Verfahren zur Überwachung der Flüssigsalzqualität und Betriebserfahrung mit der TESIS-Anlage

Dr. Thomas Bauer
Institut für Technische Thermodynamik
Abteilung Thermische Prozesstechnik
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

21. Kölner Sonnenkolloquium
4.7.2018, DLR, Köln

Inhalt

1. Einführung Flüssigsalzspeichertechnologie

2. Eigenschaften von Flüssigsalz

3. Überwachung der Flüssigsalzqualität
   und Betriebserfahrung mit der TESIS-Anlage

Thermische Energiespeicher – (Kommerzielle) Hochtemperatur-Speicher

Typische Werte	Regenerator	Ruths	Flüssigsalz	PCM
Energiedichte *in kWh/m³*	75 - 150	bis 100	75 - 200	50 - 200
Kapazität	bis 1000 MWh	bis 30 MWh	bis 4000 MWh	bis 500 MWh
Typ. Temperaturen	400-1600 ºC	150-230 ºC	170-560 ºC	130-330 ºC
Typ. Wärmeträger	Gase	Sattdampf, Druckwasser	WÜ auf (Überh.)-Dampf	Dampf, max. Überh. 330 ºC
Investitionskosten *in €/kWh*	15 – 40	70 – 300	20 – 70	40 – 80
Technologiereife	6 – 9 TRL	8 – 9 TRL	4 – 9 TRL	4 – 5 TRL
Beispielbild				

Solarthermische Kraftwerke mit Flüssigsalzspeicher

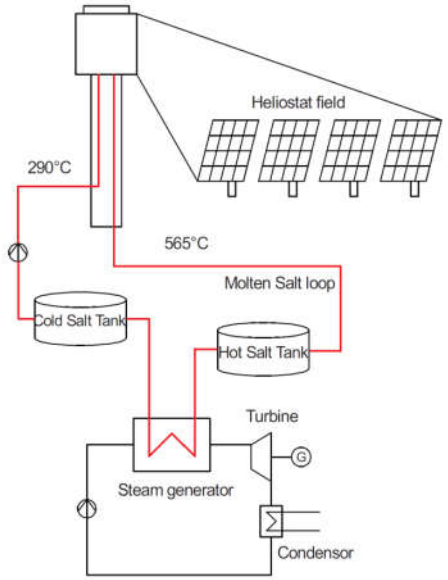
Vorteile beim Einsatz eines Flüssigsalz-Speichers

- Längere und regelbare Stromerzeugung
- Reduzierte Teillast

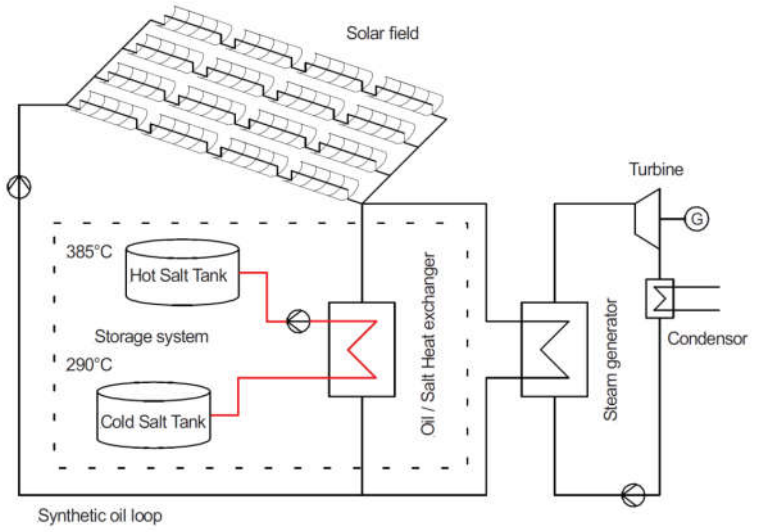
Potentiale für den Wärmespeicher:

- Neue Konzepte mit reduzierten Speicherkosten
- Transfer der Technologie in andere Anwendungen

Direkte (Wärmeträger = Speichermaterial)



Indirekte (Wärmeträger ≠ Speichermaterial)



Solarthermische Turmkraftwerke mit Flüssigsalzspeicher

Beispiel: Crescent Dunes Kraftwerk 110 MW_{el}

- Kommerzieller Betrieb bis zu 24/7
- KNO_3-$NaNO_3$ (Solarsalz) als Wärmeträger und Speichermaterial
- 10 Stunden direkte Speicherung in Zweitank-System
- ΔT = 565 °C - 290 °C = 275 K
- Thermischer Wirkungsgrad 99 %

