

Energietechnik



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Kapitel S Speicher

Technische Universität Darmstadt
Institut für Elektrische Energiewandlung

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Andreas Binder



E Einleitung

G Grundlagen **Wird vorausgesetzt**

R Ressourcen und Energieströme

B Bedarf und Wachstum

P Prozesse

T Transformatoren und Generatoren

V Elektrische Energieversorgung

S Speicher **Ergänzung**

S Speicher

1. Motivation

Ergänzungskapitel für Interessierte



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)

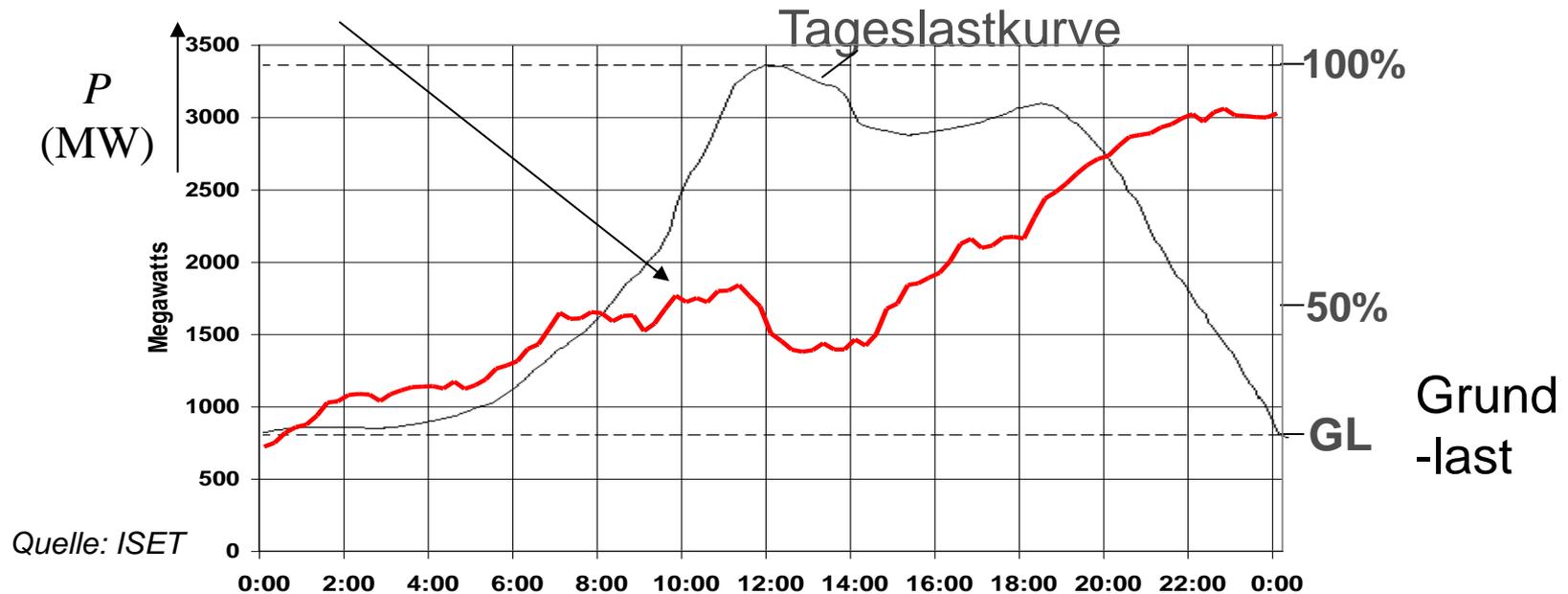


S1 Motivation

Volatiler Bedarf und Verfügbarkeit von el. Energie

- Verstärkt volatile Energieerzeugung durch **Windenergie** und **Photovoltaik**
- Motivation für den vermehrten **Einsatz von Energiespeichern**

Leistungsabgabe von 5400 Windkraftanlagen am 28.10.2001



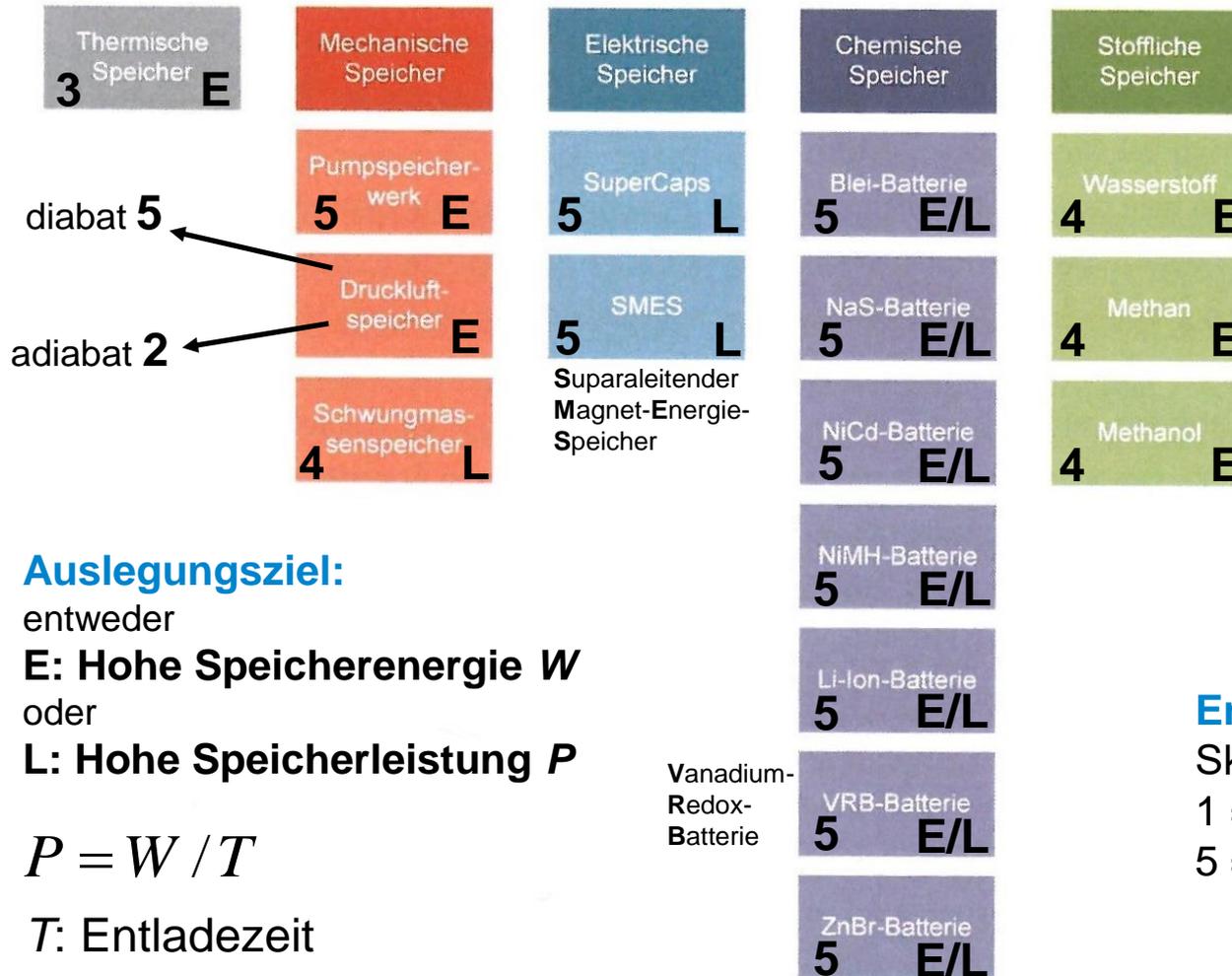


1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)



S2 Speichertechnologien – Überblick

Klassifizierung nach physikalischer Methodik



Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

Quelle:

BWK, 63. no.5/2011, S. 54

Auslegungsziel:

entweder

E: Hohe Speicherenergie W

oder

L: Hohe Speicherleistung P

$$P = W / T$$

T : Entladezeit

Entwicklungsstand:

Skala 1 ... 5:

1 = Wird noch erforscht

5 = Marktreife

S2 Speichertechnologien – Überblick

Klassifizierung nach Betriebsmöglichkeiten

	Wirkleistungsbereitstellung, Markt Arbitrage	Systemdienstleistungen		
		Primärregelung	Sekundärregelung	Minutenreserve
Thermische Speicher	-	-	-	o
Pumpspeicher	x	o	x	x
Druckluftspeicher	x	-	-	x
Schwungradspeicher	x	x	-	-
SuperCap	-	x	-	-
SMES	-	x	-	-
Pb-Akku	x	x	-	-
NaS-Akku	x	x	-	-
NiCd-Akku	x	x	-	-
NiMH-Akku	o	-	-	-
Li-Ionen-Akku	x	x	-	-
Vanadium-Redox-Batterie	x	x	-	-
ZnBr-Batterie	x	-	-	-
Wasserstoff	x	-	x	x
Methan	x	-	x	x
Methanol	x	-	x	x

