT) plants [16]. Hence, there is substantial potential to increase the operating temperatures (increasing the Carnot efficiency) and the heat-to-electricity efficiency for the next CSP generation. Replacing commercial nitrate-based molten salts with other TES materials such as chloride, fluoride, or carbonate-based materials will achieve this [17,18]. Tables 1 and 2 summarize the TES materials analyzed in the present work along with their thermal properties.

Table 1. Composition, fusion, and decomposition temperatures for selected molten salt thermal energy storage (TES) materials.

	%Weight	Fusion Temperature (°C)	Decomposition Temperature (°C)	References
	Nitrate-based			
Solar Salt	60 $NaNO_3$–40 KNO_3	240	565	[19]
Hitec	7 $NaNO_3$–53 KNO_3–40 $NaNO_2$	142	450	[20]
Hitec XL	15 $NaNO_3$–43 KNO_3–42 $Ca(NO_3)_2$	130	450	[21,22]
LiNaKNO3	30 $LiNO_3$–18 $NaNO_3$–52 KNO_3	118	550	[23,24]
LiNaKCaNO3	15.5 $LiNO_3$–8.2 $NaNO_3$–54.3 KNO_3–22 $Ca(NO_3)_2$	93	450	[25]
LiNaKNO3NO2	9 $LiNO_3$–42.3 $NaNO_3$–33.6 KNO_3–15.1 KNO_2	97	450	[26]
	Chloride-based			
KMgCl	62.5 KCl–37.5 $MgCl_2$	430	>700	[27]
NaKMgCl	20.5 NaCl–30.9 KCl–48.6 $MgCl_2$	383	>700	[27,28]
NaMgCaCl	39.6 NaCl–39 $MgCl_2$–21.4 $CaCl_2$	407	650	[29–31]
NaKZnCl	7.5 NaCl–23.9 KCl–68.6 $ZnCl_2$	204	>700	[31,32]
KMgZnCl	49.4 KCl–15.5 $MgCl_2$–35.1 $ZnCl_2$	356	>700	[31,32]
	Fluoride-based			
LiNaKF	29.2 LiF–11.7 NaF–59.1 KF	454	>700	[33]
NaBF	3 NaF–97 $NaBF_4$	385	>700	[34]
KBF	13 KF–87 KBF_4	460	>700	[35]
KZrF	32.5 KF–67.5 ZrF_4	420	>700	[34]
	Carbonate-based			
LiNaKCO3	32.1 Li_2CO_3–33.4 Na_2CO_3–34.5 K_2CO_3	397	670	[36]

Table 2. Properties of selected molten salt TES materials.

	Density (kg/m^3)	Specific Heat Capacity (J/kg°C)	References
	Nitrate-based		
Solar Salt	2090 − 0.636T	1443 + 0.172T	[37]
Hitec	1938 − 0.732T	1560 − 0.001T	[34,38]
Hitec XL	2240 − 0.827T	1542.3 − 0.322T	[39]
LiNaKNO3	2088 − 0.612T	1580	[40]
LiNaKCaNO3	1993 − 0.700T	1518	[41,42]
LiNaKNO3NO2	2074 − 0.720T	1135.3 + 0.071T	[26]
	Chloride-based		
KMgCl	2125.1 − 0.474T	999	[32,43]
NaKMgCl	1899.2 − 0.4253T	1023.8	[27]
NaMgCaCl	4020.57 − 2.7697T	12,382.2 + 0.040568T^2–42.78T	[29,30]
NaKZnCl	2625.44 − 0.926T	911.4 − 0.0227T	[32,44]
KMgZnCl	2169.6 − 0.5926T	866.4	[27]

Table 2. *Cont.*

	Density (kg/m^3)	Specific Heat Capacity (J/kg°C)	References
	Fluoride-based		
LiNaKF	2530 − 0.73T	976.78 + 1.0634T	[33,45]
NaBF	2252.1 − 0.711T	1506.0	[34]
KBF	2258 − 0.8026T	1305.4	[35]
KZrF	3041.3 − 0.6453T	1000	[34]
	Carbonate-based		
LiNaKCO3	2270 − 0.434T	1610	[36]

2.1. Nitrate-Based Materials

The most popular TES material used in CSP is Solar Salt: a non-eutectic mixture of 60% $NaNO_3$–40% KNO_3 (wt%), which has been investigated since the 1980s [46,47]. However, there are other candidates, mostly derived from Solar Salt. The main reasons for its popularity are its relatively low cost, its good chemical safety (it is neither toxic nor flammable), and its reasonable material compatibility which allows standard stainless steels to be used without incurring high corrosion rates [48,49]. However, its operating temperature range is restricted by a crystallization temperature of around 240 °C and a maximum operating temperature of around 565 °C, after which decomposition and salt degradation reactions begin [19,50]. In general, when considering an alkaline and alkaline earth nitrate generic mixture, the following main decomposition reactions can occur [21,51]:

$$MNO_3 \leftrightarrow MNO_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (2)$$

$$5\,MNO_2 \rightarrow 3\,MNO_3 + M_2O + N_2 \quad (3)$$

$$M'(NO_3)_2 \rightarrow M'O + N_2 + \frac{5}{2}O_2 \quad (4)$$

$$M'(NO_3)_2 \rightarrow M'O + NO_2 + NO + O_2 \quad (5)$$

Being M alkaline and M′ alkaline earth metals. Oxides can be produced [20] and nitrates can in turn react with the atmospheric humidity and carbon dioxide:

$$M_2O + H_2O \leftrightarrow 2MOH \quad (6)$$

$$M_2O + CO_2 \leftrightarrow M_2CO_3 \quad (7)$$

$$M'O + H_2O \rightarrow M'(OH)_2 \quad (8)$$

$$M'(NO_3)_2 + CO_2 \rightarrow M'CO_3 + N_2 + \frac{5}{2}O_2 \quad (9)$$

A realistic principle to determine the stability of nitrate mixtures is to measure the occurrence of reactions (3), (4) and (6)–(9) where oxides, hydroxides, and carbonates are produced [52]. In fact, the formation of nitrites from the equilibrium in reaction (2) does not prejudice neither the thermophysical properties of the mixtures nor the compatibility properties [51]. On the other hand, the solubility of oxides, hydroxides, and carbonates is limited so solids can be produced and, moreover, the corrosion phenomena from the thermal fluid are more acute [21]. From several investigations of different mixtures of alkaline and alkaline earth nitrates, the following considerations can be made:

- If only sodium and potassium nitrates are present, the thermal stability limit is around 600 °C [51,53–57].
- The presence of lithium nitrate leads to a thermal stability limit between 550 and 600 °C [51,58].
- The addition of calcium nitrate produces a drastic decrease in long-term stability; an upper temperature value of around 450 °C has been proposed [21,22].

- The presence of nitrites limits the thermal stability at about 450 °C under air atmosphere [59,60].
- The decomposition kinetics depends on the concentration of chemical species; with respect to the nitrate mole fraction, a first order kinetics was found for sodium and potassium nitrates' decomposition into nitrites [53,57].
- The kinetics degradation is also related to the surrounding atmosphere, its humidity, and CO_2 content [52].

Little effort has been devoted to increasing the stability limit of the upper temperature of nitrates, the chemical nature of the stability loss, nor the long periods of time in which the maximum temperature must be maintained. In addition, the results obtained using other cations different from alkali metals lead to a decrease in thermal stability [52,61,62]. To overcome this problem, some authors have proposed confinement of the molten salt in a controlled atmosphere that allows for an increase of the partial pressure of oxygen and for a shift to the nitrate side the reaction number 2 in order to decrease the nitrite concentrations at the same temperature [63]. Nonetheless, the current research into these materials is focused on decreasing the crystallization points of the mixtures and adding other alkali (i.e., lithium) or alkaline earth (i.e., calcium) cations, or other anions (i.e., nitrite) [51].

Regarding lithium nitrate, mixtures have been proposed in combination with sodium and potassium nitrates whose crystallization points can be found below 130 °C and report thermophysical properties comparable to those presented by Solar Salt [47,51,58,64–67]. Concerning calcium nitrate, several formulations related to its addition to sodium and potassium nitrates have been proposed [47,62,67,68]. The most researched is the one marketed as Hitec XL (15% $NaNO_3$–43% KNO_3–42% $Ca(NO_3)_2$ wt%), which closely corresponds to the ternary eutectic point of the published phase diagrams [68,69]. However, the presence of $Ca(NO_3)_2$ makes it difficult to accurately determine the crystallization point by calorimetric methods (around 130 °C) given the presence of slow transitions with low enthalpies [68], which explains the uncertainties and disparities presented in the literature. Similarly, the maximum operating temperature presents discrepancies in the published articles due to decomposition reactions [62,67,68]. On the other hand, $Ca(NO_3)_2$ increases the viscosity up to three times in comparison to the reference values of Solar Salt and this compromises the application of these mixtures at very low temperatures [62]. Both previously described nitrates have also been proposed to be used together, especially in ternary mixtures that include KNO_3 [22,58,65,67].