Quelle: SolarReserve

Quelle: SolarReserve

Solarthermische Rinnenkraftwerke mit Flüssigsalzspeicher

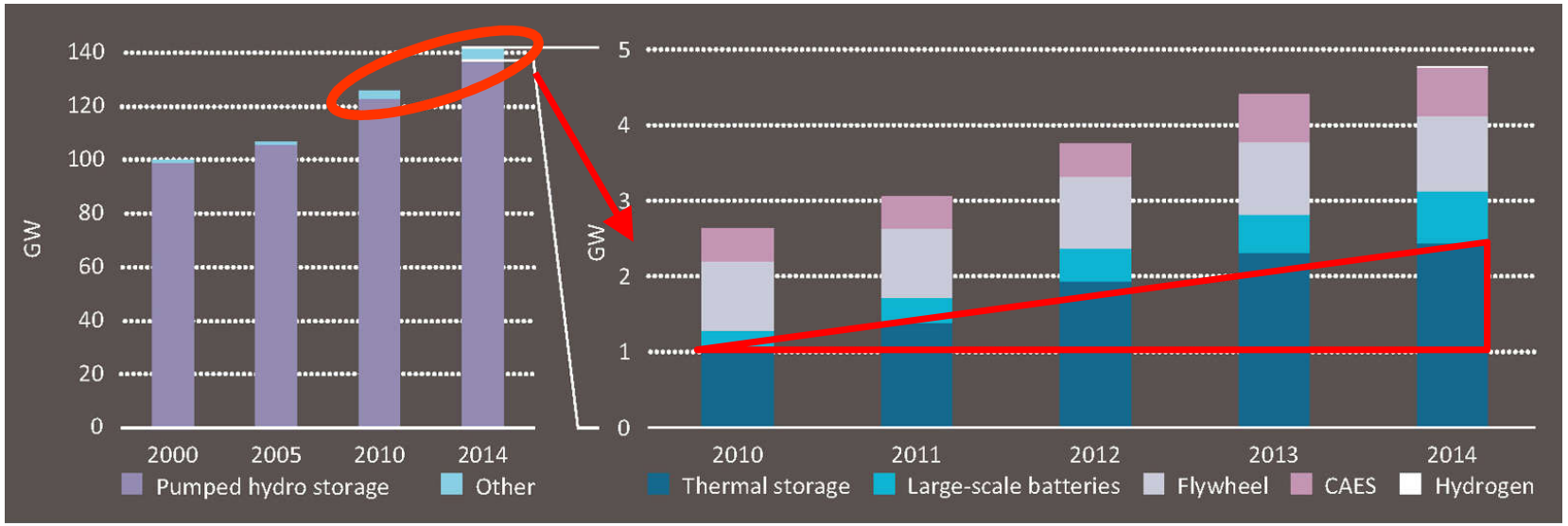
- Andasol in Spanien
  - 50 MW_{el}
  - Speicherkapazität : 1,000 MWh (8 Stunden)
  - 28,000 t Nitratsalz
  - 2 Tanks: 34 m Ø, 14 m high

1000 MWh
Quelle: Andasol 3

- Größtes Speichersystem in den USA (Solana, Abengoa)
  - 280 MW_{el}
  - Speicherkapazität: 6 Stunden
  - 12 Tanks, je 37 m Ø, 15 m high

Quelle: Abengoa

Weltweit installierte Kapazität von netzgekoppelten Stromspeichern



1,5 GW_{el}

Quelle: https://www.iea.org/newsroomandevents/graphics/2015-06-30-installed-global-capacity-for-grid-connected-storage.html

- Solarthermische Kraftwerke mit Flüssigsalzspeicher in 2015:
  - Leistung > 1,5 GW_{el}
  - Kapazität > 30 GWh_{th}

Relevanz bei Stromspeichern: Pumpspeicher > Flüssigsalzspeicher > Batterien etc.