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

x : realisierbar
o : eingeschränkt
- : nicht zweckmäßig

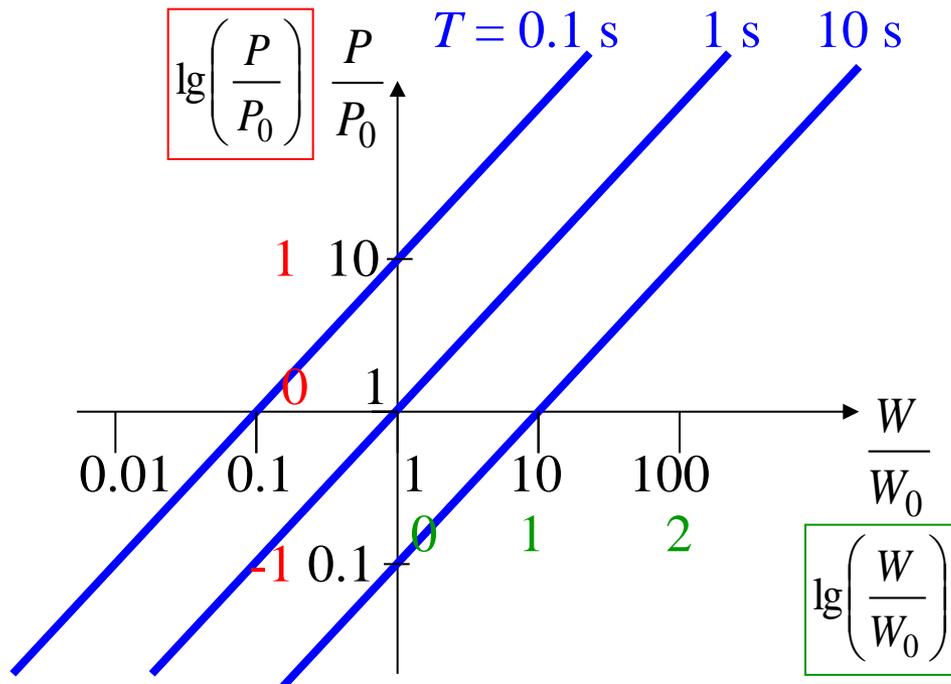
S2 Speichertechnologien – Überblick

Entstehung eines *Ragone*-Diagramms

P : Entladene Leistung
 W : Gespeicherte Energie,
 T : Entladezeit bei konst. Leistungsentnahme

Bezugs-Werte: z. B.:
 $P_0 = 1 \text{ kW}$, $W_0 = 1 \text{ kW s}$, $T_0 = 1 \text{ s}$

$$P = \frac{W}{T} \Rightarrow \frac{P}{P_0} = \frac{W}{W_0} \cdot \frac{T_0}{T} \Rightarrow \lg\left(\frac{P}{P_0}\right) = \lg\left(\frac{W}{W_0}\right) - \lg\left(\frac{T}{T_0}\right)$$



Beispiel für Entladezeit-Skala:

Skala:	Zeit:
1	10 h
0.1	1 h
0.01	0.1 h = 6 min
0.001	0.01 h = 36 s
0.0001	0.001 h = 3.6 s

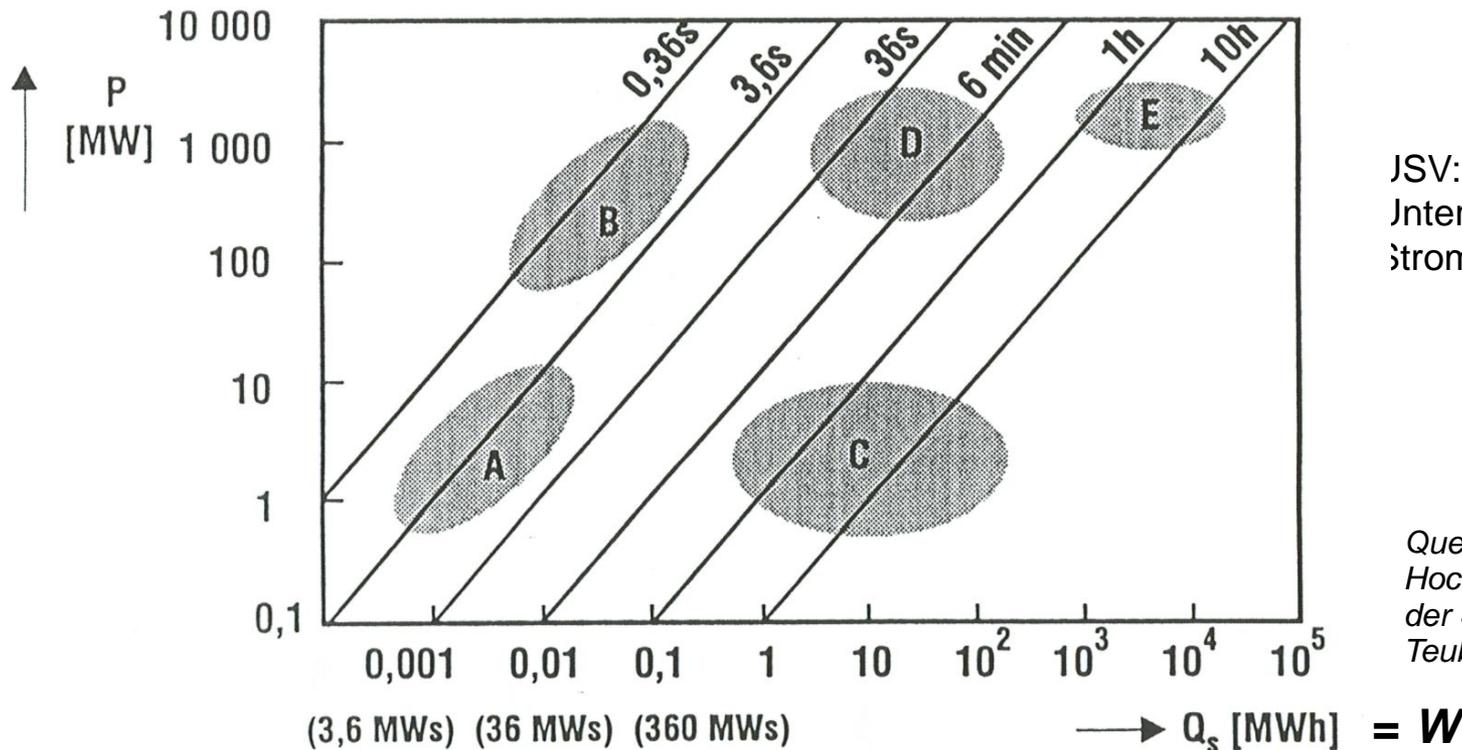
S2 Speichertechnologien – Überblick

Speichergrößen und Einsatzbereiche

A, B: **Kleinst-/Kleinspeicher**: Sehr schneller Leistungsausgleich (ms-Bereich) (USV)

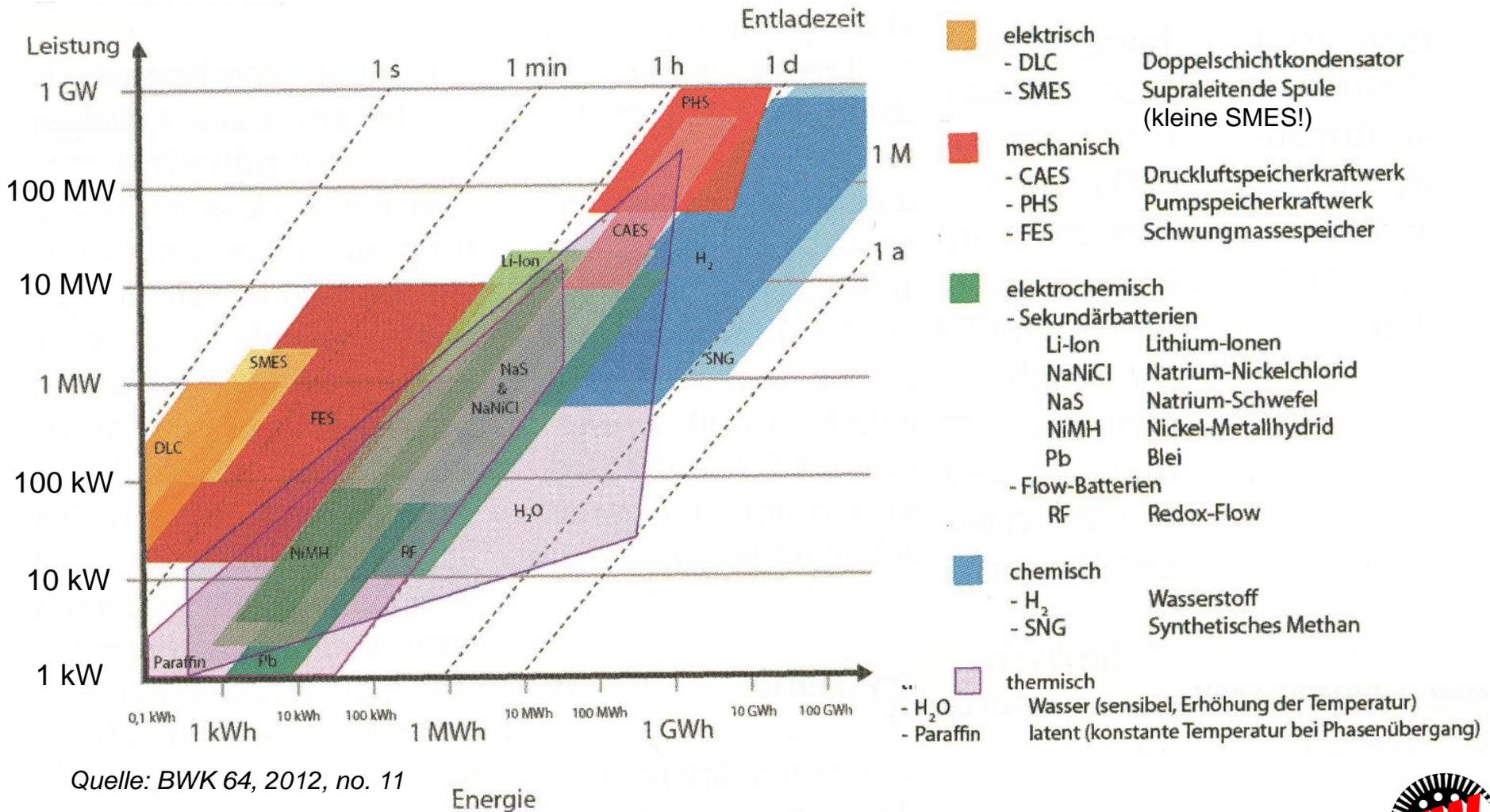
C, D: **Mittelgroße Speicher** für Kraftwerksleistungsausgleich
im Sekunden- und Minuten-Bereich (**Sekundenreserve für die Primärregelung**)