The only anion proposed for these mixtures and applications with nitrate is nitrite, mainly sodium nitrite in a ternary mixture with sodium and potassium nitrates, and the composition most widely studied and used is the eutectic one (7% $NaNO_3$–53% KNO_3–40% $NaNO_2$ wt%), also known as Hitec [20]. The use of nitrites leads to a decrease in the melting point of the liquid, but its presence limits the thermal stability at about 450 °C under air atmosphere due to decomposition and degradation reactions, limiting its application to mid-temperature applications [59,60].

Other high-order mixtures constituted by alkaline nitrates [20,26,47,58] or nitrate−nitrite mixtures [25,26,65] have been proposed, but they have received little attention, and as of yet there is no evidence of any commercial application.

2.2. Chloride-Based Materials

Molten mixtures of chlorides have been considered as coolants in nuclear reactor designs where fluids operate at about 525 °C and are stable at temperatures above 800 °C [45,70,71]. Due to their low cost, high decomposition temperatures, and natural abundance, molten chlorides are considered good TES material candidates even if their melting temperatures are generally higher than those of nitrate salts, but typically lower than fluoride and carbonate-based TES materials [72]. In recent years, research has focused on the development of multicomponent mixtures of lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, and zinc chlorides. Nonetheless, although lithium and zinc chlorides

offer the mixtures the lowest melting point, their high cost implies a major disadvantage [15,72,73].

Regarding binary mixtures, the KCl–$MgCl_2$ eutectic composition has the lowest melting temperature among all possible binaries considered above [27,74] and has been widely studied as a primary coolant in nuclear power [75]. Its vapor pressure is very low, even at high temperatures, resulting in good thermal stability [43]. In addition, if NaCl is added to the mixture, the melting temperature of the ternary eutectic is about 50 °C lower, which allows the thermal properties to remain almost unchanged [28].

The NaCl–$MgCl_2$–$CaCl_2$ mixture has been proposed due to its relatively low-temperature melting point (424 °C) and because it has a heat capacity higher than all the alkaline and alkaline earth chloride binary mixtures, excluding the ones with lithium chloride [29]. Moreover, the addition of potassium chloride to the latter mixture diminishes the melting point to 385 °C and increases the heat capacity by more than 25% [76]. By contrast, calcium chloride mixtures lack the same thermal stability as other chlorides, resulting in an operating temperature gap lower than other chloride mixtures [29].

Mixtures containing zinc chloride are very interesting due to the low melting temperature achieved. The NaCl–KCl–$ZnCl_2$ mixture is one of the most promising candidates given its eutectic has a very low melting temperature of 204 °C [32]. The KCl–$MgCl_2$–$ZnCl_2$ mixture eutectic also has a reasonably low melting temperature of 356 °C [62] and high thermal stability of up to 730 °C [77]. However, as was mentioned earlier, the high cost of zinc chloride makes these mixtures less attractive.

Nevertheless, their main drawback is corrosion: the corrosion mechanisms are complex, with different interactions between atmosphere, molten salts, outer and inner corrosion layers, and the matrix of metallic alloys [78–81]. Chloride melts facilitate corrosion of steels in air, and this fact should be considered in the development of corrosion mitigation methods, such as inert atmospheres and gas purification of the melts prior to its operation [82]. Container materials should be nickel-based superalloys which have better corrosion resistance than stainless steels [83]. However, this leads to a more expensive solution for nitrate-based TES materials and should be taken into account for future applications.

2.3. Fluoride and Carbonate-Based Materials

Fluoride-based molten salts have been used as nuclear coolant fluids due to their relatively high specific heat capacity, thermal conductivity, and thermal stability compared to other molten salts, including experimental reactors on a megawatt scale and in test loops for hundreds of thousands of hours [33,71]. On the other hand, carbonate-based materials are widely used in fuel cells, operating between 600–700 °C [84], and for cleaning and processing uranium-containing alloys in the nuclear power industry [85].

In general, fluorides tend to be better HTF than chlorides and carbonates [45,70] and possess almost the same thermal stability over 700 °C [86]. It has been stated that at operating temperatures, the thermophysical properties of liquid fluoride-based salts are similar to those of room temperature water except for their very low vapor pressure [33]. However, carbonate-based TES materials are generally more stable; a limit decomposition temperature under air of 670 °C, 700 °C under argon, and no sign of decomposition under CO_2 atmosphere, even at 1000 °C, has been reported [86].

The first fluoride material presented in this work is the ternary eutectic mixture of LiF–NaF–KF, which has good thermal properties, but a high melting temperature (see Table 2). This is also a problem for other fluoride-based mixtures, but fluoroborates mixtures can slightly decrease the melting temperature and maintain other thermal properties [34,35]. In addition, compositions based on zinc fluorides can reduce the temperature even further and present figures similar to those of chloride-based salts [34,35]. Other fluorides, such as beryllium fluoride, demonstrate good performance and different mixtures have been proposed, but their high cost makes them inappropriate for this application [87].

Single and binary mixtures of carbonate salts have high melting points above 500 °C [88]. However, the ternary eutectic mixture Li_2CO_3–Na_2CO_3–K_2CO_3 has been proposed as a TES material with a melting temperature of 397 °C [36]. In particular, the richer the potassium carbonate mixtures are, the higher the temperature value they will have (more than three times that of Solar Salt) [18]. Finally, some authors suggest mixtures of fluorides with carbonates or other fluorides, carbonates, and chlorides, but they have received little attention [89,90].

The main drawback for fluoride-based molten salt is corrosion, which is much lower in carbonate and chloride salt mixtures. They should be thermodynamically stable relative to the confinement materials because they tend to rapidly dissolve many of their oxide protective layers, which limits choices [33,91]. By contrast, it has been stated that carbonates are much less corrosive than fluorides and commercial stainless steels can be used in most practical situations [18,92]. Nevertheless, viscosity is their main problem, as it is higher in general than the other proposed salt mixtures in this work and therefore, its suitability for this application, due to pumping issues, must be revised [93].

3. Molten Salts Properties Enhancement

One of the main reasons to advocate for the use of the molten salts in CSP plants and other industrial facilities is their properties' enhancement. This can be done by adding nanoparticles (NPs) to the fused system in order to create a nanofluid (NF) [94]. The basis for this solution is simple: the NPs can increase the specific heat capacity, precisely one of the main properties that is relatively low in all molten salts in comparison with other fluid-sensible materials like water or liquid metals, and therefore, it enhances the overall CSP efficiency [95–97]. However, the rheological behavior of NFs is a limiting factor because the viscosity of particulate suspensions increases as a function of particle volume fraction. Consequently, a maximum number of NPs can be added to the fluid without compromising the performance of the system exits [98,99].

Because of the high operating temperatures and aggressive nature of molten salts, the main requirements of NP are to be stable at high temperatures and to have a strong affinity to the adsorbate [100]. In addition, it is essential that they do not suffer deformations and/or chemical degradation in order to conserve the NF design features.

NFs' complex nature implies that many factors affect their thermal behavior [101–105]:

- Particle concentration, typically lower than 2%;
- Particle size, from 2 to 90 nm;
- Particle shape, mainly spherical or cylindrical;
- Particle type, oxides being the most popular, followed by carbon-based materials such as graphite or multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and solid metals;
- Interaction between liquid and particles.

Among nitrate-based molten salts, Solar Salt is the most investigated base fluid. Different types and sizes of NPs like alumina, silica, iron, titanium, and copper or zinc oxides have been investigated [106–109], reporting a maximum specific heat capacity enhancement of 31.1% with 0.5%wt of silica NP [110]. Other nitrated-based mixtures mentioned in this work have also been studied, mainly silica NPs, and the authors reported similar enhancements compared to those obtained in the Solar Salt case [94,100–112].

Two different chloride-based NFs have been proposed. First, $BaCl_2$–NaCl–$CaCl_2$ mixtures with 1%wt of silica 20–30 nm NPs, which obtain a specific heat capacity enhancement of about 14.5% [94]. Second, KCl–$CaCl_2$–LiCl mixtures have been proposed with 1%wt of silica 10 nm NPs that give a specific heat capacity enhancement of about 7.6% [113].

