


Original

| | | |
|---|---------------------------------|-----------------|
|  | Technische Mitteilung | TM-HL-233 |
| Abteilung: HL | Bearbeiter: Prof. M. Taube /skh | Visum: J. Peter |
| Betrifft: Salzschmelzespeicher anstatt Hydropumpenspeicher für die Speicherung der elektrischen Energie. | | Datum: 7.8.74 |
| | | 21 Seiten |
| | | Zeichnungen |

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Allgemeine Bemerkungen | 2 |
| 2. Ausgangsdaten | 4 |
| 3. Fest/flüssiger Speicher | 5 |
| 4. Wärmeaustauscher und Kristallbildung | 9 |
| 5. Korrosionsprobleme | 11 |
| 6. Wärmeaustauscher; naive Rechnung | 13 |
| 7. Der Dampfkreislauf | 15 |
| 8. Die Pumpspeicherwerke und andere Speicher | 17 |
| 9. Anwendungsgebiet | 18 |
| 10. Resumé | 19 |
| 11. Literatur | 20 |

| Verteiler | Abteilung | Name | Expl. | Abteilung | Name | Expl. |
|-----------|-----------|--------------------|-------|-----------|------------|-------|
| | GL | Prof. H. Gränicher | 1 | DO | Bibliothek | 3 |
| | | Dr. P. Tempus | 1 | | Reserve | 15 |
| | | Dr. W. Seifritz | 1 | | | |
| | | Dr. W. Zünti | 1 | | | |
| | HL | Dr. J. Peter | 1 | | | |
| | IN | P. Moser | 1 | | | |
| | | Dr. G. Markoczy | 1 | | | |
| | ME | Dr. K.H. Buob | 1 | | | |
| | ST | Dr. G. Sarlos | 1 | | | |
| | | J.C. Mayor | 1 | | | |
| | | Mr. Pinto | 1 | | | |

1. Allgemeine Bemerkungen

Ich gehe von folgenden Standpunkten aus:

- a) Nicht nur die Erzeugung und der Verbrauch sondern auch die Speicherung der Energie (als Resultat der Diskrepanz zwischen konstanter Leistung des Produzenten und variabler Leistung des Verbrauches) ist von grosser thermodynamischer, oekologischer wie auch technoökonomischer Wichtigkeit.
- b) Die grössten Leistungsdifferenzen in der Erzeugung und im Verbrauch der elektrischen Energie befanden sich zwischen Nacht und Tag und waren im Sommer speziell ausgeprägt (im Winter wird man in Zukunft die elektrische Raumheizung erweitern).
- c) Es wird immer teurer und schwieriger werden den "klassischen" Nacht/Tag-Speicher der elektrischen Energie, d.h. das Pumpspeicherwerk zu bauen. (1,2,3)
- d) Für eine langfristige Speicherung, z.B. Sommer/Winter, ist die Speicherung in Form von chemischen Brennstoffen wie z.B. Wasserstoff (oder flüssiger Ammoniak) am besten geeignet. Man soll aber den relativ kleinen Wirkungsgrad, der mit einem langen Umwandlungsweg verbunden ist, nicht übersehen. (Fig. 1)
- e) Die Speicherung der elektrischen Energie kann man auch mit der Speicherung des Hochtemperatur-Wasserdampfes realisieren, was speziell in den nächsten 20 Jahren (in der Schweiz) für Leichtwasser-Reaktoren von praktischer Bedeutung sein kann.
- f) Die Speicherung des Hochtemperatur-Hochdruckdampfes ist möglich mit Hilfe der chemischen Energie in einem isothermischen Fest/Flüssigkeitsspeicher, in welchem die Enthalpie des Salzschmelzers die Rolle der Niederdruck-Hochtemperaturspeicherung spielt.