E: **Großspeicher** für Tageslastausgleich



S2 Speichertechnologien – Überblick

Ragone-Diagramm: Speicherleistung und -energie



Quelle: BWK 64, 2012, no. 11

Energie

S2 Speichertechnologien – Überblick

Kriterien für Energiespeicher

		spez. Kapazität [kWh/t]	Leistung [MW]	Speichernutzungsgrad	Speicherdauer	Investitionen [€/kWh]	Anmerkung
Mechanisch	Pumpspeicher	0.1 ... 3.3 bei 30 ... 1200 m	bis 8000 MW	70 ... 85%	Tag bis Monate	50	hohe Nutzungsgrade und Kapazitäten, begrenztes Potenzial in D, hoher Flächenbedarf
	Druckluftspeicher	6 ... 9 bei 70 ... 100 bar	300	40 bis 70 %	Tag	400 bis 800	Diabate Druckluftspeicher: Bedarf an fossilen Energien; diabate Speicherung: notwendige Wärmezwischenspeicherung
Elektro-chemisch	Bleisäure-Batterien	40	skalierbar	85 %	Tag bis Monat	200	geringe Zyklenfestigkeit und niedrige spezif. Kapazität, niedrige Kosten im Vergleich zu anderen Batterie-Systemen
	Li-Ionen-Batterien	130	skalierbar	90 %	Tag bis Monat	1 000	Hohe spezifische Leistungen, hohe Kosten, Potenzial zur Kostenreduktion vorhanden
	NaS-Batterien	110	skalierbar	85 %	Tag	300	Hohe Ruheverluste, hohe Gefährdungspotenziale
	Redox-Flow-Batterien	25	0,01 bis 10	75 %	Tag bis Monat	500	Hohe Speicherkapazitäten, problematische Umweltverträglichkeit
Thermisch	Sensible Wärmespeicher	10 bis 50	0,001 bis 10	50 bis 90 %	Tag bis Jahr	0,1	Markt-etabliert, niedrige Kosten; niedrige spezifische Speicherkapazität
	Latent-Wärmespeicher	50 bis 150	0,001 bis 1	75 bis 90 %	Stunde bis Woche	10 bis 50	höhere Kosten im Vergleich zu sensiblen Wärmespeichern; höhere spezifische Speicherkapazitäten
	Thermochemische Speicher	120 bis 250	0,01 bis 1	100 %	Stunde bis Tag	8 bis 40	
Chemisch	Wasserstoff	30 000	0,001 bis 1	25 bis 50 %	Tag bis Jahr	1 000 €/kW	sehr hohe Speicherkapazitäten; niedriger elektrische Speichernutzungsgrade, hohe Kosten

Quelle: BWK, 63 no.5/2011, S. 54

S Speicher

3. Thermische Energiespeicher



1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)



S3 Thermische Energiespeicher

Grundlegendes

Wärmespeicher: Speicherung thermischer Energie

a) Sensible Wärmespeicher:

Verändern beim Lade-/Entladevorgang ihre „fühlbare“ („sensible“) Temperatur, z. B. Pufferspeicher

b) Latentwärmespeicher: Wärme-Speichermedium ändert seinen Aggregatzustand (meist Übergang: fest \leftrightarrow zu flüssig = Schmelzwärme wird gespeichert, z. B. Paraffine)
Zusätzlich: Flüssiges Medium weiter erwärmen = „sensibler“ Speicheranteil

c) Thermochemische Wärmespeicher als Langzeitspeicher: (z. Zt. noch in Entwicklung)
Wärmespeicherung mit Hilfe von endo- und exothermen reversiblen chemischen Reaktionen;

z.B. Sorptionsspeicher:

Hygroskopische Stoffe (*Silicagel, Zeolith*)

- geben Wasserdampf bei Wärmeaufnahme ab (Trocknung) und
- geben Wärme bei Befeuchtung ab

S3 Thermische Energiespeicher

Skalierbarkeit

Wärmespeichervarianten breit gefächert:

- Von **dezentralen** Kleinanlagen bis zu großen **Zentralspeichern**
- **Kurzfristige** (z. B: **Tag-Nacht**) Speicher:
Wasserspeicher, Schamott-Steine, ...,
- **Saisonale Speicher** (Im Monatsbereich verfügbar):
z. B: Dampfspeicher nach *Ruths*
- Unterschiedliche Bauarten:
z. B.: **Niedertemperaturwärme** zur Raumheizung

Hochtemperaturwärme für industrielle Zwecke
(meist Kurzzeitspeicher)

S3 Thermische Energiespeicher

Übersicht: Hochtemperaturbereich 200°C ... 1600°C



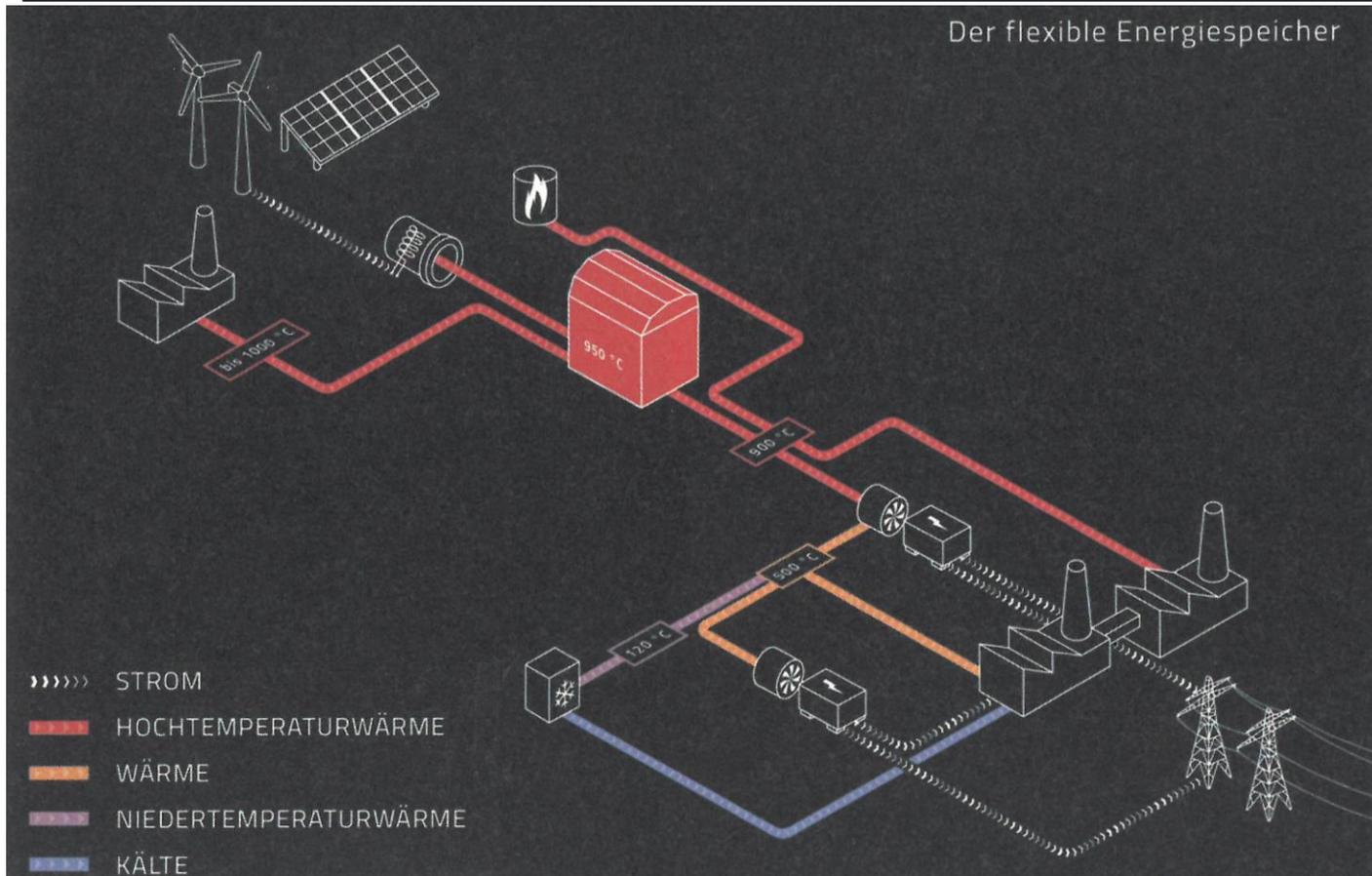
	Regenerator	Ruths	Flüssigsalz	Thermoöl	Latentwärmespeicher
Speichermedium	Keramik	Druckwasser	Flüssige Nitratsalze	Mineralöl	Nitratsalz
Speichertyp	Sensibel fest	Sensibel flüssig	Sensibel flüssig	Sensibel flüssig	Latent
Typ. Temperatur °C	400 bis 1 600	150 bis 230	170 bis 560	RT bis 300	120 bis 330
Wärmeträger	Gase	Sattdampf, Druckwasser	Typ. Wärme- übertragung auf (überhitzten) Dampf	Typ. Wärme- übertragung auf ORC	Dampf, maximale Überhitzung 330 °C
Druck Speichermedium	drucklos	5 bis 30 bar	drucklos	drucklos	drucklos
Sicherheitsaspekte	Hohe Temperatur	Druckgerät	brandfördernd	brennbar	brandfördernd
Medium kWh/m ³	70 bis 150	bis 100	75 bis 200	50 bis 150	50 bis 200
Medium kWh/t	50 bis 100	bis 100	40 bis 110	60 bis 190	30 bis 100
Typisches ΔT	100 bis 500 K	10 bis 100 K	100 bis 275 K	100 bis 275 K	20 K
Medium kW/m ³	20 bis 40	bis 3 000	Wärmeübertrager	Wärmeübertrager	5 bis 500
Medium kW/t	15 bis 25	bis 3 000	Wärmeübertrager	Wärmeübertrager	3 bis 300
Konstante Leistung	nein	nein	ja	ja	nein
Markteinführung	vor 1900	1920 bis 1930	2008	vorkommerziell	vorkommerziell
Power-to-Heat-Status	F&E	kommerziell	verfügbar	verfügbar	F&E