Regarding carbonate-based molten salts, the most investigated is the Li_2CO_3–K_2CO_3 eutectic mixture. It has been enhanced with silica, MWCNT, alumina, graphite, and TiO2 NPs [99,100,114–120] with different types and sizes. There is reportedly a very low specific heat capacity increase of about 1–2% in various composition ranges with silica, but up to 17% in mixtures containing $\geq$0.5% of MWCNT NPs [99,121]. Until now, no fluoride-based materials have been reported in the literature as NF candidates.

4. Energy and Cost Analysis of TES Materials

Many economic assessments have been made elsewhere both for CSP plants and TES systems [114,115,117,119,122–124], and it has been demonstrated that a CSP plant is more cost-effective if it has a TES system [125,126]. There are many key parameter indicators (KPIs) that can be used to carry out the techno-economic analysis for TES materials, and in this work, the following were used:

- Specific mass energy density E^m (in MJ/kg): quantifies the amount of energy stored by the TES material in its operating temperature range and is defined in Equation (9).
- Specific volumetric energy density E^v (in MJ/m^3): quantifies the same energy as the previous KPI, but in terms of volume (its definition is given in Equation (10)). This is helpful when estimating other KPIs in the TES system (i.e., confinement, land-area dimensions, and cost) and is useful in determining the flow rate and if it was going to be used as HTF.
- Energy storage cost E^c (in \$/MJ): represents the direct cost of the stored energy and is defined in Equation (11).

$$E^m = \int_{T_{fus}}^{T_{dec}} c_p dT \tag{10}$$

$$E^v = \int_{T_{fus}}^{T_{dec}} \rho c_p dT \tag{11}$$

$$E^c = \frac{C}{E^m} \tag{12}$$

where T_{fus} and T_{dec} are the fusion and decomposition temperatures (in °C), ρ is the density (in kg/m^3), c_p is the specific heat (in J/kg °C), and C is the cost (in \$/kg) of the molten salts. In this analysis, the temperature range considered will always be higher than real ones and narrower due to safety considerations such as avoiding solidification and decomposition. The values for the selected TES materials in this work are presented in Table 3. In this analysis, Solar Salt was used as a reference for comparison issues, and 700 °C was considered the maximum temperature allowed.

Table 3. Specific cost and energy of selected molten salt TES materials.

	Specific Cost \$/kg	E^m MJ/kg	E^v MJ/m^3	E \$/MJ	References
		Nitrate-based			
Solar Salt	1.3	0.491	901.1	2.65	[127]
Hitec	1.93	0.480	826.9	4.02	[127]
Hitec XL	1.66	0.464	928.1	3.58	[127]
LiNaKNO3	1.1	0.683	1285.7	1.61	[56]
LiNaKCaNO3	0.7	0.542	977.1	1.29	[56]
LiNaKNO3NO2	N/A	0.408	764.9	N/A	-
		Chloride-based			
KMgCl	0.35	0.271	431.3	1.29	[48]
NaKMgCl	0.22	0.325	541.6	0.68	[48]
NaMgCaCl	0.17	0.289	739.7	0.57	[128]
NaKZnCl	0.8	0.447	986.6	1.79	[48]
KMgZnCl	1	0.298	553.4	3.36	[48]
		Fluoride-based			
LiNaKF	2	0.391	824.1	5.11	[128]
NaBF	4.88	0.474	885.4	10.29	[129]
KBF	3.68	0.313	833.3	11.75	[129]
KZrF	4.85	0.280	750.3	17.32	[129]
		Carbonate-based			
LiNaKCO3	2.02	0.448	9912	4.15	[18]

It is clear that for low temperature applications like PTC or LFR, nitrated-based TES materials are the only ones suitable, while the rest are reserved for high temperature CT plants operating up to 700 °C. Figures 1 and 2 gathers KPIs comparison for selected candidates.

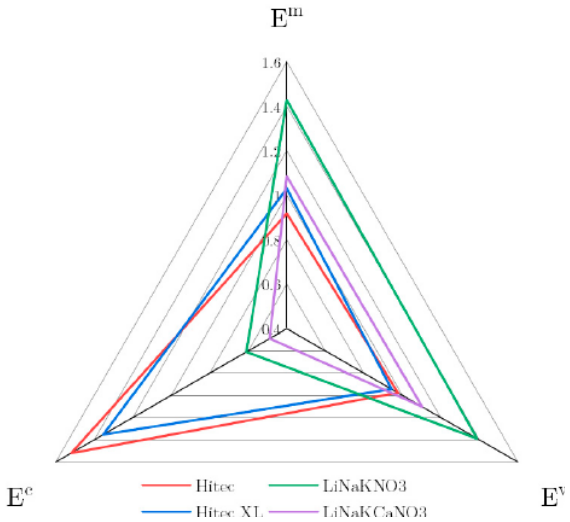


Figure 1. Nitrate-based TES materials KPIs comparison (Solar Salt = 1).

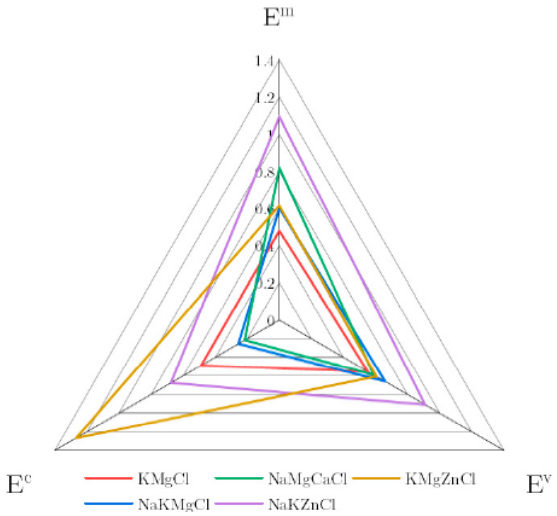


Figure 2. Chloride-based TES materials KPIs comparison (Solar Salt = 1).

Regarding specific mass energy density, values for nitrate-based materials are the most attractive closely followed by carbonates, whereas chlorides and fluorides are in general relatively less interesting. It is worth to point out that Solar Salt has one of the highest values, only surpassed by nitrate mixtures containing lithium or lithium and calcium. In the case of other mixtures, LiNaKCO3, NaKZnCl, and NaBF have very close values to those reported for Solar Salt, giving high-temperature applications almost the same mass energy density. For specific volume energy density, the values are very similar to the previous ones; however, fluoride-based materials enhance their figures, almost to the same level as the nitrates, whereas LiNaKCO3 has an improved performance compared to Solar Salt. Finally, KPIs of previous chloride-based materials perform poorly in comparison to the other candidates, but its specific energy costs are more than half the Solar Salt ones, even achieving a reduction over 75%. This makes them one of the best choices for future high-temperature applications over fluorides and carbonate-based materials.

5. Conclusions

A comprehensive review of different thermal energy storage (TES) materials for concentrated solar power (CSP) has been completed: fifteen selected materials have been studied and compared and their nature, thermophysical properties, and economic impact have been considered. Three energy key performance indicators (KPIs) have been defined in order to evaluate the performance of the different molten salts by using Solar Salt as a reference.

The results of this analysis reveal that the most popular and sensible TES material, Solar Salt, scores reasonably well in comparison with other nitrate-based materials in terms of energy density and cost for its temperature interval of operation. However, other nitrate-based materials achieve almost the same figures, but their broader temperature ranges have the potential to be more interesting for very low-temperature applications.

In general, the studied chloride-based materials seem to be the favorite candidates for high-temperature applications compared to other fluoride and carbonate-based options. This is due to their very attractive low cost (excluding KMgZnCl), as even their energy KPIs give lower values than Solar Salt (except NaKZnCl).

For low-temperature applications, nitrate-based materials are more suitable due to their low melting temperature and good energy KPIs. On the other hand, for high-temperature applications, chloride-based materials are better choices over fluorides and carbonates, mainly due to their lower cost. However, the drawback that still remains is the corrosion of these materials, and this must be solved if they are to be the next generation of TES materials.

Author Contributions: Conceptualization, A.C., S.G.-C. and Á.C.; methodology, S.G.-C. and Á.C.; investigation, A.C., S.G.-C., Á.C. and S.S.; resources, A.C. and S.S.; writing—original draft preparation, A.C. and S.S.; writing—review and editing, A.C., S.G.-C., Á.C. and S.S.; supervision, S.G.-C. and Á.C.; project administration, S.G.-C. and Á.C.; funding acquisition, Á.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by CSIC under project 2017 60E028.