Salze

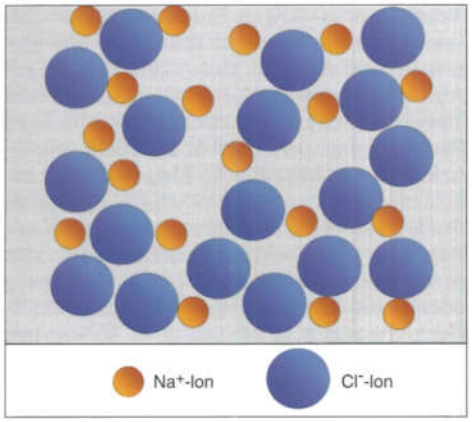
- Bildung durch Neutralisation von Säure und Lauge (z.B. $HCl+NaOH \rightarrow NaCl+H_2O$)
- Salze weisen zumeist ionische Bindungen auf
- Salze bestehen aus Kationen (z.B. Na) und Anionen (z.B. Cl), die zumeist anorganisch sind
- Salze werden nach Anionen unterschieden:
  - Oxyanion-Salze (z.B. NO_2, NO_3, CO_3, SO_4,...)
  - Halogen-Salze (z.B., F, Cl, Br,..)
  - Andere (z.B., OH, S,...)
    → Generell große Anzahl von Einzelsalzen und Mischungen
- Einfluss von Wasser
  - Salzlösungen (z.B. Meerwasser)
  - Salzhydrate (z.B. Gips $CaSO_4$•½H2O) und wasseranziehend Salze (Trocknungsmittel $CaCl_2$)
  - Wasserfreie Salze (z.B. Speisesalz)

Salzabbau

(Quellen: oben www.k-plus-s.com unten www.sqm.com):

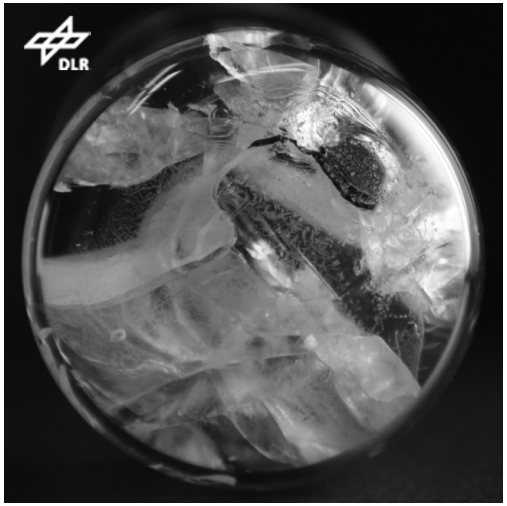
Eigenschaften von Flüssigsalz

- Flüssig in einem weiten Temperaturbereich
- Hohe thermische Stabilität
  (z.B. Solarsalz bis 560 °C)
- Viele Verbindungen lösen sich /Aufschlussmittel
  (Korrosion kann bei hohen Temperaturen auftreten)
- Niedriger Dampfdruck
- Niedrige Viskosität (gut pumpbar)
- Hohe Wärmekapazität (vor allem pro Volumen)
- Oft sind Salze nicht toxisch,
  nicht brennbar, nicht explosiv
- Viele Salze sind preisgünstig und verfügbar



Model von flüssigem Natriumchlorid

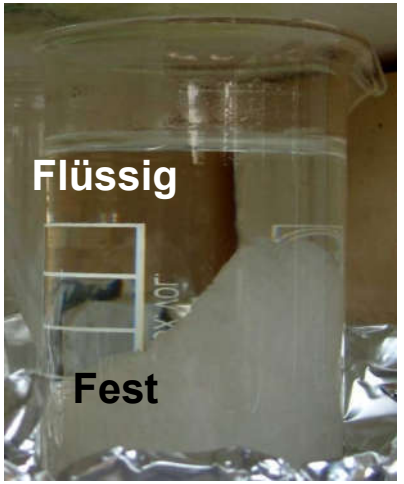
Quelle: Baudis (2001) Technologie der Salzschmelzen



Erstarrtes Nitratsalz

Anwendungen von Flüssigsalz

- Elektrochemische Metallprozesse (Produktion, Beschichtung, Veredlung) (z.B. Hall-Héroult Prozess zur Aluminium Herstellung)
- Wärmebehandlung und thermochemische Behandlung von Metallen (z.B. Härtung von Stahl)
- Fließmittel zum Löten und Schweißen
- Nukleartechnik (Wiederaufbereitung, Flüssigsalz-Reaktor)
- Brennstoffzelle (engl. Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC)
- Wärmeträgerfluid (z.B. Melamin Synthese)
- Thermische Energiespeicher für solarthermische Kraftwerke
  - Fast ausschließlich 60Gew% Natriumnitrat – 40 Gew% Kaliumnitrat
  - Temperaturbereich 290 – 560 °C
  - Getrennte Wärmeübertrager für konstante Leistung
  - Kapazität in kostengünstigen drucklosen Flachbodentanks