Quelle: BWK 71 (2019) no. 5



S3 Thermische Energiespeicher

Funktionsweise eines sensiblen Hochtemperatur-Großspeichers (Keramik, Gestein)



Solarinstitut Jülich, Prof. Ulf Herrmann

Power-to-heat:
Hochtemperatur:
bis zu 1000°C
heiße Keramik
(„Regenerator“)

Ziel:
Überbrückung
längerer Zeiträume
ohne Strom-
einspeisung
(„Dunkelflaute“)

Beispiel:
Forschungsprojekt
multiTESS, Jülich,

Quelle: BWK 71
(2019) no. 6

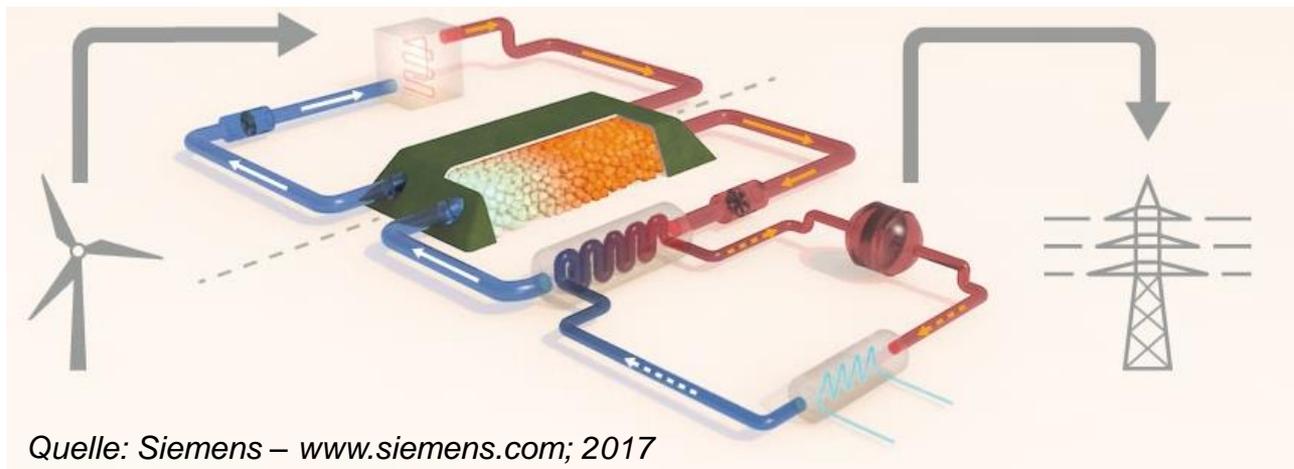
S3 Thermische Energiespeicher

Funktionsweise eines sensiblen P2H-Regenerator-Großspeichers (Keramik, Gestein)

- **Power-To-Heat-Verfahren (P2H):** Umwandlung von el. Energie in thermische Energie
 - Bereitstellung von Nahwärme
 - Nutzung von zeitweiligen Erzeugungsüberschüssen

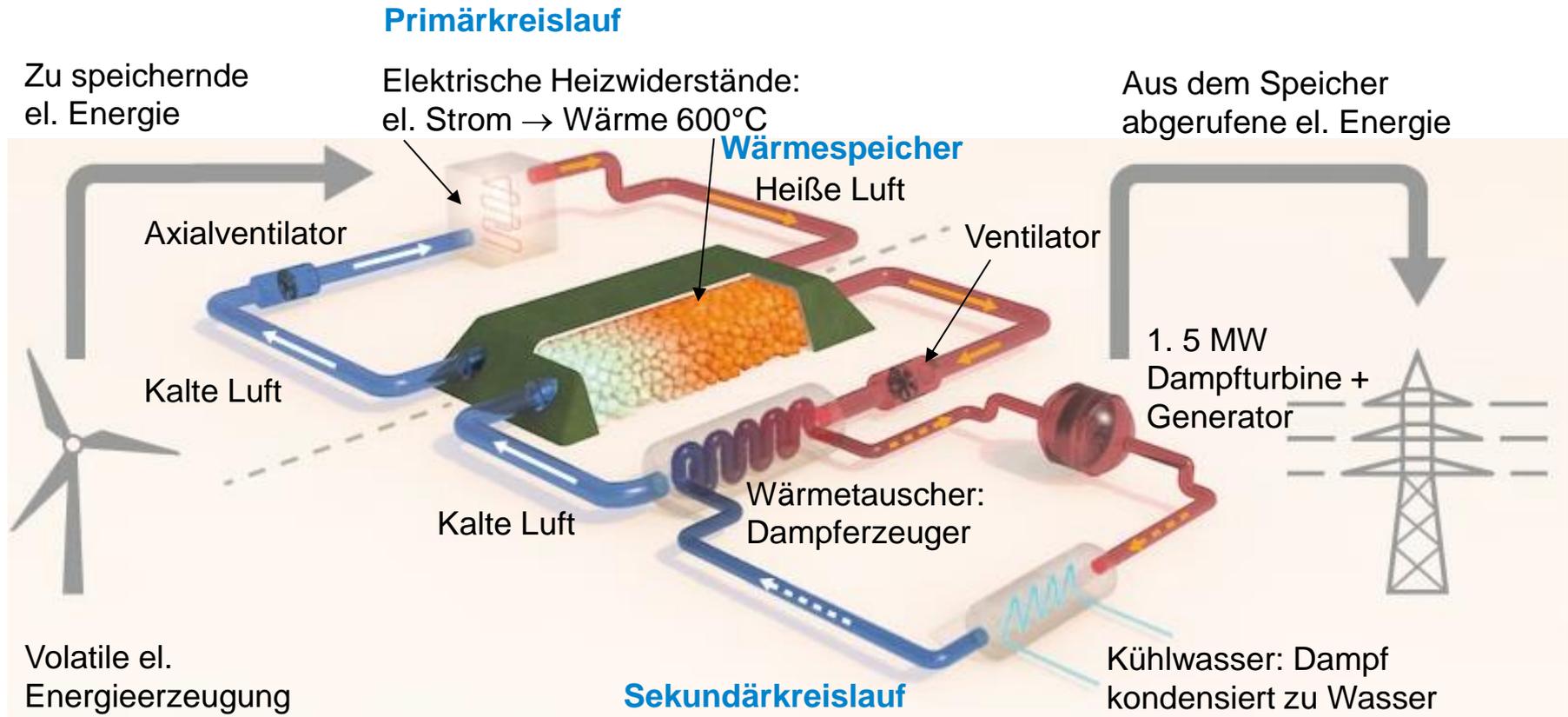
Beispiel: Hochtemperatur-Wärmespeicher 36 MWh: Kostengünstiges System

- Strom wird in Wärme umgewandelt \Rightarrow **heiße Luft** erwärmt eine Steinschüttung auf über **600 °C** (2000 m³, 400 m²) . Ein-Ausspeicher-Wirkungsgrad: 25%, Ziel: 50%
- **Zurückgewinnung des Stroms über einen 1.5 MW-Dampfkraftprozess:**
Kalte Luft wird in den Speicher geleitet, diese erhitzt sich und heizt einen Kessel
- Modell- und Testanlage *Hamburg-Bergedorf*: 36 MWh, 400 m² Wärmespeicherfläche



S3 Thermische Energiespeicher

Power-to-heat: Schematische Anordnung



Wärmespeicher:

2000 m³ Gesteinsschüttung, thermisch isoliert

Quelle: Siemens – www.siemens.com; 2017

S3 Thermische Energiespeicher

Power-to-heat: *Hamburg-Bergedorf*, 36 MWh



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



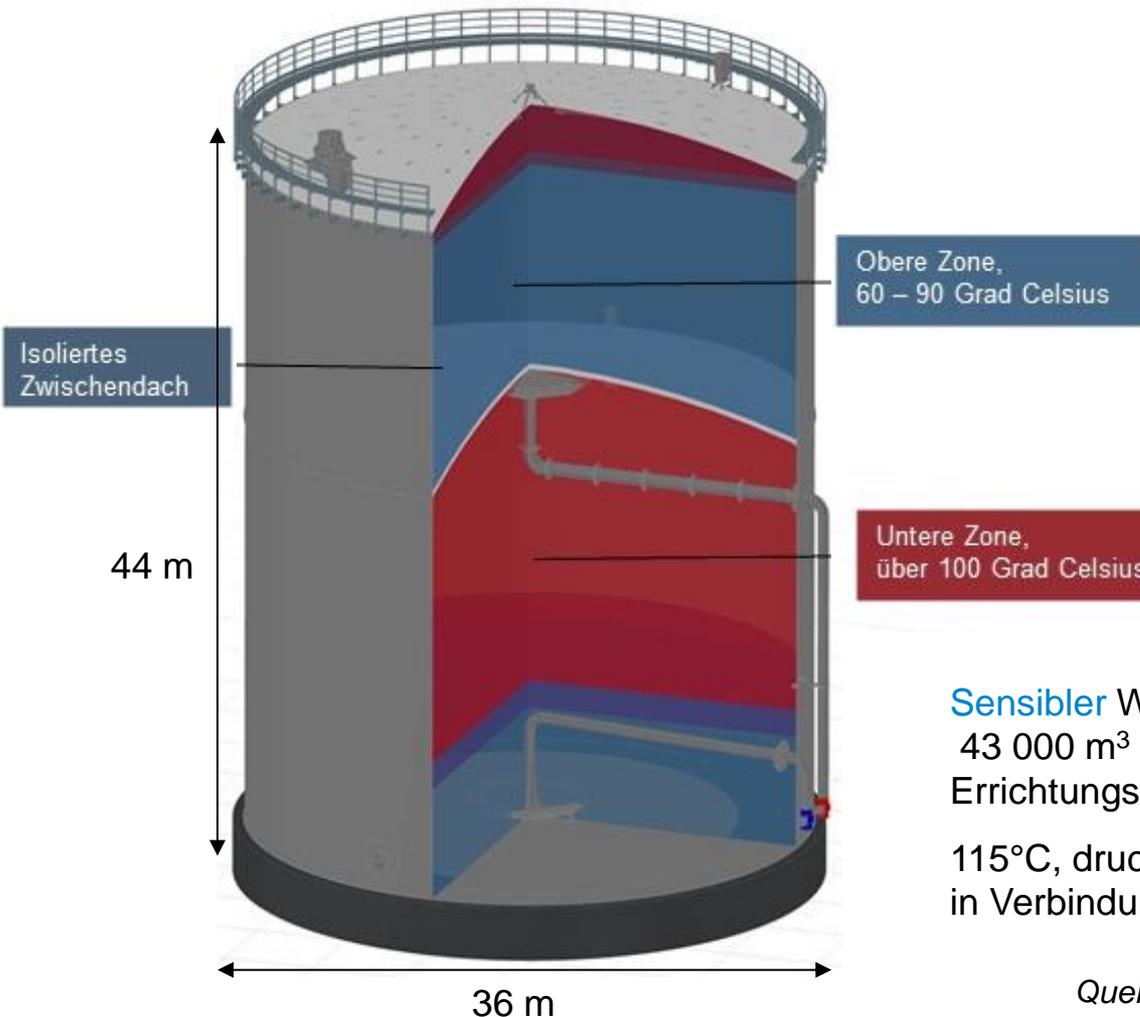
Bild: Siemens Gamesa Renewable Energy

Quelle: Siemens Gamesa Renewable Energy & BWK 71 (2019), no. 6



S3 Thermische Energiespeicher

Zweizonen-Wärmespeicher, Stadtwerke Duisburg



Sensibler Warmwasserspeicher:
Zwei-Zonen-Technologie
(Dr. Anders Hedbäck, Schweden):

Speichervolumen durch Zwischendach in obere u. untere Zone geteilt, die über Leitungen miteinander verbunden sind.

Obere Zone (60 ... 90 °C warmes Wasser): **Sein Eigengewicht** erzeugt Gewichtsdruck auf untere Zone, sodass diese trotz > 100 °C heißes Wasser nicht verdampft → Speicherung von Wasser mit > 100°C in drucklosem Behälter möglich!

Sensibler Warmwasserspeicher *Duisburg-Wanheim*:
43 000 m³ Wasser, 1.45 GWh,
Errichtungskosten 20 Mio. Euro!

115°C, druckloser Speicher,
in Verbindung mit einem GuD-Kraftwerk

Quelle: Stadtwerke Duisburg, 2019

S3 Thermische Energiespeicher

Zweizonen-Wärmespeicher, *Stadtwerke Kiel*

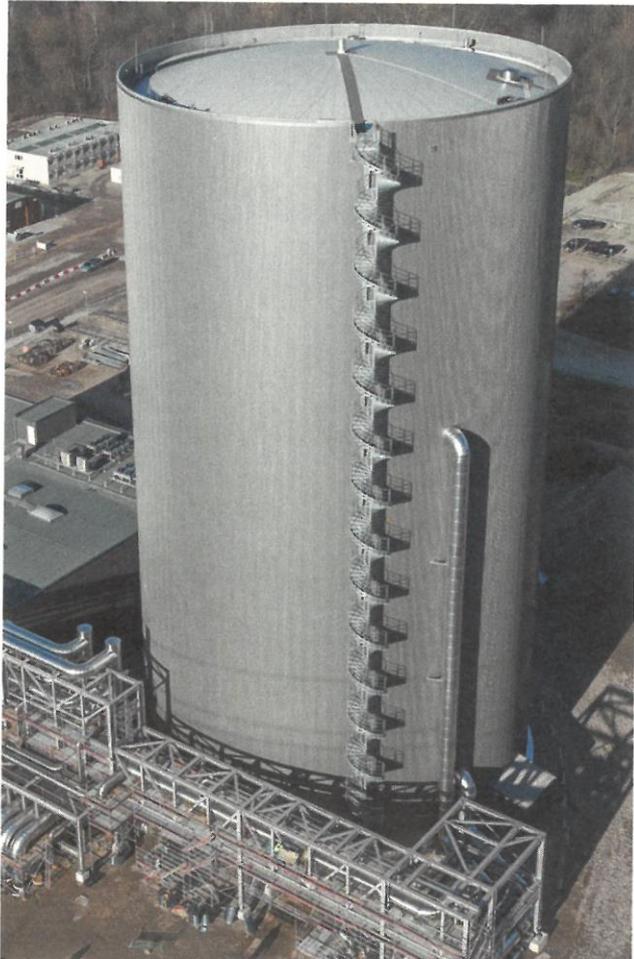


Bild: Stadtwerke Kiel

Sensibler Warmwasserspeicher:
30 000 m³ Wasser, 1.5 GWh,

115°C, druckloser Speicher,
in Verbindung mit einem Blockheizkraftwerk (BHKW)
mit Gasmotoren und Elektrokessel

Das BHKW stellt Strom und Wärme bereit

Zwei-Zonen-Technologie
(nach *Anders Hedbäck, Schweden*)

Quelle: *BWK 71 (2019) no. 6*

S3 Thermische Energiespeicher

Sensibler, saisonaler Wasserwärmespeicher

Marstal, Aerø, DK



Solares Fernwärmekonzept mit saisonalem Erdbeckenwärmespeicher in *Marstal* auf der dänischen Insel *Aerø* (2012): Solarthermische Großanlage (23.4 MW_{th}, Solarkollektoren mit 33 300 m² Fläche), Erdbecken mit 75 000 m³ Wassereinhalt (= 4350 MWh gespeicherte thermische Energie bei Speichertemperatur 75 °C, Umgebungstemperatur 25°C))

Zusätzlich: Biomasse-Heizkraftwerk mit Anlage am selben Ort

S3 Thermische Energiespeicher

Sensibler Flüssigsalz-Wärmespeicher *Andasol 3*



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Flüssigsalz-Wärmespeicher

Quelle: *BWK 70 (2018) no. 4*



Bild: Andasol 3

Quelle: *wikipedia.de*



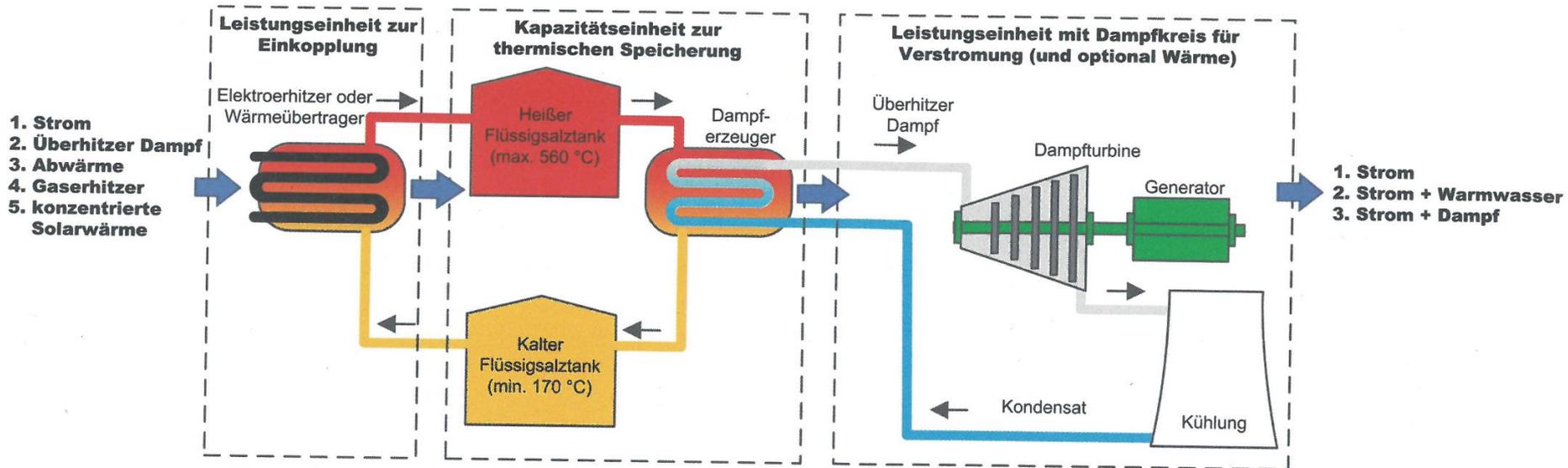
Flüssigsalz-Wärmespeicher für 1000 MWh gespeicherte thermische Energie
im solarthermischen Kraftwerk *Andasol/Granada/Spanien*,
Peakpower: 3 Einheiten: $3 \times 50 = 150$ Megawatt (MW); im Jahresmittel: 60 MW



S3 Thermische Energiespeicher

Sensibler Flüssigsalz-Wärmespeicher

Quelle: BWK 71 (2019) no. 5



Unterschiedliche Arten der Wärmeeinspeicherung

Unterschiedliche Arten der Wärmenutzung

z. B. el. Strom → Wärme → el. Strom

S Speicher

4. Pumpspeicherkraftwerke

1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)