Acknowledgments: We acknowledge support of the publication fee by the CSIC Open Access Publication Support Initiative through its Unit of Information Resources for Research (URICI).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. de Sisternes, F.J.; Jenkins, J.D.; Botterud, A. The value of energy storage in decarbonizing the electricity sector. *Appl. Energy* **2016**, *175*, 368–379. [CrossRef]
2. IPCC. *Summary for Policymakers, Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*; Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Intergovernmental Panel on Climate Change: Cambridge, UK, 2014.
3. Herrmann, U.; Kearney, D.W. Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. *J. Sol. Energy Eng.* **2002**, *124*, 145–152. [CrossRef]
4. IEA. *Concentrating Solar Power, IEA Technology Roadmaps*; OECD Publishing: Paris, France, 2010.
5. Chen, H.; Cong, T.N.; Yang, W.; Tan, C.; Li, Y.; Ding, Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Prog. Nat. Sci.* **2009**, *19*, 291–312. [CrossRef]
6. Xu, B.; Li, P.; Chan, C. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments. *Appl. Energy* **2015**, *160*, 286–307. [CrossRef]
7. Pardo, P.; Deydier, A.; Anxionnaz-Minvielle, Z.; Rougé, S.; Cabassud, M.; Cognet, P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 591–610. [CrossRef]
8. Laing, D.; Steinmann, W.-D.; Tamme, R.; Richter, C. Solid media thermal storage for parabolic trough power plants. *Sol. Energy* **2006**, *80*, 1283–1289. [CrossRef]
9. Gil, A.; Medrano, M.; Martorell, I.; Lázaro, A.; Dolado, P.; Zalba, B.; Cabeza, L.F. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 31–55. [CrossRef]
10. Alva, G.; Liu, L.; Huang, X.; Fang, G. Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 693–706. [CrossRef]

11. Alnaimat, F.; Rashid, Y. Thermal Energy Storage in Solar Power Plants: A Review of the Materials, Associated Limitations, and Proposed Solutions. *Energies* **2019**, *12*, 4164. [CrossRef]
12. Fernández, A.G.; Gomez-Vidal, J.; Oró, E.; Kruizenga, A.; Solé, A.; Cabeza, L.F. Mainstreaming commercial CSP systems: A technology review. *Renew. Energy* **2019**, *140*, 152–176. [CrossRef]
13. Alva, G.; Lin, Y.; Fang, G. An overview of thermal energy storage systems. *Energy* **2018**, *144*, 341–378. [CrossRef]
14. IRENA. *Renewable Power Generation Costs in 2017*; International Renewable Energy Agency: Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2018.
15. Mohan, G.; Venkataraman, M.; Gomez-Vidal, J.; Coventry, J. Assessment of a novel ternary eutectic chloride salt for next generation high-temperature sensible heat storage. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *167*, 156–164. [CrossRef]
16. Hoffschmidt, B.; Tellez, F.M.; Valverde, A.; Fernandez, J.; Fernandez, V. Performance evaluation of the 200-kW(th) HiTRec-II open volumetric air receiver. *J. Sol. Energy Eng.* **2003**, *125*, 87–94. [CrossRef]
17. Myers, P.D., Jr.; Goswami, D.Y. Thermal energy storage using chloride salts and their eutectics. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *109*, 889–900. [CrossRef]
18. Wang, T.; Mantha, D.; Reddy, R.G. Novel high thermal stability LiF–Na_2CO_3–K_2CO_3 eutectic ternary system for thermal energy storage applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *140*, 366–375. [CrossRef]
19. Bauer, T.; Pfleger, N.; Breidenbach, N.; Eck, M.; Laing, D.; Kaesche, S. Material aspects of Solar Salt for sensible heat storage. *Appl. Energy* **2013**, *111*, 1114–1119. [CrossRef]
20. Raade, J.W.; Padowitz, D. Development of Molten Salt Heat Transfer Fluid with Low Melting Point and High Thermal Stability. *J. Sol. Energy Eng.* **2011**, *133*, 031013. [CrossRef]
21. Bradshaw, R.; Meeker, D. High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems. *Sol. Energy Mater.* **1990**, *21*, 51–60. [CrossRef]
22. Zhao, C.Y.; Wu, Z.G. Thermal property characterization of a low melting temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3341–3346. [CrossRef]
23. Wang, T.; Mantha, D.; Reddy, R.G. Thermal stability of the eutectic composition in $LiNO_3$–$NaNO_3$–KNO_3 ternary system used for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 162–168. [CrossRef]
24. Coscia, K.; Nelle, S.; Elliott, T.; Mohapatra, S.; Oztekin, A.; Neti, S. Thermophysical properties of Li-NO_3–$NaNO_3$–KNO_3 mixtures for use in concentrated solar power. *J. Sol. Energy Eng.* **2013**, *135*, 4024069. [CrossRef]
25. Peng, Q.; Ding, J.; Wei, X.; Jiang, G. Thermodynamic Investigation of the Eutectic Mixture of the Li-NO_3-$NaNO_3$-KNO_3-$Ca(NO_3)_2$ System. *Int. J. Thermophys.* **2017**, *38*, 142. [CrossRef]
26. Wang, T.; Mantha, D.; Reddy, R.G. Novel low melting point quaternary eutectic system for solar thermal energy storage. *Appl. Energy* **2013**, *102*, 1422–1429. [CrossRef]
27. Li, Y.; Xu, X.; Wang, X.; Li, P.; Hao, Q.; Xiao, B. Survey and evaluation of equations for thermophysical properties of binary/ternary eutectic salts from NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ for heat transfer and thermal storage fluids in CSP. *Sol. Energy* **2017**, *152*, 57–79. [CrossRef]
28. Vidal, J.C.; Klammer, N. Molten chloride technology pathway to meet the U.S. DOE sunshot initiative with Gen3 CSP. In *AIP Conference Proceedings*; AIP Publishing LLC: Melville, NY, USA, 2019; Volume 2126, p. 080006.
29. Wei, X.; Song, M.; Wang, W.; Ding, J.; Yang, J. Design and thermal properties of a novel ternary chloride eutectics for high-temperature solar energy storage. *Appl. Energy* **2015**, *156*, 306–310. [CrossRef]
30. Du, L.; Tian, H.; Wang, W.; Ding, J.; Wei, X.; Song, M. Thermal stability of the eutectic composition in NaCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$ ternary system used for thermal energy storage applications. *Energy Procedia* **2017**, *105*, 4185–4191. [CrossRef]
31. Du, L.; Ding, J.; Tian, H.; Wang, W.; Wei, X.; Song, M. Thermal properties and thermal stability of the ternary eutectic salt NaCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$ used in high-temperature thermal energy storage process. *Appl. Energy* **2017**, *204*, 1225–1230. [CrossRef]
32. Li, P.; Molina, E.; Wang, K.; Xu, X.; Dehghani, G.; Kohli, A.; Hao, Q.; Kassaee, M.H.; Jeter, S.M.; Teja, A.S. Thermal and Transport Properties of NaCl–KCl–$ZnCl_2$ Eutectic Salts for New Generation High-Temperature Heat-Transfer Fluids. *J. Sol. Energy Eng.* **2016**, *138*, 054501. [CrossRef]
33. 3Forsberg, C.W.; Peterson, P.F.; Zhao, H. High-Temperature Liquid-Fluoride-Salt Closed-Brayton-Cycle Solar Power Towers. *J. Sol. Energy Eng.* **2006**, *129*, 141–146. [CrossRef]
34. Serrano-López, R.; Fradera, J.; Cuesta-López, S. Molten salts database for energy applications. *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* **2013**, *73*, 87–102. [CrossRef]
35. Jerden, J. *Molten Salt Thermophysical Properties Database Development: 2019 Update*; 2019 Update (No. ANL/CFCT-19/6); Argonne National Laboratory (ANL): Argonne, IL, USA, 2019.
36. An, X.-H.; Cheng, J.-H.; Su, T.; Zhang, P. Determination of thermal physical properties of alkali fluoride/carbonate eutectic molten salt. In *AIP Conference Proceedings*; AIP Publishing LLC: Melville, NY, USA, 2017; Volume 1850, p. 070001.
37. Zavoico, A.B. *Design Basis Document SAND2001–2100*; Sandia National Laboratories: Albuquerque, NM, USA, 2001.
38. Boerema, N.; Morrison, G.; Taylor, R.; Rosengarten, G. Liquid sodium versus Hitec as a heat transfer fluid in solar thermal central receiver systems. *Sol. Energy* **2012**, *86*, 2293–2305. [CrossRef]
39. Siegel, N.P.; Bradshaw, R.W.; Cordaro, J.B.; Kruizenga, A.M. Thermophysical property measurement of nitrate salt heat transfer fluids. In Proceedings of the ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability, Washington, DC, USA, 7–10 August 2011.