2. Ausgangsdaten

Kernkraftwerk mit Leichtwasserreaktor

Elektrische Leistung: 1000 MW(e1)

Dampf: Eintritt in Hochdruck-Turbine
280°C, ~ 70 bar

Wirkungsgrad, netto: $\eta = 33 \%$

Speicherbedarf:

a) in elektrischer Energie:

Ueberschuss: 200 MW(e1) x 10 Std = 2000 MW hr(e1)

in thermischer Energie (Wirkungsgrad = 0,33)

$$2000 \text{ MW hr(e1)} / 0,33 \cong 6000 \text{ MW hr(th)}$$

b) Energieentnahme (Energieverluste sehr klein)

in thermischer Energie $\cong 6000 \text{ MW hr(th)}$

Wirkungsgrad = 0,27

in elektrischer Energie: $6000 \times 0,27 = 1620 \text{ MW hr(e1)}$

Bei Entnahme in etwa 5,5 Std. entspricht dies einer Leistung von ~ 300 MW(e1).

3. Fest/flüssiger Speicher

3.1 Physiko-chemische Daten

Hier postuliert man einen isothermischen Speicher der unter normalem Druck arbeitet. Die konstante Temperatur ist wie folgt postuliert:

| | |
|--|-------------------------|
| Eintrittstemperatur (in Speisungsperiode) | 280 °C (Dampf: ~70 bar) |
| Speicher-Temperatur | 260 °C |
| Austritts-Temperatur (in Entnahmeperiode) | 240 °C (Dampf) |

Als arbeitendes Medium ist hier Natronlauge postuliert, NaOH als Eutektik mit anderen Substanzen (als Beispiel: KNO_2 oder CaO). Diese Eutektik hat folgende Eigenschaften, die hier im Sinne der Natronlauge angenommen wurden:

| | |
|---------------------------|---|
| Temperatur der Schmelze | $T = 260 \text{ °C}$ |
| Eutektik; Zusammensetzung | NaOH 80 % mol% MeX 20 % mol% |
| Siedetemperatur | $>1300 \text{ °C}$ |
| Enthalpie des Schmelzens | $160 \text{ J/g} + 160 \text{ J/g} = 320 \text{ J/g}$ |

Für detaillierte physiko-chemische Daten von geschmolzener Natronlauge siehe 4,5,6,10.

3.2 Grösse des Tanks

Thermische Energie zum Speicher: $3.16 \cdot 10^{13}$ J = 6000 MW hr(th)

Enthalpie des Schmelzens: 320 J/g

Menge des Wärmeträgers:

$$\frac{2.16 \cdot 10^{13} \text{ J}}{3.0 \cdot 10^2 \text{ J/g}} = 72'000 \text{ Tonnen}$$

Volumen des Wärmeträgers:

$$\frac{72'000 \text{ Tonnen}}{1.8 \text{ Tonne/m}^3} \cong 40'000 \text{ m}^3$$

Effektivität des Volumens ausnutzbar für feste Stoffe: 90 %

Volumen, total = $45'000 \text{ m}^3$ (H = D = 36 m)

Masse, total = 80'000 Tonnen

Kosten des Wärmeträgers (sehr grob geschätzt!)

$$80'000 \cdot 500 \text{ sFr./Tonne} = 40 \text{ Mega Fr.}$$

Kosten des Tanks (grob geschätzt) = 30 Mega Fr.

Geometrie des Tanks: Höhe 36 m

Durchmesser 36 m

Oberfläche des Tanks: 6200 m^2

Wärmeverluste (trotz Isolation mit Glaswolle): $\lambda = 0.05 \text{ W/mK}$
 $d = 0.5 \text{ m}$

$$\dot{V} = \frac{0.05 \text{ W/mK}}{0.5 \text{ m}} \cdot 6200 \text{ m}^2 \cdot (220^\circ - 0^\circ\text{C}) = 136 \text{ kW}$$

$$V = 136 \text{ kW} \cdot 10 \text{ Std.} \cdot 3,6 \cdot 10^3 \text{ s} = 5000 \cdot 10^6 \text{ J} = 5 \cdot 10^9 \text{ J}$$

$$V(\%) = \frac{5.0 \cdot 10^9 \text{ J}}{2.16 \cdot 10^{13}} = 2.3 \cdot 10^{-4} \quad \text{sehr klein}$$

Bemerkung:

Speicherkapazität der Salzschnmelze:

$$320 \text{ J/g} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$$

$$1 \text{ kW hr} = 10^3 \cdot 3,6 \cdot 10^3 \text{ J} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ kW hr(th)}$$

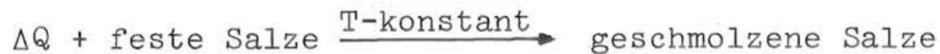
$$\text{Salz} = \frac{0.32 \cdot 10^6}{3.6 \cdot 10^6} \approx 0,09 \text{ kW hr(th)/kg} = 0,03 \text{ kW hr(el)}$$

Bleiakkumulator = 0,03 kW hr(el)/kg

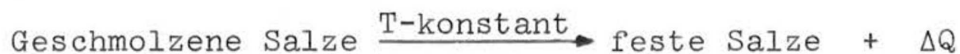
4. Wärmeaustauscher und Kristallbildung

Das wichtigste Problem dieser Art der Speicherung liegt in folgendem Mechanismus:

- 1) Speisung der Wärme: $\Delta Q = \text{Schmelze-Enthalpie}$



- 2) Entnahme der Wärme:



Im zweiten Schritt, d.h. bei Wärmeentnahme, entsteht neben der flüssigen auch eine bestimmte Menge der festen Phase.

Es gibt hier zwei Möglichkeiten:

- 1) Die Erstarrung der Schmelze entwickelt sich auf der kälteren Oberfläche im Wärmeaustauscher. Somit verschlechtert sich der Wärmefluss wesentlich, was zu einer Vergrößerung der Wärmeaustausch-Oberfläche führt.
- 2) Die Erstarrung der Schmelze beginnt dort, wo die Keimbildung am grössten ist, d.h. in der Turbulenz der fliessenden Flüssigkeit die relativ entfernt von der Wärmeaustausch-Oberfläche durch eine laminare Flüssigkeitsschicht geschützt ist.

Das Ganze ist in erster Linie durch die Unterkühlung und das Erreichen der nötigen thermodynamischen Potentialdifferenz kontrolliert, was zur Entstehung des Keimes und zur Erreichung des kritischen Radius und dann endlich zur Bildung der neuen, festen Phase führt. In dieser Betrachtung nehme ich den Phasenwechsel durch heterogene (Fremdkerne) Keimbildung nicht in Kauf. Man muss hier nicht zugeben, dass der Prozess der Kristallisation ein vielfach kompliziertes aber relativ gut untersuchtes Phänomen ist. Leider ist die Steuerung dieses Prozesses keine einfache Aufgabe (7,8).

Als mögliche Lösung des Problems der Steuerung der Kristallbildung in gekühlten Schmelzen darf man die Ultraschall-Vibrationen erwähnen, welche der Inkrustation auf der Austausch-Oberfläche vorbeugen ⁽⁶⁾. Der wahrscheinliche Mechanismus liegt in zwei Ebenen: die Förderung der Keimbildung in der Turbulenz der Flüssigkeit durch Kavitationen und die Befreiung der Oberfläche von "neugeborenen" Keimkristallen.

Zweifelsohne ist dieses Phänomen kritisch, und bevor man an der Realisierbarkeit dieses Speichers weiter arbeiten kann, muss man eine tiefere Studie wenn nicht ein Experiment über die Keimbildung in der unterkühlten Flüssigkeit durchführen.

Eine andere nicht leichte aber doch lösbare Aufgabe ist das Erzeugen einer mehr oder weniger stabilen Suspension der Kristalle in der Schmelze, aber so, dass der Anteil der festen Phase weit über $3/4$ der ganzen Masse erreicht. Nur so ist eine durchschnittliche Wärmekapazität zu garantieren. Zuletzt ist das Pumpen dieses Breis durch den Wärmeaustauscher in der Etappe der Wärmespeicherung von grosser Wichtigkeit um die Schmelzung der Kristalle zu realisieren und für den Erfolg des Unternehmens ⁽⁷⁾.

Fazit: Eine Reihe von Problemen über Festkörper-Schmelze ist zu klären und zu lösen bevor diese Speichersidee realisierbar wird.