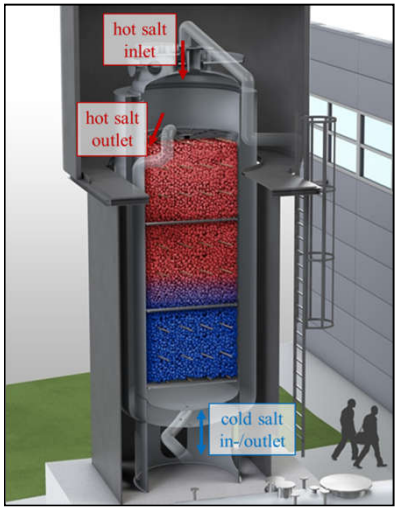


Nitratsalz im Glasbecher

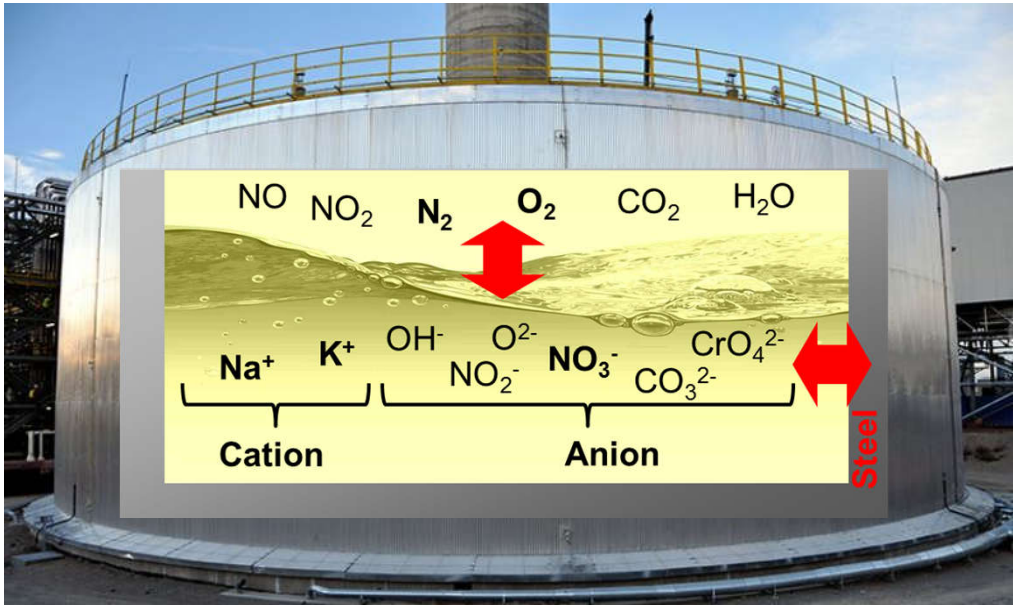
1000 MWh Flüssigsalzspeicher

Quelle: Andasol 3

Flüssigsalzspeicher – Materialaspekte



- Entwicklung alternativer Salzmischungen
  - Reduktion der Schmelztemperatur < 140 ºC
  - Erhöhung der Betriebstemperatur bis 700 ºC
    (Untersuchung der Zersetzung von Nitratsalzen, Chloridschmelzen)
- Interaktion von Salzschmelzen mit
  - Metallen / Korrosion
  - Gestein / Füllstoffen
  - Gasen / Atmosphäre
- Thermische Eigenschaften
- Untersuchung der Zusammensetzung



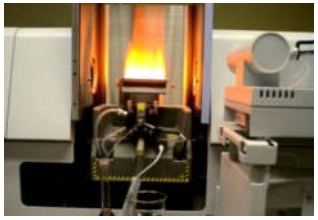
Flüssigsalzspeicher – thermische Stabilität von Solarsalz

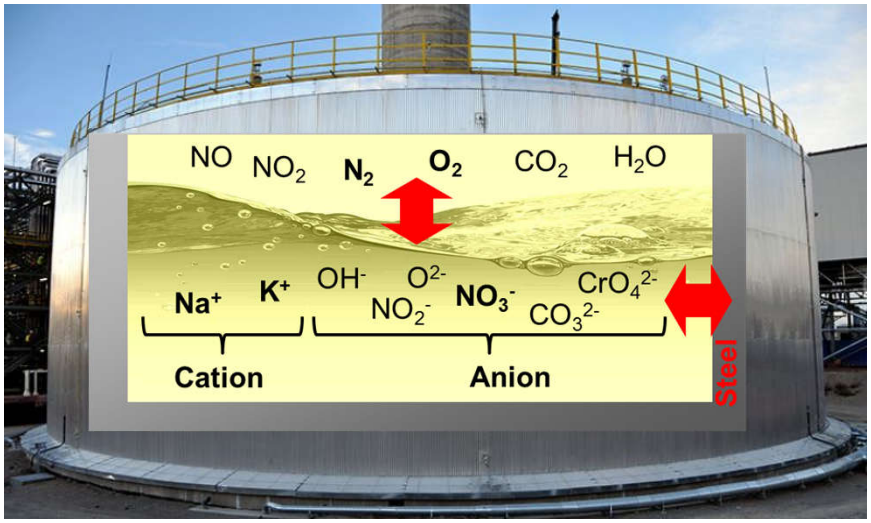
- Reaktionen
  - Nitrat-Nitrit-Gleichgewicht
  - Zerfall mit Oxidbildung (korrosiv) mit Stickoxidabgabe (toxisch)
  - Umwandlung von CO_2 in der Atmosphäre zu gelöstem Karbonat
  - Umwandlung von H_2O (Feuchte) zu Hydroxid