40. Roget, F.; Favotto, C.; Rogez, J. Study of the KNO_3–$LiNO_3$ and KNO_3–$NaNO_3$–$LiNO_3$ eutectics as phase change materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant. *Sol. Energy* **2013**, *95*, 155–169. [CrossRef]
41. Jiang, Z.; Leng, G.; Ye, F.; Ge, Z.; Liu, C.; Wang, L.; Ding, Y. Form-stable $LiNO_3$–$NaNO_3$–KNO_3–Ca $(NO_3)_2$/calcium silicate composite phase change material (PCM) for mid-low temperature thermal energy storage. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *106*, 165–172. [CrossRef]
42. Cordaro, J.G.; Rubin, N.C.; Bradshaw, R.W. Multicomponent Molten Salt Mixtures Based on Nitrate/Nitrite Anions. *J. Sol. Energy Eng.* **2011**, *133*, 011014. [CrossRef]
43. Xu, X.; Wang, X.; Li, P.; Li, Y.; Hao, Q.; Xiao, B.; Elsentriecy, H.; Gervasio, D. Experimental Test of Properties of KCl–$MgCl_2$ Eutectic Molten Salt for Heat Transfer and Thermal Storage Fluid in Concentrated Solar Power Systems. *J. Sol. Energy Eng.* **2018**, *140*, 051011. [CrossRef]
44. Xu, X.; Dehghani, G.; Ning, J.; Li, P. Basic properties of eutectic chloride salts NaCl-KCl-$ZnCl_2$ and NaCl-KCl-$MgCl_2$ as HTFs and thermal storage media measured using simultaneous DSC-TGA. *Sol. Energy* **2018**, *162*, 431–441. [CrossRef]
45. Williams, D.F.; Toth, L.M.; Clarno, K.T. *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High Temperature Reactor (AHTR)*; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, USA, 2006; pp. 1–69.
46. Bradshaw, R.W.; Siegel, N.P. Molten nitrate salt development for thermal energy storage in parabolic trough solar power systems. In Proceedings of the ASME 2008 2nd International Conference on Energy Sustainability, Jacksonville, FL, USA, 10–14 August 2008; ASME International: New York, NY, USA, 2008; pp. 631–637.
47. Glatzmaier, G.N.; Siegel, N.P. *Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology Sandia Technical Report*; SAND2010-3826C; Sandia National Laboratories: Albuquerque, NM, USA, 2010.
48. Mehos, M.; Turchi, C.; Vidal, J.; Wagner, M.; Ma, Z.; Ho, C.; Kolb, W.; Andraka, C.; Kruizenga, A. *Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap*; (No. NREL/TP-5500-67464); National Renewable Energy Laboratory (NREL): Golden, CO, USA, 2017.
49. Walczak, M.; Pineda, F.; Fernández-Ángel, G.; Mata-Torres, C.; Escobar, R.A. Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *86*, 22–44. [CrossRef]
50. Zhang, X.; Tian, J.; Xu, K.; Gao, Y. Thermodynamic evaluation of phase equilibria in $NaNO_3$-KNO_3 system. *J. Phase Equilibria Diffus.* **2003**, *24*, 441–446. [CrossRef]
51. Sau, S.; Corsaro, N.; Crescenzi, T.; D'Ottavi, C.; Liberatore, R.; Licoccia, S.; Russo, V.; Tarquini, P.; Tizzoni, A. Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids. *Appl. Energy* **2016**, *168*, 96–109. [CrossRef]
52. Olivares, R.I. The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmos-pheres. *Sol. Energy* **2012**, *86*, 2576–2583. [CrossRef]
53. Freeman, E.S. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Potassium Nitrate and of the Reaction between Potassium Nitrite and Oxygen1a. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 838–842. [CrossRef]
54. Kruizenga, A.M.; Cordaro, J.G. *Preliminary Development of Thermal Stability Criterion for Alkali Nitrates*; Sandia Technical Report SAND2011-5837C; Sandia National Laboratories: Albuquerque, NM, USA, 2011.
55. Bauer, T.; Laing, D.; Tamme, R. Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material. *Int. J. Thermophys.* **2012**, *33*, 91–104. [CrossRef]
56. Vignarooban, K.; Xu, X.; Arvay, A.; Hsu, K.; Kannan, A. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems—A review. *Appl. Energy* **2015**, *146*, 383–396. [CrossRef]
57. Freeman, E.S. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and of the Reaction between Sodium Nitrite and Oxygen. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1487–1493. [CrossRef]
58. Fernández, A.; Ushak, S.; Galleguillos, H.R.; Pérez, F. Development of new molten salts with $LiNO_3$ and $Ca(NO_3)_2$ for energy storage in CSP plants. *Appl. Energy* **2014**, *119*, 131–140. [CrossRef]
59. Cordaro, J.G.; Rubin, N.C.; Sampson, M.D.; Bradshaw, R.W. Multi-component molten salt mixtures based on ni-trate/nitrite anions. In Proceedings of the 6th Electronic Proceedings SolarPaces, Perpignan, France, 21–24 September 2010.
60. Villada, C.; Bonk, A.; Bauer, T.; Bolívar, F. High-temperature stability of nitrate/nitrite molten salt mixtures under different atmospheres. *Appl. Energy* **2018**, *226*, 107–115. [CrossRef]
61. Wu, Y.-T.; Li, Y.; Ren, N.; Ma, C.-F. Improving the thermal properties of $NaNO_3$-KNO_3 for concentrating solar power by adding additives. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *160*, 263–268. [CrossRef]
62. Bonk, A.; Sau, S.; Uranga, N.; Hernaiz, M.; Bauer, T. Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *67*, 69–87. [CrossRef]
63. Bonk, A.; Braun, M.; Sötz, V.A.; Bauer, T. Solar Salt—Pushing an old material for energy storage to a new limit. *Appl. Energy* **2020**, *262*, 114535. [CrossRef]
64. Fernández, A.; Carbajo, R.; Crutchik, M.; Galleguillos, H.; Fuentealba, E. Modular Solar Storage System for Medium Scale Energy Demand Mining in the North of Chile. *Energy Procedia* **2015**, *69*, 638–643. [CrossRef]
65. Cáceres, G.; Montané, M.; Nasirov, S.; O'Ryan, R. Review of Thermal Materials for CSP Plants and LCOE Evaluation for Performance Improvement using Chilean Strategic Minerals: Lithium Salts and Copper Foams. *Sustainability* **2016**, *8*, 106. [CrossRef]
66. Olivares, R.I.; Edwards, W. $LiNO_3$–$NaNO_3$–KNO_3 salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres. *Thermochim. Acta* **2013**, *560*, 34–42. [CrossRef]