S4 Pumpspeicherkraftwerke

Allgemeines

• Pumpspeicherkraftwerk:

Speicherung von elektrischer Energie in Form von potentieller Energie W_p durch Hinaufpumpen von Wasser

$$W_p = m \cdot g \cdot h$$

• El. Energie zurückgewinnen:

Wasser fließt bergab \Rightarrow erzeugt über Wasserturbine und Generator el. Energie

- Bei Kraftwerken mit *Pelton*-Turbine ist eine zusätzliche Hochdruckpumpe nötig
- *Francis*-Turbinen eignen sich auch zum Pumpbetrieb

Beispiel:

Kavernen-Pumpspeicherwerk *Bad Säckingen*,
Schluchseewerk AG, *Schwarzwald*, 4 x 90 MW =
360 MW gen./296 MW pumpen, $h = 400$ m, *Eggberg-*
becken 2.1 Mio. m³ Speichervolumen, $W_p = 2064$ MWh,
4 *Francis*-Turbinen, 4 Speicherpumpen

Quelle: Wikipedia.de



S4 Pumpspeicherkraftwerke

Betrieb in *Deutschland*

Ausgleich von Energieschwankungen im deutschen Netz:

a) *Deutschland*: Pumpspeicherleistung ca. 7 GW für 4 ... 8 h/Tag $\Rightarrow W = 40 \dots 50$ GWh

Beispiel: 2006: Erzeugte el. Energie: 4042 GWh, Pumparbeit: 5829 GWh
Wirkungsgrad: $4042/5829 = 70 \%$

b) Energieaustausch mit den Pumpspeicherkraftwerken in *Österreich*

2014:

Stromexport: *Deutschland* \rightarrow *Österreich* 39.2 TWh,

Import: *Österreich* \rightarrow *Deutschland* 17.0 TWh

Deshalb:

Bei GLEICHEM Speichervermögen: **Ausbau der österreichischen Pumpspeicher-Kraftwerksleistung (PS)** zur Erhöhung der Pumpspeicherleistung:

z. B.: 1) Kraftwerk *Kops / Vorarlberg*: PS: 247 MW („alt“) + PS: 450 MW („neu“) = 697 MW

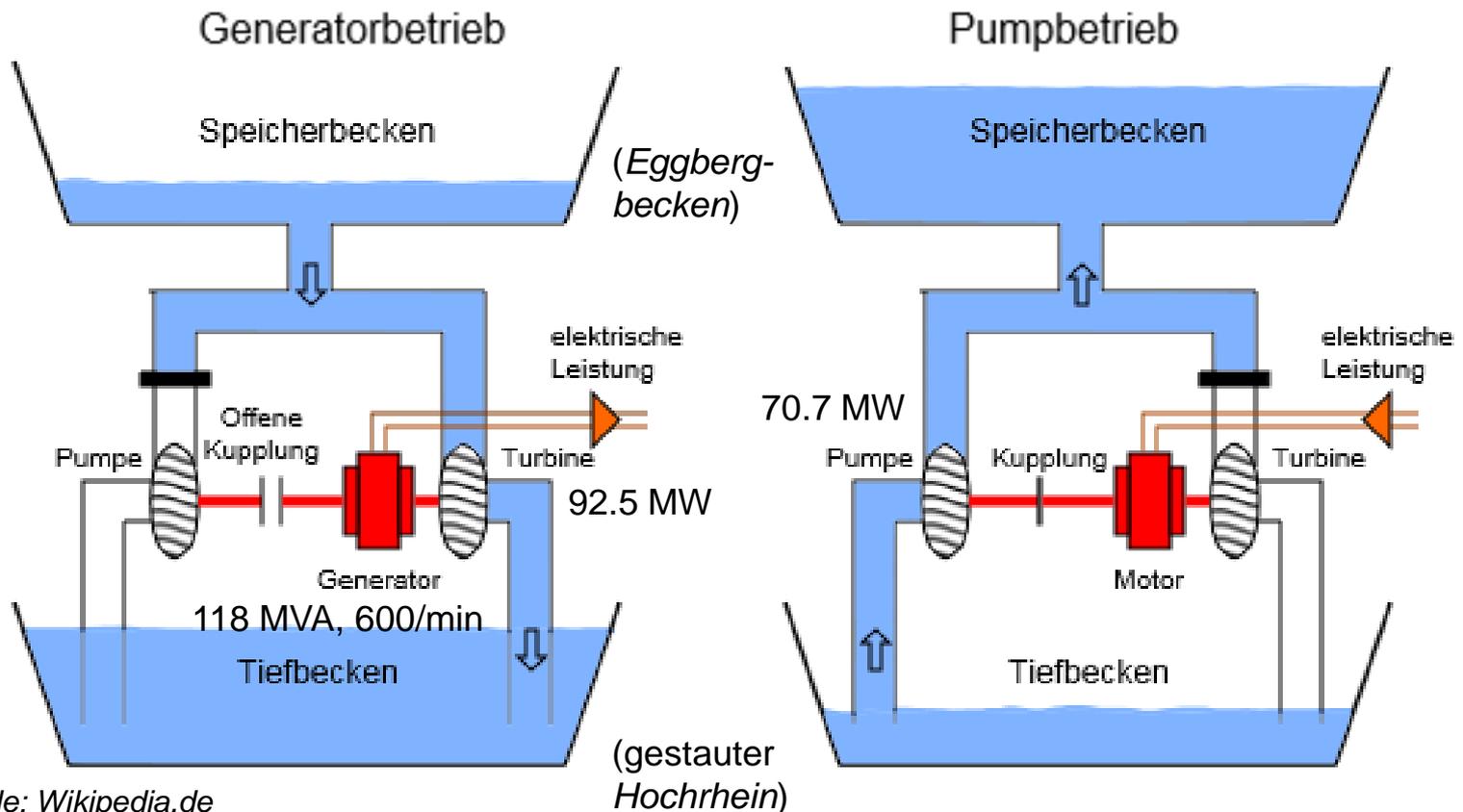
2) Kraftwerk *Reißeck / Kärnten*: KW 67 MW („alt“) + PS: 430 MW („neu“) = 430 MW

3) Kraftwerk *Kaprun / Salzburg*: PS: 130 MW („alt“) + PS: 480 MW („neu“) = 610 MW

S4 Pumpspeicherkraftwerke

Betrieb mit getrennter Turbine und Pumpe

Beispiel: Betrieb mit getrennter Turbine und Pumpe (z. B: *PS Bad Säckingen*, 50 Hz)



S4 Pumpspeicherkraftwerke

Kennwerte

- Umwandlung von elektrischer in potenzielle Energie
- Anlagen mit natürlichem Zulauf im Oberbecken realisierbar
→ zusätzliche Nutzung als Wasserkraftwerk

Leistung	2 ... 2000 MW
Energie gespeichert	bis 8000 MWh
Energiedichte (gravimetrisch)	0.1 ... 3.3 Wh/kg *)
Energiedichte (volumsbezogen)	0.1 ... 3.3 Wh/l (1 l H ₂ O ↔ 1 kg)
Zykluswirkungsgrad	70 ... 85%
Selbstentladung	Verdunstung
Lebensdauer (Zeit)	40 ... 100 a
Lebensdauer (Zyklen)	> 30 000

Vorteile	Nachteile
Ausgereifte Technik	Eingeschränkte Verfügbarkeit von Standorten
Hohe Energiekapazitäten realisierbar	Hoher Flächenbedarf
	Erheblicher Eingriff in die Natur

*) $h = 100 \dots 1000 \text{ m}$:

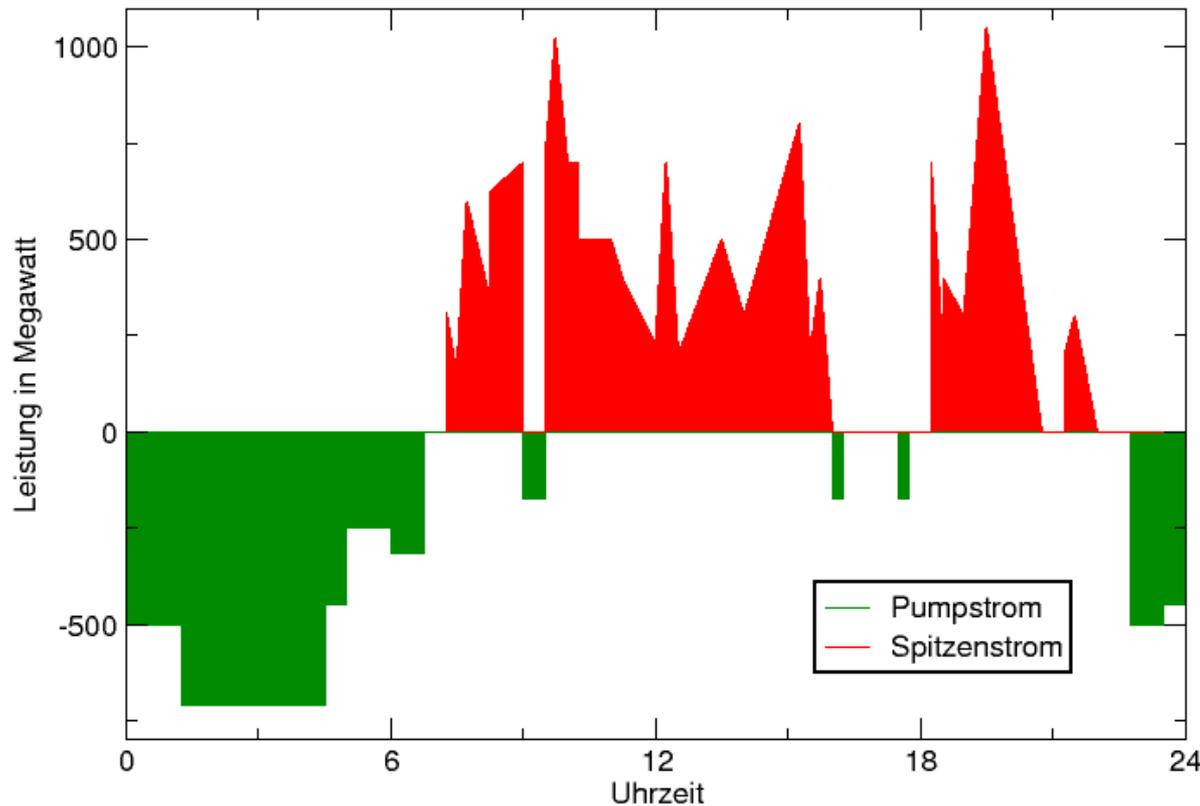
$$W_p / m = g \cdot h = 0.27 \dots 2.7 \text{ Wh/kg}$$