  →Gas-Flüssig-Reaktionen

- Untersuchungsmethoden
  - Massenverlust
  - Gasanalyse
  - Nachuntersuchung von Salzproben (IC, AAS, DSC, Titration)

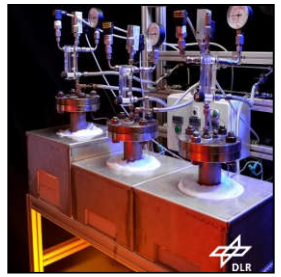
- Maßstab
  - Thermoanalyse (~mg)
  - Laborautoklave (~100 g)
  - Laborofen (~100 kg)
  - Testanlage (~100 Tonnen)



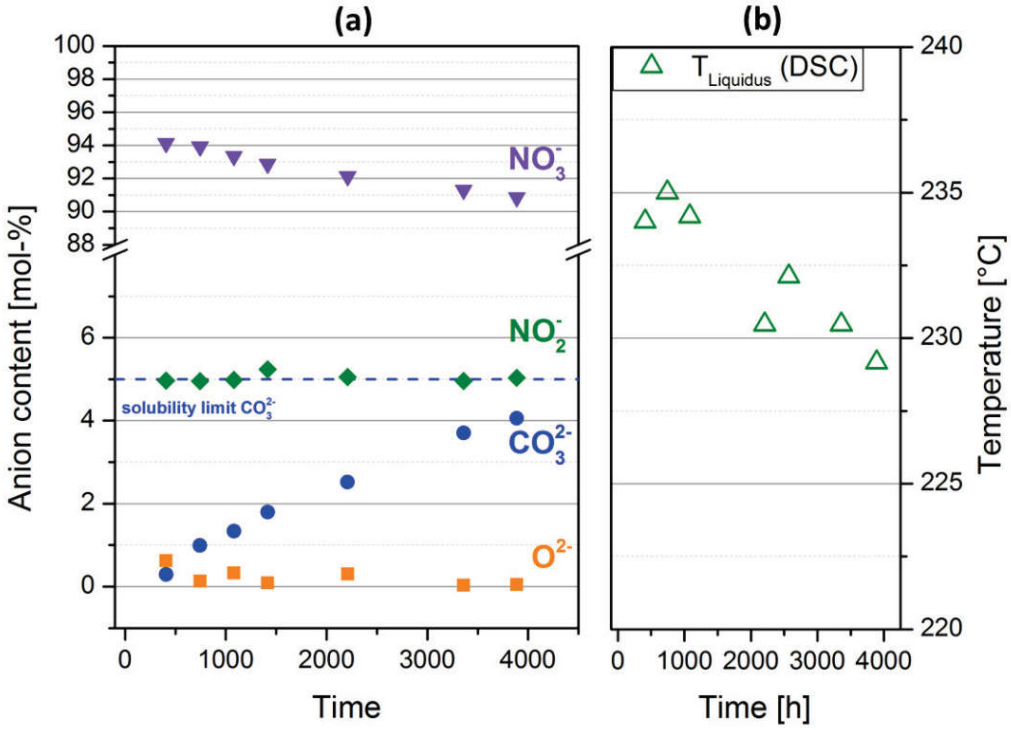


Flüssigsalzspeicher – thermische Stabilität von Solarsalz

Laboruntersuchungen



- Bisheriger Stand bzw. Ausgewählte Ergebnisse
  - Methodik für Gesamtbild der Anionen vorhanden
  - Nitrat-Nitrit-Gleichgewichte abhängig von p_{O2} und T, Kinetik Nitrat-Nitrit-Umwandlung vermessen
  - Karbonat in Salzschmelze bei CO_2 Gaskontakt, Oxide in Salzschmelze ohne CO_2 Kontakt
  - Einfluss von Versuchsgröße deutlich sichtbar