67. Zhang, P.; Uwaisg, J.; Jin, Y.; An, X. Evaluation of thermal physical properties of molten nitrate salts with low melting temperature. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *176*, 36–41. [CrossRef]
68. Gomez, J.C.; Calvet, N.; Starace, A.K.; Glatzmaier, G.C. $Ca(NO_3)_2$—$NaNO_3$—KNO_3 Molten Salt Mixtures for Direct Thermal Energy Storage Systems in Parabolic Trough Plants. *J. Sol. Energy Eng.* **2013**, *135*, 021016. [CrossRef]
69. Chen, M.; Shen, Y.; Zhu, S.; Li, P. Digital phase diagram and thermophysical properties of KNO_3-$NaNO_3$-$Ca(NO_3)_2$ ternary system for solar energy storage. *Vacuum* **2017**, *145*, 225–233. [CrossRef]
70. Williams, D.F. *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP/NHI Heat-Transfer Loop; No. ORNL/TM-2006/69*; Oak Ridge National Laboratory (ORNL): Oak Ridge, TN, USA, 2006.
71. Le Brun, C. Molten salts and nuclear energy production. *J. Nucl. Mater.* **2007**, *360*, 1–5. [CrossRef]
72. Mohan, G.; Venkataraman, M.B.; Coventry, J. Sensible energy storage options for concentrating solar power plants operating above 600 °C. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *107*, 319–337. [CrossRef]
73. Badenhorst, H.; Böhmer, T. Enthalpy of fusion prediction for the economic optimisation of salt based latent heat thermal energy stores. *J. Energy Storage* **2018**, *20*, 459–472. [CrossRef]
74. Li, C.J.; Li, P.; Wang, K.; Molina, E.E. Survey of properties of key single and mixture halide salts for potential ap-plication as high temperature heat transfer fluids for concentrated solar thermal power systems. *AIMS Energy* **2014**, *2*, 133–157. [CrossRef]
75. Sohal, M.S.; Ebner, M.A.; Sabharwall, P.; Sharpe, P. *Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Ther-Mochemical Properties*; No. INL/EXT-10-18297; Idaho National Laboratory: Idaho Falls, ID, USA, 2010.
76. Wei, X.; Song, M.; Ding, J.; Yang, J. Quaternary chloride eutectic mixture for thermal energy storage at high tem-perature. *Energy Procedia* **2015**, *75*, 417–422. [CrossRef]
77. Robelin, C.; Chartrand, P. Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+ KCl+ $MgCl_2$+ $CaCl_2$+ $ZnCl_2$) system. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 377–391. [CrossRef]
78. Li, Y.S.; Spiegel, M. Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by $ZnCl_2$-KCl melt at 400–450 °C. *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 2009–2023. [CrossRef]
79. Liu, B.; Wei, X.; Wang, W.; Lu, J.; Ding, J. Corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$ eutectic salt for concentrating solar power. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *170*, 77–86. [CrossRef]
80. Wang, J.W.; Zhang, C.Z.; Li, Z.H.; Zhou, H.X.; He, J.X.; Yu, J.C. Corrosion behavior of nickel-based superalloys in thermal storage medium of molten eutectic NaCl-$MgCl_2$ in atmosphere. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *164*, 146–155. [CrossRef]
81. Wang, J.W.; Zhou, H.X.; Zhang, C.Z.; Liu, W.N.; Zhao, B.Y. Influence of MgCl2 content on corrosion behavior of GH1140 in molten NaCl- $MgCl_2$ as thermal storage medium. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *179*, 194–201. [CrossRef]
82. Ding, W.; Bonk, A.; Bauer, T. Corrosion behavior of metallic alloys in molten chloride salts for thermal energy storage in concentrated solar power plants: A review. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2018**, *12*, 564–576. [CrossRef]
83. Dicks, A.L. Molten carbonate fuel cells. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8*, 379–383. [CrossRef]
84. Lageraaen, P.; Patel, B.; Kalb, P.; Adams, J. *Treatability Studies for Polyethylene Encapsulation of INEL Low-Level Mixed Wastes. Treatability Studies for Polyethylene Encapsulation of INEL Low-Level Mixed Wastes*; Final Report (No. BNL-62620); Brookhaven National Laboratory: Upton, NY, USA, 1995.
85. Ambrosek, J.; Anderson, M.; Sridharan, K.; Allen, T. Current Status of Knowledge of the Fluoride Salt (FLiNaK) Heat Transfer. *Nucl. Technol.* **2009**, *165*, 166–173. [CrossRef]
86. Olivares, R.I.; Chen, C.; Wright, S. The Thermal Stability of Molten Lithium–Sodium–Potassium Carbonate and the Influence of Additives on the Melting Point. *J. Sol. Energy Eng.* **2012**, *134*, 041002. [CrossRef]
87. Chen, C.; Tran, T.; Olivares, R.; Wright, S.; Sun, S. Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Melting Point and Thermal Stability of Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3 Based Salts. *J. Sol. Energy Eng.* **2014**, *136*, 031017. [CrossRef]
88. Wu, Y.-T.; Ren, N.; Wang, T.; Ma, C.-F. Experimental study on optimized composition of mixed carbonate salt for sensible heat storage in solar thermal power plant. *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1957–1966. [CrossRef]
89. Li, X.; Wu, S.; Wang, Y.; Xie, L. Experimental investigation and thermodynamic modeling of an innovative molten salt for thermal energy storage (TES). *Appl. Energy* **2018**, *212*, 516–526. [CrossRef]
90. Guo, S.; Zhang, J.; Wu, W.; Zhou, W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Prog. Mater. Sci.* **2018**, *97*, 448–487. [CrossRef]
91. Frangini, S. Corrosion of metallic stack components in molten carbonates: Critical issues and recent findings. *J. Power Sources* **2008**, *182*, 462–468. [CrossRef]
92. Kim, S.W.; Uematsu, K.; Toda, K.; Sato, M. Viscosity analysis of alkali metal carbonate molten salts at high tem-perature. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2015**, *123*, 355–358. [CrossRef]
93. Keblinski, P.; Eastman, J.A.; Cahill, D.G. Nanofluids for thermal transport. *Mater. Today* **2005**, *8*, 36–44. [CrossRef]
94. Shin, D.; Banerjee, D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2011**, *54*, 1064–1070. [CrossRef]
95. Arthur, O.; Karim, M. An investigation into the thermophysical and rheological properties of nanofluids for solar thermal applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *55*, 739–755. [CrossRef]
96. Awad, A.; Navarro, H.; Ding, Y.; Wen, D. Thermal-physical properties of nanoparticle-seeded nitrate molten salts. *Renew. Energy* **2018**, *120*, 275–288. [CrossRef]

97. Wang, X.; Xu, X.; Choi, S.U.S. Thermal Conductivity of Nanoparticle—Fluid Mixture. *J. Thermophys. Heat Transf.* **1999**, *13*, 474–480. [CrossRef]
98. Murshed, S.; Leong, K.; Yang, C. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. *Int. J. Therm. Sci.* **2008**, *47*, 560–568. [CrossRef]
99. Thoms, M.W. Adsorption at the Nanoparticle Interface for Increased Thermal Capacity in Solar Thermal Systems. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, 2012.
100. Shin, D.; Banerjee, D. Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid. *J. Heat Transf.* **2010**, *133*, 024501. [CrossRef]
101. Lu, M.-C.; Huang, C.-H. Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 292. [CrossRef]
102. Das, S.K.; Putra, N.; Thiesen, P.; Roetzel, W. Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids. *J. Heat Transf.* **2003**, *125*, 567–574. [CrossRef]
103. Zhang, X.; Gu, H.; Fujii, M. Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2007**, *31*, 593–599. [CrossRef]
104. Ding, Y.; Chen, H.; Wang, L.; Yang, C.-Y.; He, Y.; Yang, W.; Lee, W.P.; Zhang, L.; Huo, R. Heat Transfer Intensification Using Nanofluids. *KONA Powder Part. J.* **2007**, *25*, 23–38. [CrossRef]
105. Muñoz-Sánchez, B.; Nieto-Maestre, J.; Iparraguirre-Torres, I.; García-Romero, A.; Sala-Lizarraga, J.M. Molten salt-based nanofluids as efficient heat transfer and storage materials at high temperatures. An overview of the literature. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 3924–3945. [CrossRef]
106. Chieruzzi, M.; Cerritelli, G.F.; Miliozzi, A.; Kenny, J.M. Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 448. [CrossRef] [PubMed]
107. Schuller, M.; Shao, Q.; Lalk, T. Experimental investigation of the specific heat of a nitrate–alumina nanofluid for solar thermal energy storage systems. *Int. J. Therm. Sci.* **2015**, *91*, 142–145. [CrossRef]
108. Andreu-Cabedo, P.; Mondragon, R.; Hernandez, L.; Martinez-Cuenca, R.; Cabedo, L.; Julia, J.E. Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO_2 nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 582. [CrossRef]
109. Zhang, Y.; Li, J.; Gao, L.; Wang, M. Nitrate based nanocomposite thermal storage materials: Understanding the enhancement of thermophysical properties in thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *216*, 110727. [CrossRef]
110. Devaradjane, R.; Shin, D. Nanoparticle Dispersions on Ternary Nitrate Salts for Heat Transfer Fluid Applications in Solar Thermal Power. *J. Heat Transf.* **2016**, *138*, 051901. [CrossRef]
111. Seo, J.; Shin, D. Enhancement of specific heat of ternary nitrate ($LiNO_3$-$NaNO_3$-KNO_3) salt by doping with SiO_2 nanoparticles for solar thermal energy storage. *Micro Nano Lett.* **2014**, *9*, 817–820. [CrossRef]
112. Changla, S. Experimental Study of Quaternary Nitrate/Nitrite Molten Salt as Advanced Heat Transfer Fluid and Energy Storage Material in Concentrated Solar Power Plant. Ph.D. Thesis, The University of Texas, Arlington, TX, USA, 2015.
113. Shin, D.; Banerjee, D. *Enhanced Specific Heat Capacity of Molten Salt-Metal Oxide Nanofluid as Heat Transfer Fluid for Solar Thermal Applications*; (No. 2010-01-1734); SAE Technical Paper; SAE: Warrendale, PA, USA, 2010.
114. Dowling, A.W.; Zheng, T.; Zavala, V.M. Economic assessment of concentrated solar power technologies: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 1019–1032. [CrossRef]
115. Mohan, G.; Venkataraman, M.; Gomez-Vidal, J.; Coventry, J. Thermo-economic analysis of high-temperature sensible thermal storage with different ternary eutectic alkali and alkaline earth metal chlorides. *Sol. Energy* **2018**, *176*, 350–357. [CrossRef]
116. Tiznobaik, H.; Shin, D. Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2013**, *57*, 542–548. [CrossRef]
117. Parrado, C.; Marzo, A.; Fuentealba, E.; Fernández, A. 2050 LCOE improvement using new molten salts for thermal energy storage in CSP plants. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 505–514. [CrossRef]
118. Shankar, S. Thermal Cycling Effect on the Nanoparticle Distribution and Specific Heat of a Carbonate Eutectic with Alumina Nanoparticles. Ph.D. Thesis, Texas A&M University, College Station, TX, USA, 2011.
119. Romaní, J.; Gasia, J.; Solé, A.; Takasu, H.; Kato, Y.; Cabeza, L.F. Evaluation of energy density as performance indicator for thermal energy storage at material and system levels. *Appl. Energy* **2019**, *235*, 954–962. [CrossRef]
120. Jo, B.; Banerjee, D. Viscosity measurements of multi-walled carbon nanotubes-based high temperature nanofluids. *Mater. Lett.* **2014**, *122*, 212–215. [CrossRef]
121. Shin, D.; Jo, B.; Kwak, H.-E.; Banerjee, D. Investigation of High Temperature Nanofluids for Solar Thermal Power Conversion and Storage Applications. In Proceedings of the 2010 14th International Heat Transfer Conference, Washington, DC, USA, 8–13 August 2010; pp. 583–591.
122. Turchi, C.S.; Vidal, J.; Bauer, M. Molten salt power towers operating at 600–650 °C: Salt selection and cost benefits. *Sol. Energy* **2018**, *164*, 38–46. [CrossRef]
123. Yumashev, A.; Ślusarczyk, B.; Kondrashev, S.; Mikhaylov, A. Global Indicators of Sustainable Development: Evaluation of the Influence of the Human Development Index on Consumption and Quality of Energy. *Energies* **2020**, *13*, 2768. [CrossRef]
124. Hrifech, S.; Agalit, H.; Bennouna, E.G.; Mimet, A. Selection methodology of potential sensible thermal energy storage materials for medium temperature applications. In *MATEC Web of Conferences*; EDP Sciences: Les Ulis, France, 2020; Volume 307, p. 01026.
125. Madaeni, S.H.; Sioshansi, R.; Denholm, P. How thermal energy storage enhances the economic viability of concen-trating solar power. *Proc. IEEE* **2011**, *100*, 335–347. [CrossRef]