5. Korrosionsprobleme

NaOH ist ein sehr gut bekannter Stoff, welcher jährlich in Millionen Tonnen produziert wird.

Das beste Konstruktionsmaterial in geschmolzenem Zustand im Temperaturbereich von etwa 300 °C ist Stahl bedeckt mit metallischem Nickel. Die Korrosion des Nickels ist noch kleiner wenn die Atmosphäre über dem geschmolzenen NaOH reduktiven Charakter hat, z.B. als eine Mischung N_2-H_2 (90%) ^(4,5).

Die elektrochemischen Schutzmethoden sind auch hier brauchbar ⁽¹¹⁾.

Ein ungünstiger Faktor wäre der Eintritt von Wasser in die Natronlauge (umgekehrte Richtung ist unmöglich, weil die Druckdifferenzen etwa ~50 bar ausmachen). Eine kontinuierliche Entfernung von Dampf aus der Natronlauge, bei einer Temperatur von 260 °C, scheint mit Hilfe des entsprechenden Gaskreislaufes möglich und nicht allzu strapaziös zu sein.

6. Wärmeaustauscher; naive Rechnung

In der Etappe der Wärmeentnahme postuliert man hier:

- Geschmolzene NaOH/MX Eutektik fließt durch Rohre von 2,5 cm Durchmesser, mit einer Geschwindigkeit von $\sim 1,5$ m/s was einem Wärmetransport-Koeffizienten entspricht von ⁽⁵⁾

$$h = 0,674 \text{ W/cm}^2 \text{ K}$$

Für die Temperaturdifferenz in der Salzphase ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$) beträgt der Wärmefluss in 1 cm Länge des Rohres:

$$H = 0,674 \cdot 10 \cdot (2,5 \cdot 3,14) \cong 53 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}}$$

Ich postuliere hier:

- Das Rohr hat eine Länge von $\cong 10$ m
- Die eintretende Schmelze hat keine feste Phase
- Die aus dem Rohr austretende Flüssigkeit besteht aus ~ 12 % fester Phase und 88% flüssiger Phase.
- Die Massengeschwindigkeit

$$(150 \text{ cm/s}) \cdot \left(\frac{\pi}{4} \cdot 2,5^2\right) \cdot (1,8 \text{ g/cm}^3) = 1350 \text{ g/s}$$

- Die Enthalpie der Kristallbildung:

$$\frac{(1350 \text{ g/s}) \cdot (0,12) \cdot 320 \text{ J/g}}{1000 \text{ cm}} \cong 53 \text{ W/cm}$$

Dies entspricht dem Wärmefluss.

Für die Dampf/Wasser-Seite gibt es folgende Annahmen:

- $h_{\text{Dampf}} > h_{\text{Salz}}$
 - $v = 1 \text{ m/s}$
 - $\rho = 0,5 \text{ g/cm}^3$ (Mischung Dampf-Wasser)
 - Querschnitt: $3,4 \text{ cm}^2$ (4 mm zwischen Rohr)
 - Siedenthalpie 1590 J/g ($270 \text{ }^\circ\text{C}$, 55 bar)
- Der Wärmefluss ist viel grösser als der für die Salzseite

$$53 \frac{\text{Watt}}{1 \text{ cm Länge}}$$

Wärmeaustauscher:

10 m lang

$$1 \text{ Rohr} = 1000 \cdot 53 \frac{\text{W}}{\text{cm}} = 53 \text{ kW}$$

Zahl der Rohre für 300 MW(el); 27 % Wirkungsgrad

$$\frac{1110 \cdot 10^3 \text{ KW(th)}}{53 \text{ kW/Rohr}} = 21'000 \text{ Rohre}$$

Querschnitt des Wärmeaustauschers:

$$21'000 \cdot 9 \text{ cm}^2 = 189'000 \text{ cm}^2 = 18,9 \text{ m}^2$$

Durchmesser: 4,9 m

Geometrie des Wärmeaustauschers:

Länge 10 m

Durchmesser 4.9 m

Zahl der Rohre 21'000

Rohre 2.5 cm int. (70 bar)

Salzgeschwindigkeit 1.5 m/s

Masse der Rohre = 200 Tonnen (grob geschätzt!)