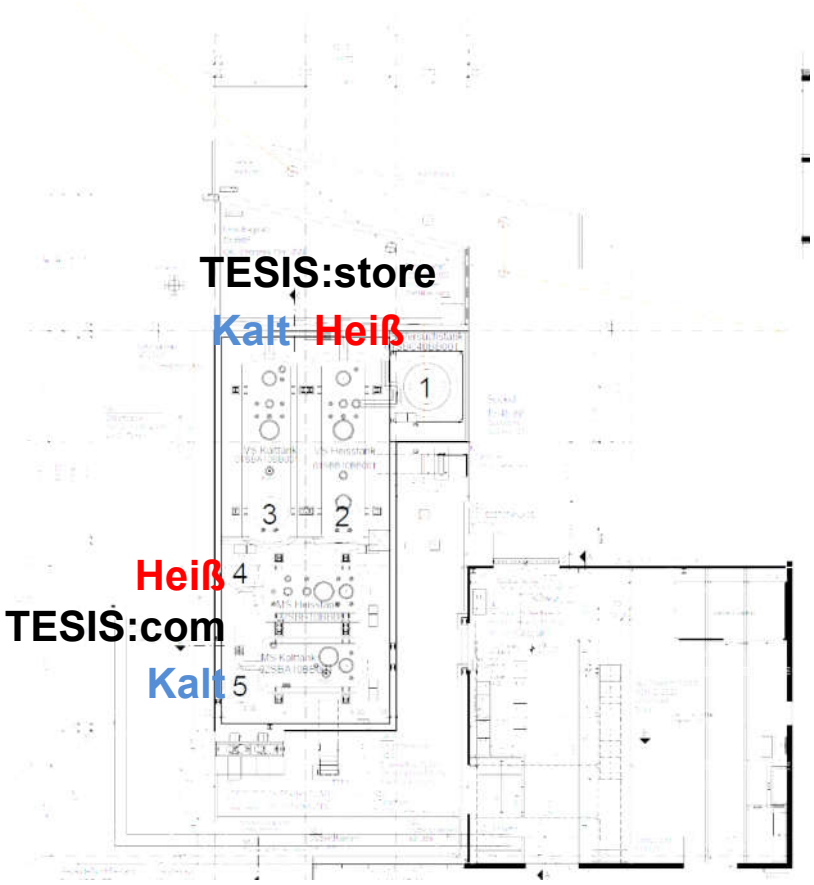


Flüssigsalzspeicher – thermische Stabilität von Solarsalz

Testanlage TESIS Untersuchungsmethoden

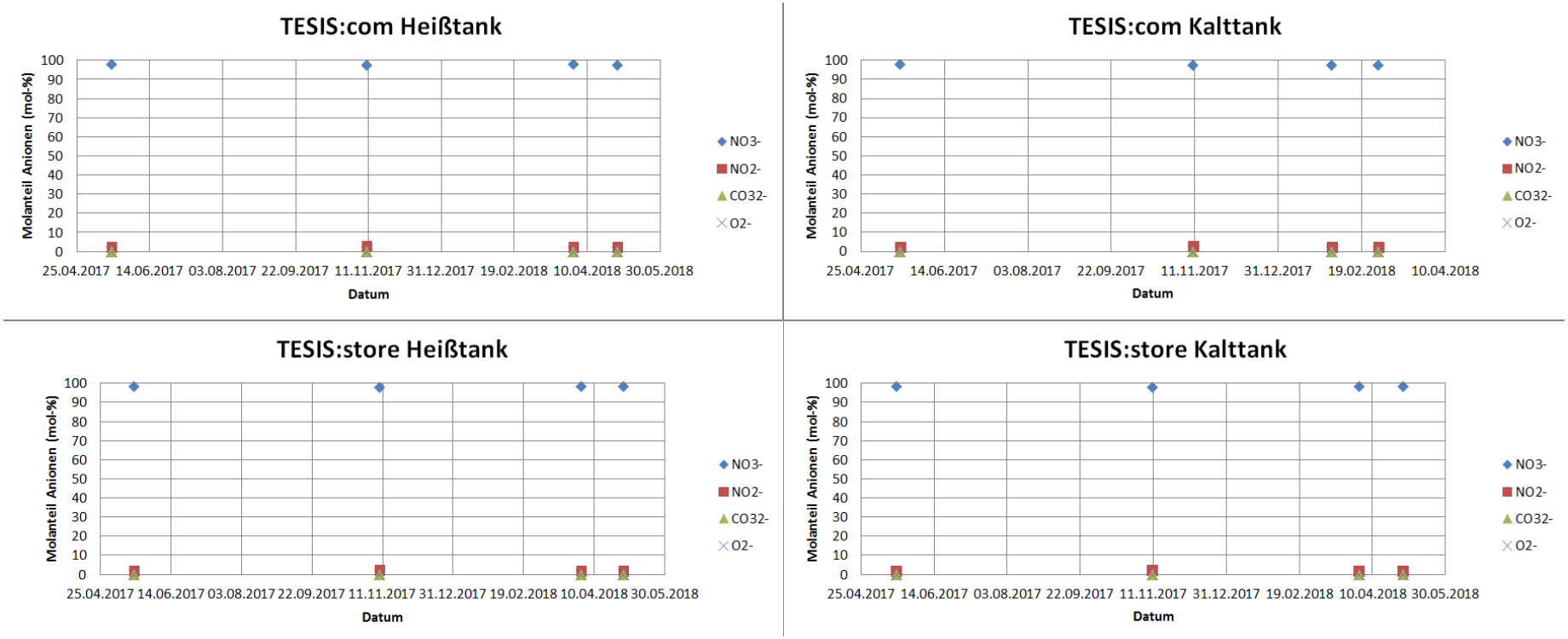
- Untersuchungsmethoden
  - Nachuntersuchung von Salzproben
  - Gasanalyse