126. Wagner, S.J.; Rubin, E.S. Economic implications of thermal energy storage for concentrated solar thermal power. *Renew. Energy* **2014**, *61*, 81–95. [CrossRef]
127. González-Roubaud, E.; Pérez-Osorio, D.; Prieto, C. Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *80*, 133–148. [CrossRef]
128. Ding, W.; Bonk, A.; Bauer, T. Molten chloride salts for next generation CSP plants: Selection of promising chloride salts & study on corrosion of alloys in molten chloride salts. In *AIP Conference Proceedings*; AIP Publishing LLC: Melville, NY, USA, 2019; Volume 2126, p. 200014.
129. Williams, D.F.; Clarno, K.T. Evaluation of Salt Coolants for Reactor Applications. *Nucl. Technol.* **2008**, *163*, 330–343. [CrossRef]

Diseño de sales fundidas para almacenamiento térmico de energía a alta temperatura en centrales termosolares a partir del cálculo termodinámico del diagrama KCl-NaCl-$SrCl_2$.

Sara Serena[1]*, Adrián Caraballo[2], María Antonia Sainz[1], Ángel Caballero[1]

[1] *Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Campus Cantoblanco. 28049 Madrid.* [2] *E.T.S. I. Industriales. Univ. Politécnica de Madrid. 28006 Madrid*

(*) E-mail: serena@icv.csic.es

INTRODUCCIÓN:

Una de las fuentes de energía renovable más atractivas en la actualidad es la energía termosolar que puede ser acoplada a sistemas de almacenamiento térmico de energía, para coordinar la intermitencia del suministro con la demanda energética. Para mejorar su eficiencia son necesarios materiales de almacenamiento térmico de energía de calor sensible, fundamentalmente sales, estables a la temperatura de trabajo, con alta densidad energética, baja viscosidad y que presenten un buen coeficiente de transferencia de calor entre el material y el fluido caloportador.

Actualmente las sales de nitratos de sodio y potasio son la más utilizadas como material de almacenamiento térmico por calor sensible. No obstante, sus temperaturas de cristalización y descomposición limitan el rango de funcionamiento entre 250º y 560ºC. Las sales basadas en cloruros de sodio y potasio, por su gran abundancia y bajo coste, son una alternativa de gran interés.

En el presente trabajo se propone la adición de $SrCl_2$ a sales de KCl y NaCl con el fin de conseguir un mayor y más amplio rango de temperaturas de trabajo e incrementar la densidad energética de la sal. Para analizar el efecto del SrCl2, es fundamental establecer el diagrama de equilibrio de fases KCl-NaCl-SrCl2.

OBJETIVOS:

- Establecer el diagrama de equilibrio de fases KCl-NaCl-$SrCl_2$ mediante estudio experimental y termodinámico y desarrollar una base de datos termodinámicos del sistema, mediante el método CALPHAD. (CALculation of PHAse Diagrams).
- Aplicar la base de datos desarrollada para simular las propiedades y condiciones de trabajo de sales ternarias de cloruros fundidas.
- Aplicar la base de datos termodinámicos al análisis de los fenómenos de corrosión que tienen lugar en los contenedores de las sales fundidas de cloruros en las centrales termosolares.

Esquema del Método CALPHAD - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry

Recopilación de la información del sistema. Adición de nuevos datos experimentales → Descripción de la energía libre de Gibbs de las fases (G) de acuerdo a modelos termodinámicos → Construir una base de datos termodinámicos consistente y fiable. G (composición, Temperatura). → Evaluación del diagrama de equilibrio y propiedades termodinámicas del sistema a partir de la base datos de desarrollada

INFORMACIÓN DEL SISTEMA. DATOS EXPERIMENTALES

Resultados de la revisión bibliográfica

- Fases de el sistema. Discrepancias sobre su estabilidad
- Escasa información experimental sobre el sistema ternario.
- Discrepancias sobre la naturaleza, composición y temperatura de los puntos invariantes del diagrama de fases.

Son necesarios nuevos datos experimentales. Nuevas composiciones formuladas (Tabla I) y resultados del estudio experimental

Tabla I. Composiciones formuladas

Composición	KCl (%mol)	NaCl (%mol)	$SrCl_2$ (%mol)
NaKSr-22	51.08	26.57	22.35
NaKSr-29	43.63	26.48	29.89
NaKSr-46	17.18	36.70	46.12

Materiales
NaCl ≥ 99.9 % (Sigma Aldrich)
KCl ≥ 99.9 % (Merck KGaA)
$SrCl_2 \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich)

Procesamiento
Homogeneización por fusión (crisol de Pt)
Tratamientos: 350, 500, 600 °C x 72h.
Almacenamiento en condiciones de vación

Caracterización
Difracción de rayos-X (DRX)
Análisis Térmico Diferencial-Termogravimétrico (ATD-TG)
Microscopía Óptica

Las muestras son extremadamente higroscópicas llegando a licuarse en condiciones ambiente.

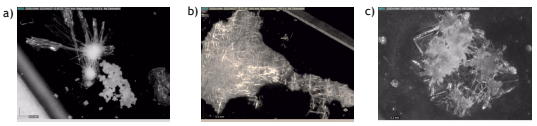


Figura 1. Micrografías típicas de las muestras tras 8h en condiciones ambiente. a) Crecimiento de cristales aciculares de $SrCl_2 \cdot xH_2O$ sobre la superficie del polvo. b) Precipitación y crecimiento de cristales aciculares de $SrCl_2 \cdot xH_2O$. c) Cristales aciculares de $SrCl_2 \cdot xH_2O$ sobre cristal cúbico de $(Na_xK_{1-x}Cl)$ss.

Composición NaKSr-22

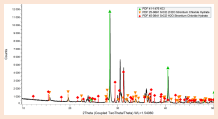


Figura 2. DRX NaKSrCl-22

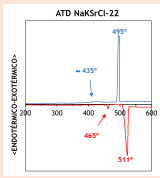


Figura 3. ATD NaKSrCl-22

❖ **FASES CRISTALINAS:** $Na_xK_{1-x}Cl$ y $SrCl_2 \cdot x(H2O)$

❖ **EVENTOS TÉRMICOS:**
Calentamiento:
- 465°C: NaCl+KCl → $Na_xK_{1-x}Cl$
- 495°C: $Na_xK_{1-x}Cl$ → Liq.