Kosten des Wärmeaustauschers (mit Pumpen) ~ 20 Mega Fr.

7. Der Dampfkreislauf

1) Wärmespeiserung

Dampf I (280 °C) → Wasser (280 °C)

2) Wärmeentnahme

Wasser (240 °C) → Dampf II (240 °C)

Geschaltete Wirkungsgrade in der Turbine:

Dampf I ~33 %

Dampf II ~27 %

Relative Verluste der elektrischen Leistung in Bezug auf 20%
gespeicherte Energie

Wirkungsgrad der Speicher ≅ 81 %

Mittlere Verluste der Energie
für ganzer KKW ≅ 3.63 %

Der Mitteldruck und die Nieder-Turbinen müssen "ueberdimensioniert" sein, d.h. sie müssen nicht für nominale 1000 MW(el) sondern für etwa 1300 MW(el) ausgelegt werden.

Die Zusatzkosten betragen ca. 20 Mega Fr..

Totale Kosten des Speichers und des Turbogenerators

Zum Speichern von 200 MW(el) während 10 Stunden

Zur Entnahme von 300 MW(el) während 5 Stunden

| <u>Kosten</u> | <u>Mega Fr.</u> |
|--|-----------------------|
| Wärmeträger | 40 |
| Tank (mit Isolation) | 30 |
| Wärmeaustauscher mit Pumpen | 20 |
| Turbogenerator (130% der nominalen Leistung) | <u>20</u> |
| Total | 110 Mega Fr. ===== |

Einheitspreis:

Für gespeicherte Leistung (200 MW(el)) = 550 $\frac{\text{Fr.}}{\text{kW(el)}}$

Für entnommene Leistung (300 MW(el)) = 367 $\frac{\text{Fr.}}{\text{kW(el)}}$

8. Die Pumpspeicherwerke und andere Speicher

Es ist bekannt, dass seit einigen Jahren Abklärungen für mögliche Standorte von reinen Pumpspeicherwerken im Gange sind. Bedingt durch wirtschaftliche Ueberlegungen, aber auch aus Gründen des Natur- und Heimatschutzes, steht die Schweiz heute nahe am Endausbau der Wasserkräfte ⁽²⁾.

In der Schweiz scheinen die heutigen Kosten pro 1 kW(el) so auszu-
sehen:

- | | |
|---|---|
| 1) Kernkraftwerk LWR von etwa 1000 MW(el) | ≈ 1850 Fr. (Kohn, 1974) |
| 2) Pumpspeicherwerke von etwa 360 MW(el) mit einem Wirkungsgrad von 70-75 %. | = 1000 - 1200 Fr. *) (Verband Schweiz. Elektr.; direkte Information, Juli 1974) |

*) Bemerkung: für kleinere Werke bis 2200 Fr./kW(el)

In einer Publikation des Amtes für Wasserwirtschaft ⁽¹⁾ wird immer noch über einen Preis von *550 Fr. (Preisbasis 1967) gesprochen. Dies entspricht heute einem Preis von 880 Fr./kW(el).

In den USA kostet das grösste Speicherwerk in Luddington
(1900 MW(el)):

| | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| alte Preise: 180 U\$/kW(el) | neue Preise: 220 U\$/kW(el) |
| ~540 sFr./kW(el) | ~660 sFr./kW(el) |

Als weit mehr ausgeklügelte Energiespeicher-Technologien kann man noch folgende erwähnen, obwohl es noch keine solchen Anlagen in diesen Massstäben gibt:

- Speicherung in Elektrobatterien, z.B. in Lithium-Schwefel-Hochtemperatur-Akkumulatoren. Man hat die Kapitalkosten auf ca. 150 \$/kW(el) geschätzt ⁽¹²⁾ was relativ billig ist im Vergleich

mit den heutigen Kosten. Die Lebensdauer schätzt man auf 3 bis 5 Jahre, was auch optimistisch ist. Für eine 30-jährige Periode steigen die Kosten auf über 1000 U\$/kW(el).