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

S4 Pumpspeicherkraftwerke

Betrieb eines Pumpspeicherkraftwerks

„Klassischer“ Tagesgang eines Pumpspeicher-Kraftwerks



Quelle: Wikipedia.de

„Klassischer“ Pumpspeicher-Betrieb:

Nachts: Überschüssigen Strom der durchlaufenden thermischen Kraftwerke zum Pumpen verwenden

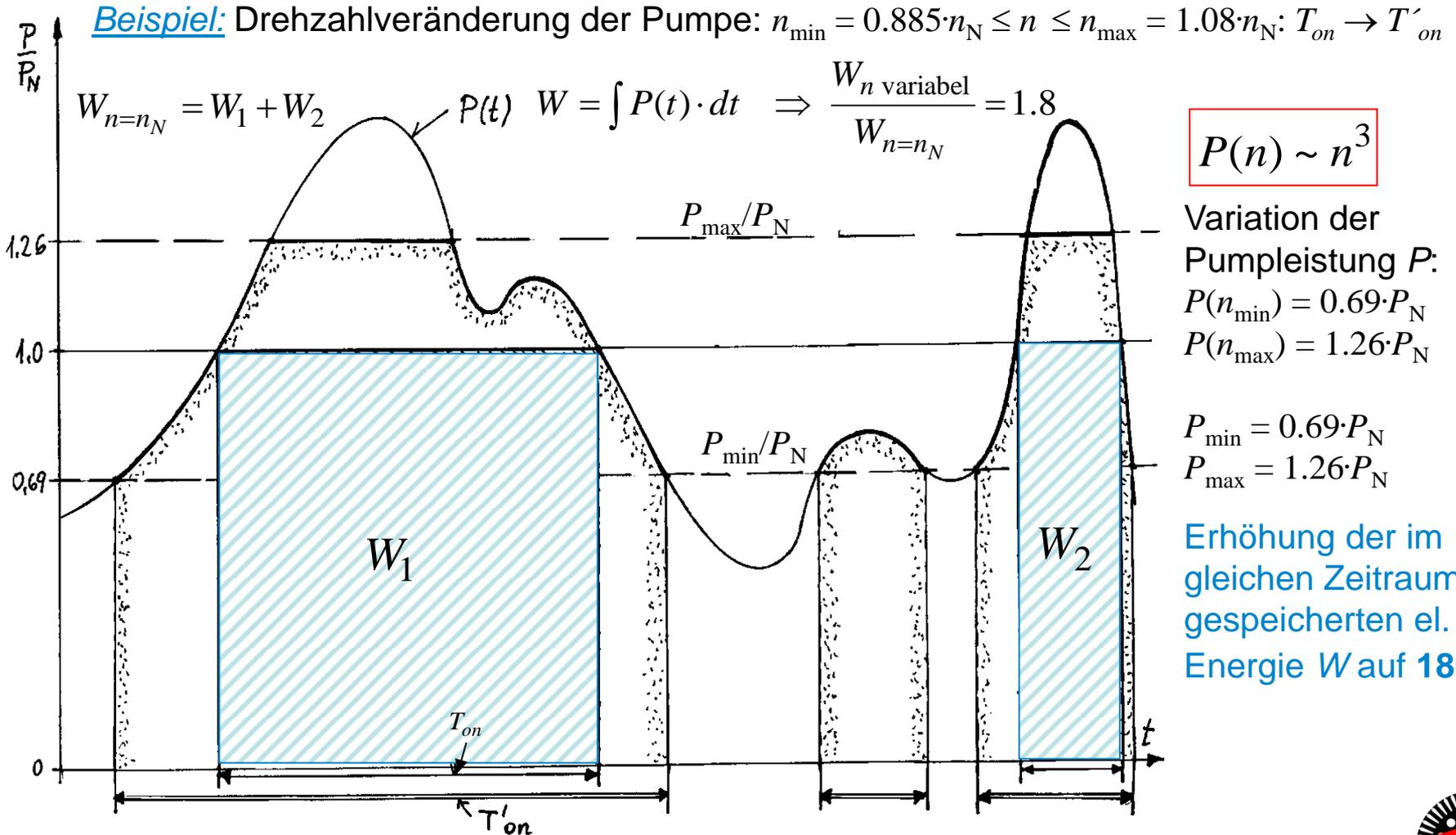
Tagsüber: Spitzenstrom zur Mittags- und Abendspitze liefern

Aktuelle Betriebsweise:

Auf Grund des hohen volatilen Energieanteils aus Wind und Sonne Wechsel vom Pumpen zum „Turbinieren“ oft in Abschnitten von 10 Minuten \Rightarrow hohe Lastwechselzahl \Rightarrow hohe Materialbeanspruchung