Enfriamiento:
- 495°C: Liq → $Na_xK_{1-x}Cl$
- 435°C: $Na_xK_{1-x}Cl$ → NaCl+KCl

Composición NaKSr-29

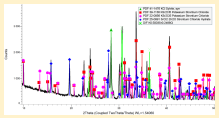


Figura 4. DRX NaKSrCl-29

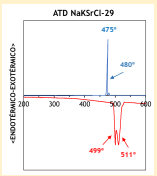


Figura 5. ATD NaKSrCl-29

❖ **FASES CRISTALINAS:** $Na_xK_{1-x}Cl$, K_2SrCl_4 +KSr_2Cl_5 y $SrCl_2 \cdot x(H_2O)$

❖ **EVENTOS TÉRMICOS:**
Calentamiento solapamiento:
- 499°C: $Na_xK_{1-x}Cl$ + K_2SrCl_4 +KSr_2Cl_5 → Liq + KSr_2Cl_5
- 511°C: Liq +KSr_2Cl_5 → Liq

Enfriamiento:
- 480°C: Liq → Liq + KSr_2Cl_5
- 475°C: Liq + KSr_2Cl_5 → $Na_xK_{1-x}Cl$ + K_2SrCl_4 +KSr_2Cl_5

Composición NaKSr-46

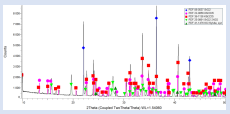


Figura 6. DRX NaKSrCl-46

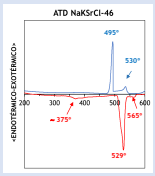


Figura 7. ATD NaKSrCl-46

❖ **FASES CRISTALINAS:** $SrCl_2 \cdot x(H_2O)$, $SrCl_2$ y KSr_2Cl_5

❖ **EVENTOS TÉRMICOS:**
Calentamiento:
- 375°C: NaCl+KCl → $Na_xK_{1-x}Cl$
- 529°C: KSr_2Cl_5+ $Na_xK_{1-x}Cl$ → Liq+ $SrCl_2$
- 565°C: Liq+ $SrCl_2$ → Liq

Enfriamiento:
- 530°C: Liq → Liq+ $SrCl_2$
- 495°C: Liq+ $SrCl_2$ →$Na_xK_{1-x}Cl$ + KSr_2Cl_5+ $SrCl_2$

DESARROLLO DE BASE DE DATOS TERMODINÁMICA

Tabla II. Descripción de las fases del sistema KCl-NaCl-$SrCl_2$

Fases del sistema	Estructura	Modelo termodinámico
Líquido	-	2 sub-redes para líquidos iónicos $(Na^+, K^+, Sr^{2+})_P$ $(Cl^-)_Q$
Solución sólida $Na_xK_{1-x}Cl$	Halita (Cúbica Fm-3m)	2 sub redes (Na^+, K^+) (Cl$^-$)
$SrCl_2$	α-$SrCl_2$ (Cúbica Fm-3m) β-$SrCl_2$ (Ortorrómbica, Pnma)	Compuesto estequiométrico
K_2SrCl_4	¿R3cH?	Compuesto estequiométrico
KSr_2Cl_5	α-KSr_2Cl_5 (Monoclínica, P21/c) β- KSr_2Cl_5 (Ortorrómbica, ¿?)	Compuesto estequiométrico

OBJETIVO: REPRODUCIR LA MAYOR CANTIDAD DE DATOS EXPERIMENTALES CON EL MENOR ERROR

$$\Delta G^{Fase}(x_i, T)$$

$$Fase = \left\{ \begin{matrix} Liquido, \propto \text{-}SrCl_2, \beta - SrCl_2, Na_xK_{1-x}, K_2SrCl_4, \\ \propto -KSr_2Cl_5, \beta - KSr_2Cl_5 \end{matrix} \right\}$$

$$x_i = \{NaCl, KCl, SrCl_2\}$$

1º: EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA KCl-NaCl-$SrCl_2$

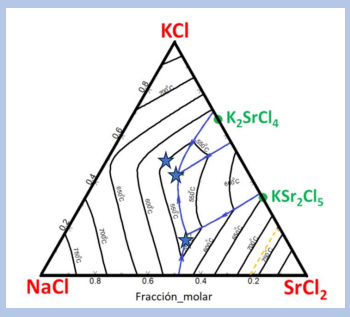


Figura 8. Superficie de líquidus calculada para el sistema KCl-NaCl-$SrCl_2$.

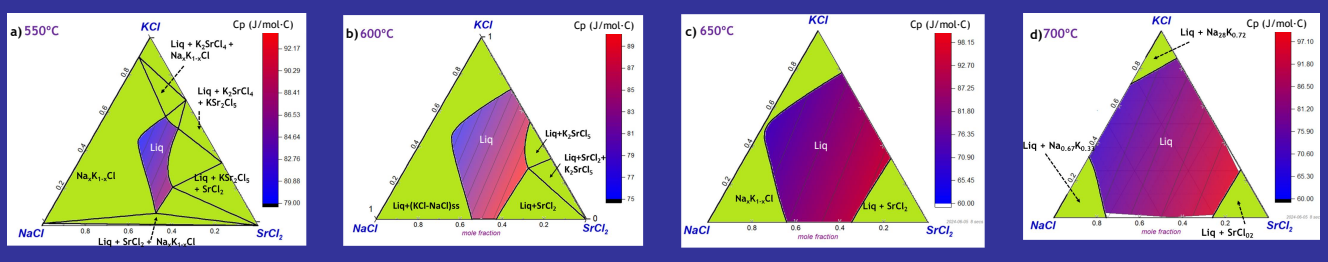
2º: APLICACIÓN DEL CÁLCULO TERMODINÁMICO: EFECTO DEL $SrCl_2$ SOBRE LA MÍNIMA TEMPERATURA DE FUSIÓN DE LA SAL

Tabla III. Puntos invariantes calculados del sistema KCl-NaCl-$SrCl_2$

Sistema	Punto Invariante	T (ºC)	KCl (%mol)	NaCl (%mol)	$SrCl_2$ (%mol)
NaCl-KCl	Azeótropo: Liq →$Na_xK_{1-x}Cl$	668	48.9	51.1	-
	Inmiscibilidad: $Na_xK_{1-x}Cl$→ NaCl + KCl	503	32.0	68.0	-
NaCl-$SrCl_2$	Eutéctico: Liq → NaCl + $SrCl_2$	570	-	48.2	51.8
KCl-$SrCl_2$	Eutéctico: Liq → KCl + K_2SrCl_4	581	69.6	-	30.4
	Peritéctico: KSr_2Cl_5→ Liq + $SrCl_2$	636	34.4	-	65.6
	Eutéctico: Liq → K_2SrCl_4 + KSr_2Cl_5	585	55.9	-	44.1
KCl-NaCl-$SrCl_2$	Eutéctico: Liq → KSr_2Cl_5+ K_2SrCl_4 + $Na_xK_{1-x}Cl$	508	36.2	30.02	33.6
	Peritéctico: KSr_2Cl_5→ Liq + $SrCl_2$ + $Na_xK_{1-x}Cl$	521	21.7	32.9	45.4
	Mínimo	500	40.4	31.1	28.5

La adición de $SrCl_2$ a la sal de KCl y NaCl, reduce en 160ºC la temperatura de primera formación de líquido, disminuyendo la temperatura de cristalización de la sal fundida → Mejora la estabilidad térmica de la sal.

3º: APLICACIÓN DEL CÁLCULO TERMODINÁMICO: EFECTO DEL $SrCl_2$ SOBRE CAPACIDAD CALORÍFICA DE LA SAL



➢ Figura 9. Capacidad calorífica de la sal fundida (Cp (J/mol·K) calculada a distintas temperaturas en función de su composición. a) 550ºC, b) 600ºC, c) 650ºC y d) 700ºC → La adición de SrCl2 a la sal binaria aumenta la capacidad calorífica de la sal fundida.

TRABAJO FUTURO:

Aplicar la base de datos desarrollada como base para simular y analizar el comportamiento de las sales ternarias en condiciones anhidras y a baja presión parcial de agua. Estos cálculos son clave para analizar los fenómenos de corrosión que tienen lugar en los contenedores de sales fundidas que habitualmente están constituidos por aceros aleados, aleaciones base níquel o, de acuerdo a las últimas investigaciones, con revestimientos de materiales refractarios silicoaluminosos de elevadas prestaciones.

Se observa una fuerte reacción de los cloruros fundidos con un acero inoxidable convencional.