- Speicherung in supraleitenden Magneten⁽¹³⁾, in der Größenordnung von ca. 40 TJ, entspricht etwa 1800 MW(el) bei 6-Stundenbetrieb pro Tag. Die Kapitalkosten sind, abhängig vom System (Solenoid oder Toroid, kalt oder warm), auf 470 \$/kW(el) bis 900 \$/kW(el) geschätzt. Die Lebensdauer hat man aber sehr optimistisch auf 50 Jahre postuliert.

9. Anwendungsgebiet

Diese hier diskutierte Anwendung eines fest/flüssigen, isothermischen Speichers für Dampf/Wasser-Energie ist an die Leichtwasserreaktoren angepasst.

Für die nächsten Generatoren, z.B. HTGR-Reaktoren, ist ein ähnliches System möglich, z.B. eine NaCl-CaCl₂-Eutektik für isothermische Speicherung in etwa 500 °C. Dies entspricht dem Dampfparameter in HTGR. (Bemerkung: Es sind noch keine Schätzungen vorhanden.)

Für HHT-Reaktoren muss die ganze Speicherungs-Philosophie durchdacht werden.

10. Resumé

Die fest/flüssigen Speicher haben folgende Eigenschaften:

- Vorteile:
- keine Beeinflussung der Natur, speziell keine Aenderungen in den Alpen.
 - hohen Wirkungsgrad: 80 %
 - keine Fernleitungen: Kraftwerk-Pumpwerk
 - kleinere Kapitalkosten
 - unbegrenzte Ausbaumöglichkeiten, nicht durch geographische Parameter beschränkt.
 - gut bekannte Materialien.

- Nachteile:- unbekante Technologie, speziell
- a) Kristallisationsbildung in Schmelzen
 - b) Korrosionsprobleme
- keine seriöse Studie ist vorhanden

11. Literatur

- (1) Pumpenspeichermöglichkeiten in der Schweiz.
EVED, Amt für Wasserwirtschaft, Mitteilung Nr. 46, 1972
- (2) Trümpy E.
Erzeugung und Verteilung elektrischer Energie in der Schweiz.
SEV Bulletin, Juni 1974
- (3) Energy Storage (I). Using electricity more efficiently.
Science, 785, May 1974
- (4) Gmeling Handbuch der Anorg. Chemie, Volume 21, Na. Erg.,
1970, Seiten 833 - 846 und 79 - 95.
- (5) Gregory J.N., Hodge N.
A survey of data and information on molten sodium hydroxide.
AERE C/R 2439 (1957)
- (6) Ducan A.G., West C.D.
Prevention of incrustation on crystallizer heat exchanger by ultrasonic vibration.
AERE-R 6482 (1970)
- (7) Newman H.H., Bennett R.C.
Circulating magma crystallizers.
Chem. Engin. Progress, 55, 3, 65 1959
- (8) Chandler J.L.
Effects of supersaturation and flow conditions on the initiation of scale formation.
Trans. Inst. Chem. Engrs. 42, 524, 1964
- (9) Douglas T.B., Dever J.L.
Anhydrous sodium hydroxide, the heat content.
J. Rs.Nat.Bur. Standard 53, 2 1954

- (10) Key, J.
Thermische und kalorische Zustandgrößen des Systems
Wasser-Natriumhydroxid.
Techn. Univ. Braunschweig, 1970
- (11) Krüger H.J.
Untersuchungen über das Korrosionschemische Verhalten
einiger Metalle in Natriumhydroxydschmelze.
Techn. Hochschule Clausthal, 1966
- (12) Kyle M.L. et al.
Lithium-Sulphur batteries for of-peak energy storage.
Argonne ANL-7958 (zitiert nach 13)
- (13) Hassenzahl W.V., Baker B.L., Keller W.E.
The economics of superconducting magnetig energy storage
system for load leveling.
Los Alamos, LA-5377-MS (1973)

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. W. Seifritz, da er mich
auf diese letzte Publikation aufmerksam gemacht hat.