DLR TESIS –Testanlage, Köln



Flüssigsalzspeicher – thermische Stabilität von Solarsalz

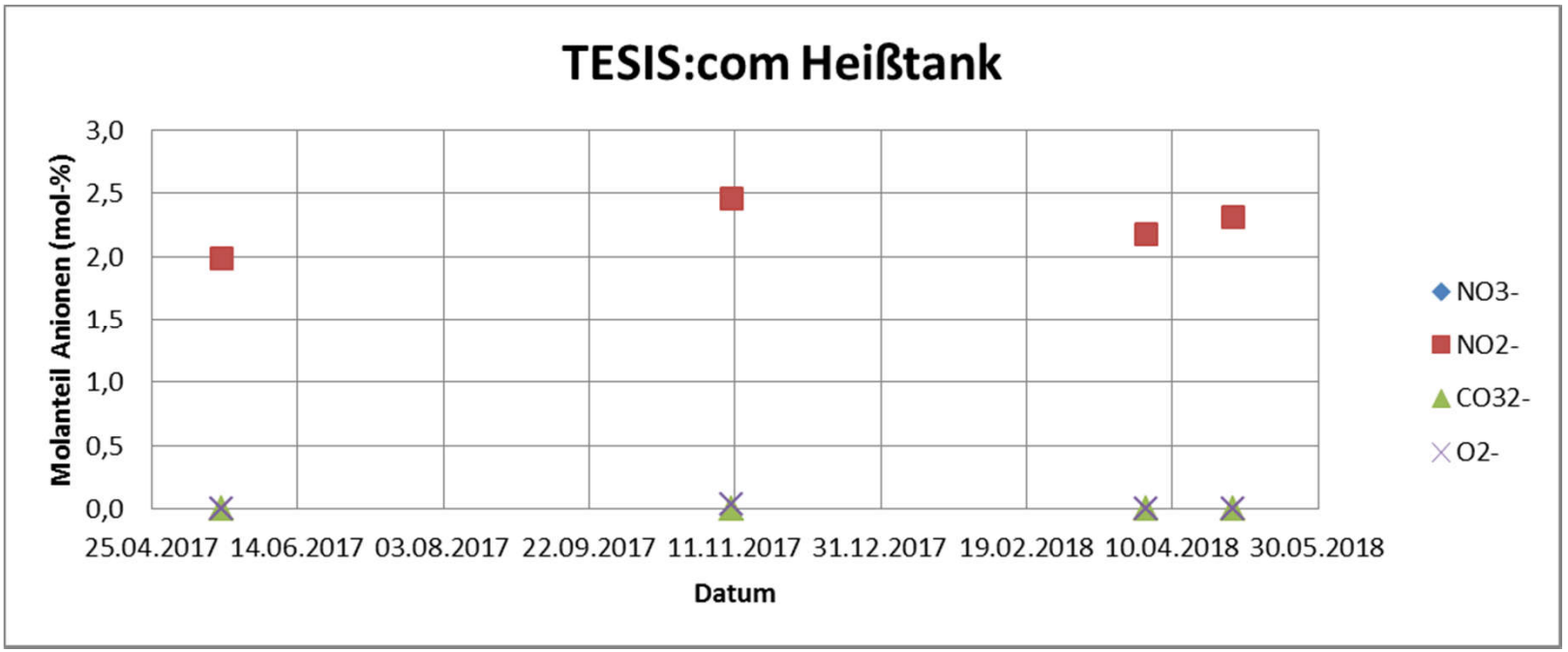
Testanlage TESIS Ergebnisse der Salznachuntersuchung #1



→ Salzchemie in allen Tanks über ein Jahr Betrieb quasi identisch

Flüssigsalzspeicher – thermische Stabilität von Solarsalz

Testanlage TESIS Ergebnisse der Salznachuntersuchung #2



→ Relativ konstante Salzchemie über ein Jahr (ca. 98 mol% Nitrat und 2 mol% Nitrit)

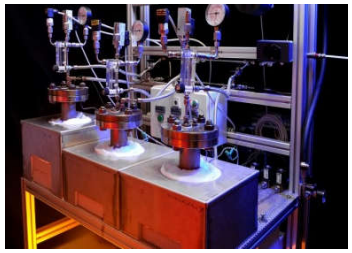
→ Bisher keine Carbonat- und Oxid-Ionen messbar

Fokus des DLR Fachgebiets Thermische Systeme für Füssigkeiten

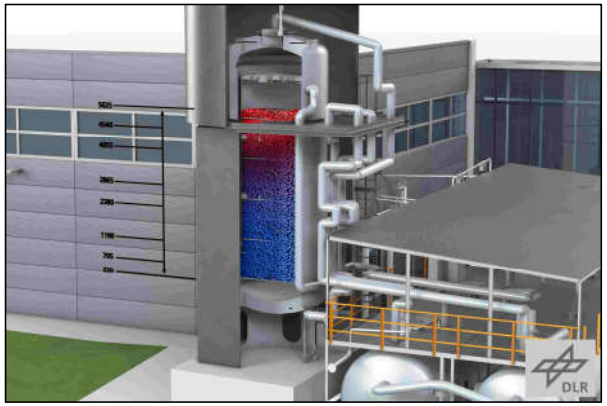
Forschung entlang der Wertschöpfungskette

Material Aspekte

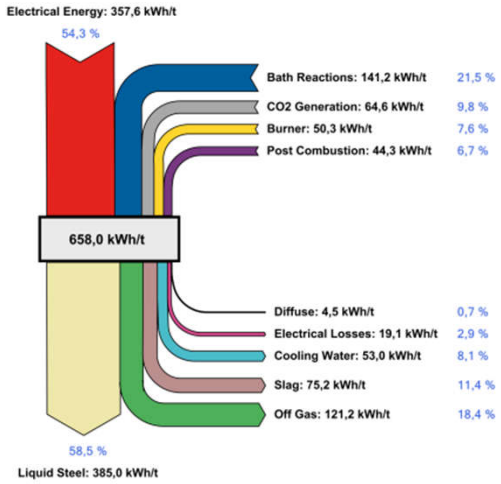
Prozessentwicklung (Skalierung)



Komponenten



Systemintegration



Zusammenfassung zur Erfahrung mit der TESIS-Anlage

- Vollwertige **Genehmigung** von Freiflächenanlagen in Deutschland ist nachgewiesen (nach BimSchG)
- Sichere Abschaltung erforderlich um **Übertemperatur** zu vermeiden
- **Inbetriebnahme**
  - Gute Erfahrung mit Einschmelzen des Salzes **in** der Anlage
    → Für kleine Salzsysteme kann Aufschmelzeinrichtung entfallen
  - Erhöhte Sauerstoff-Konzentration im Spülgas beim ersten Hochheizen auf max. Temperatur
    → Zugabe von Nitrit-Salz kann dies verhindern
- **Betriebserfahrung**
  - Stabile **Salzchemie** über ein Jahr beobachtet (Heißtank lediglich teilweise bei 560 °C)
    → Regelmäßige Entnahme von Salzproben erscheint sinnvoll
    1.) Schmelztemperatur (DSC) → einfache/schnelle Methode
    2.) Salzzusammensetzung (IC, Titration, AAS) → Detaileinblicke
    → Überwachung der Gasphase kann ebenfalls sinnvoll sein
  - **Salzerstarrung und Salzüberhitzung** sind wichtige Aspekte

VIELEN DANK

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

DLR TESIS –Testanlage, Köln

Dr. Thomas Bauer

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Technische Thermodynamik
Abteilung Thermische Prozesstechnik
Linder Höhe, Gebäude 26, 51147 Köln
Telefon: 02203 601-4094
www.DLR.de/tt
thomas.bauer@dlr.de

DLR