S4 Pumpspeicherkraftwerke

Erhöhung der Einsatzzeit der Pumpspeicherung durch drehzahlveränderbaren Betrieb



S4 Pumpspeicherkraftwerke

Goldisthal/Thüringen Pumpspeicherkraftwerk

Oberbecken

Pumpspeicher-Kraftwerk *Goldisthal/Thüringen* 1060 MW



Kavernenkraftwerk, 4 Generator-Pumpturbinen-Einheiten

Unterbecken

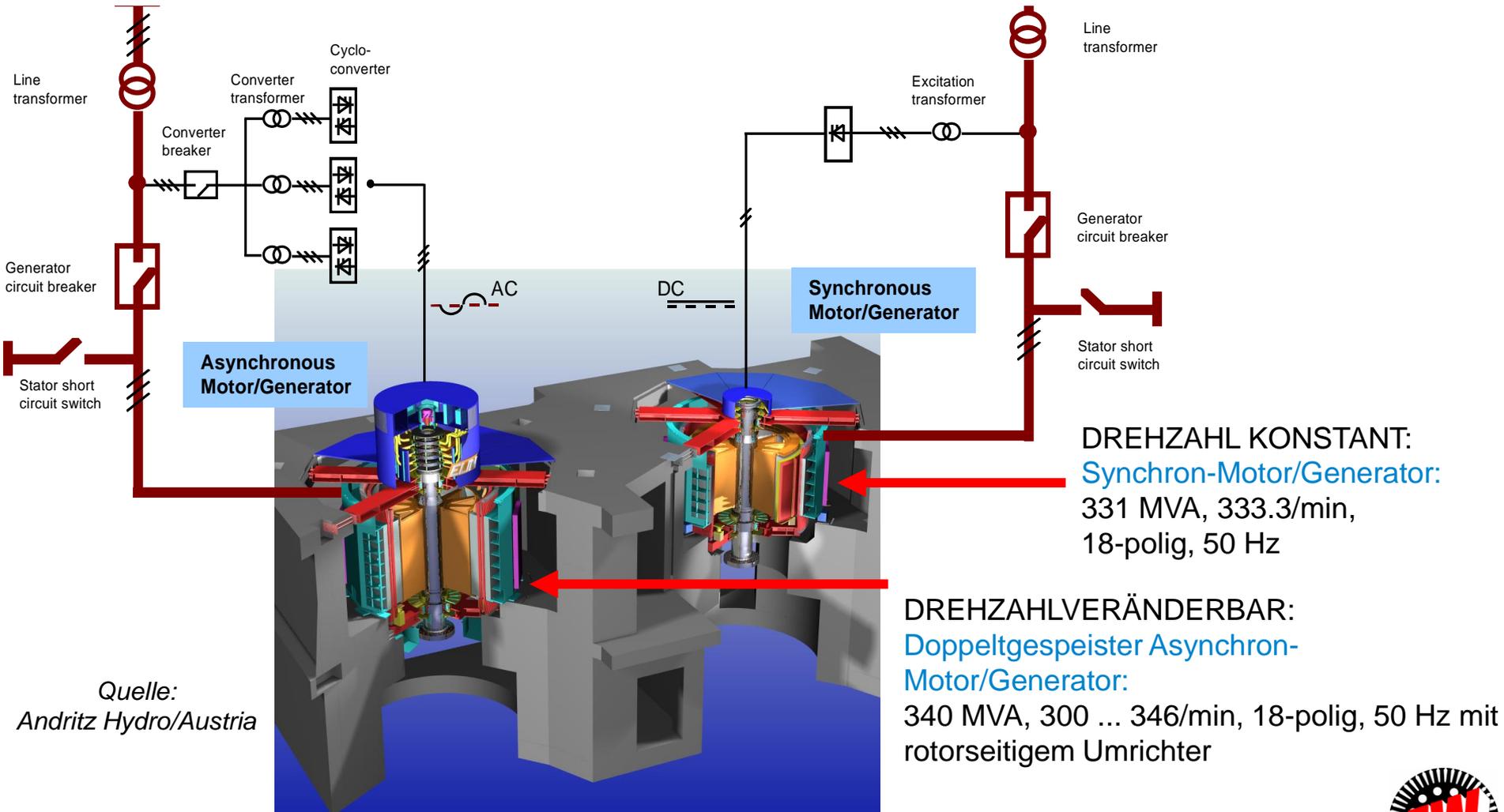
Quelle: *BWK 67*, 2015, no. 1/2

S4 Pumpspeicherkraftwerke

Goldisthal/ Thüringen Pumpspeicherkraftwerk



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



S4 Pumpspeicherkraftwerke

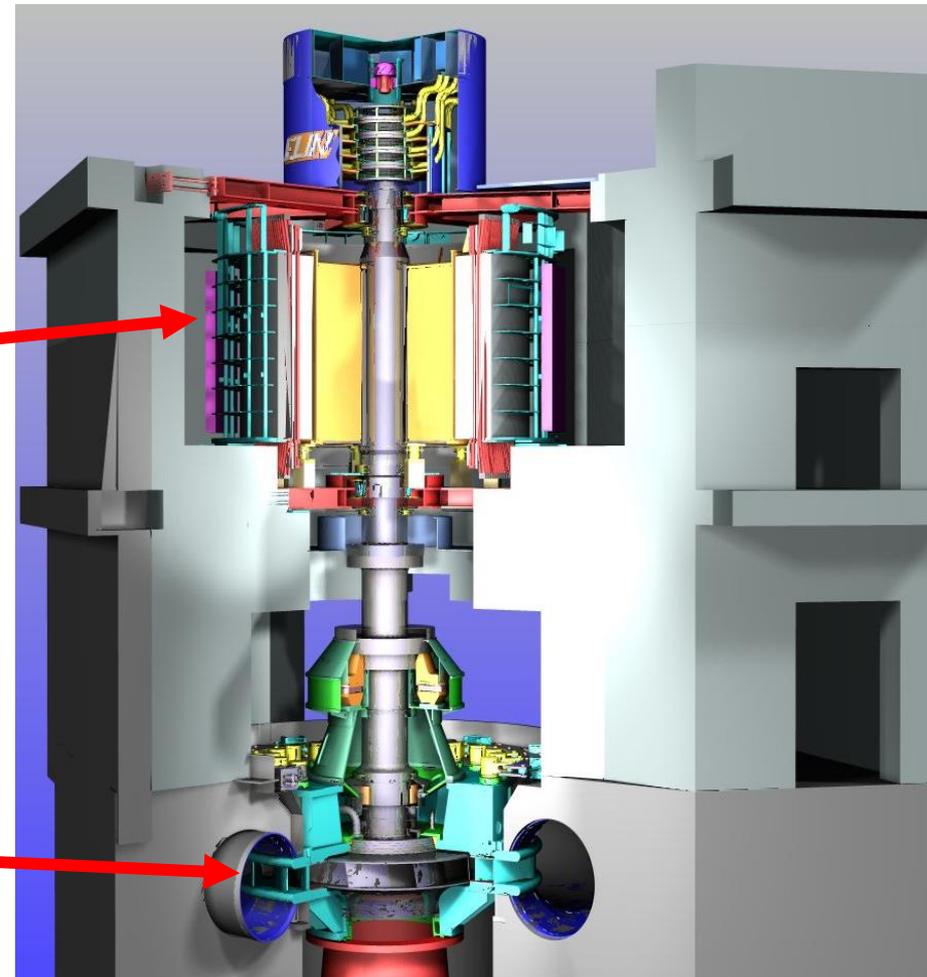
Goldisthal/ Thüringen Pumpspeicherkraftwerk



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

DREHZAHLVERÄNDERBAR:
Doppeltgespeister Asynchron-
Motor/Generator:
340 MVA, 300 ... 346/min, 18-polig,
50 Hz, mit rotorseitigem Umrichter

Pumpturbine



Quelle: Andritz Hydro/Austria



S Speicher

5. Druckluftspeicher

1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)

S5 Druckluftspeicher

Allgemeines

Druckluftspeicher: Umwandlung von elektrischer Energie in Druckenergie in Form von komprimierter Luft

- a) Diabatisch arbeitende Speicher (Wärmemenge Q nicht konstant):** $\eta_{\max} = \text{ca. } 54\%$
- Bei Verdichtung (= Erhitzung der Luft) anfallende Wärme wird an die Umgebung abgegeben
 - Bei Expansion (Abkühlung der Luft) Zufeuerung einer Turbine zur Vermeidung von Vereisung durch die Luftrestfeuchte

- b) Adiabatisch arbeitende Speicher ($Q = \text{konst.}$):**
- Zwischenspeicherung der Kompressionswärme und erneute Zugabe bei Expansion
 - Steigerung des Wirkungsgrads auf etwa 70%
- Meist im offenen **Prozess einer Gasturbine** eingesetzt als Verbrennungsluft aus dem Druckluftspeicher
 - Bei **Nutzung von Kavernen als Speichervolumina:**
Eingeschränkte geographische Verfügbarkeit

S5 Druckluftspeicher

Eigenschaften

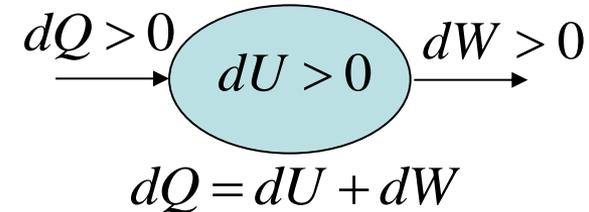
$$-p \cdot dV = dU - dQ$$

Komprimieren: $dV < 0$: $-p \cdot dV > 0 \Rightarrow dW = p \cdot dV < 0 \Leftrightarrow$ zugeführte Arbeit W

a)
b)
durch Verdichter

a) Erhöhung der inneren Energie der Luft: $dU > 0$

b) Abgegebene Kompressionswärme: $dQ < 0 \Rightarrow -dQ > 0$

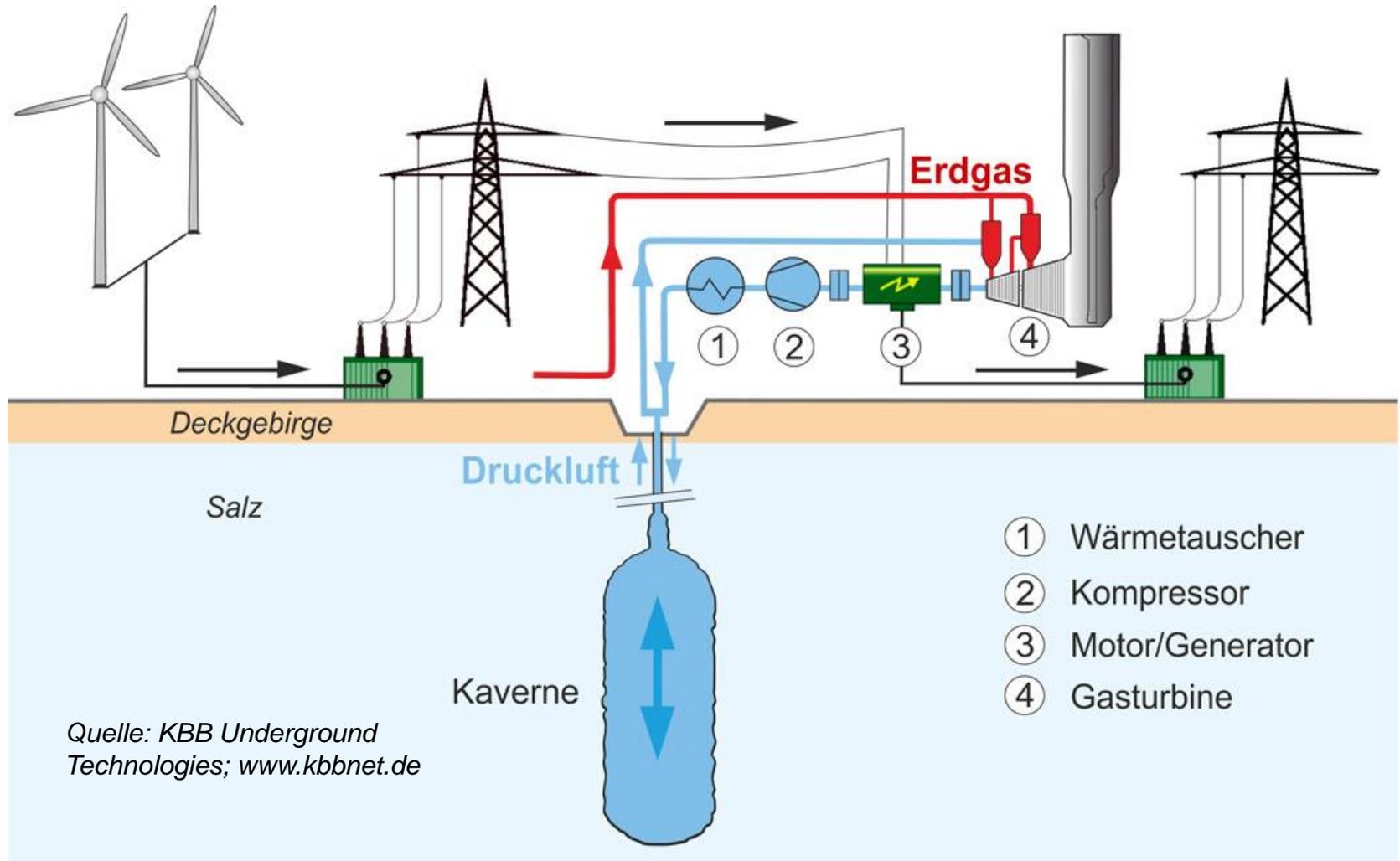


Leistung	10 ... 600 MW
Energie gespeichert	500 ... 5000 MWh
Energiedichte (volumenbezogen)	1 ... 6 Wh/l
Zykluswirkungsgrad	diabatisch: 42 ... 54% adiabatisch: 60 ... 70%
Lebensdauer (Zeit)	30 ... 40 a
Lebensdauer (Zyklen)	> 30 000

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

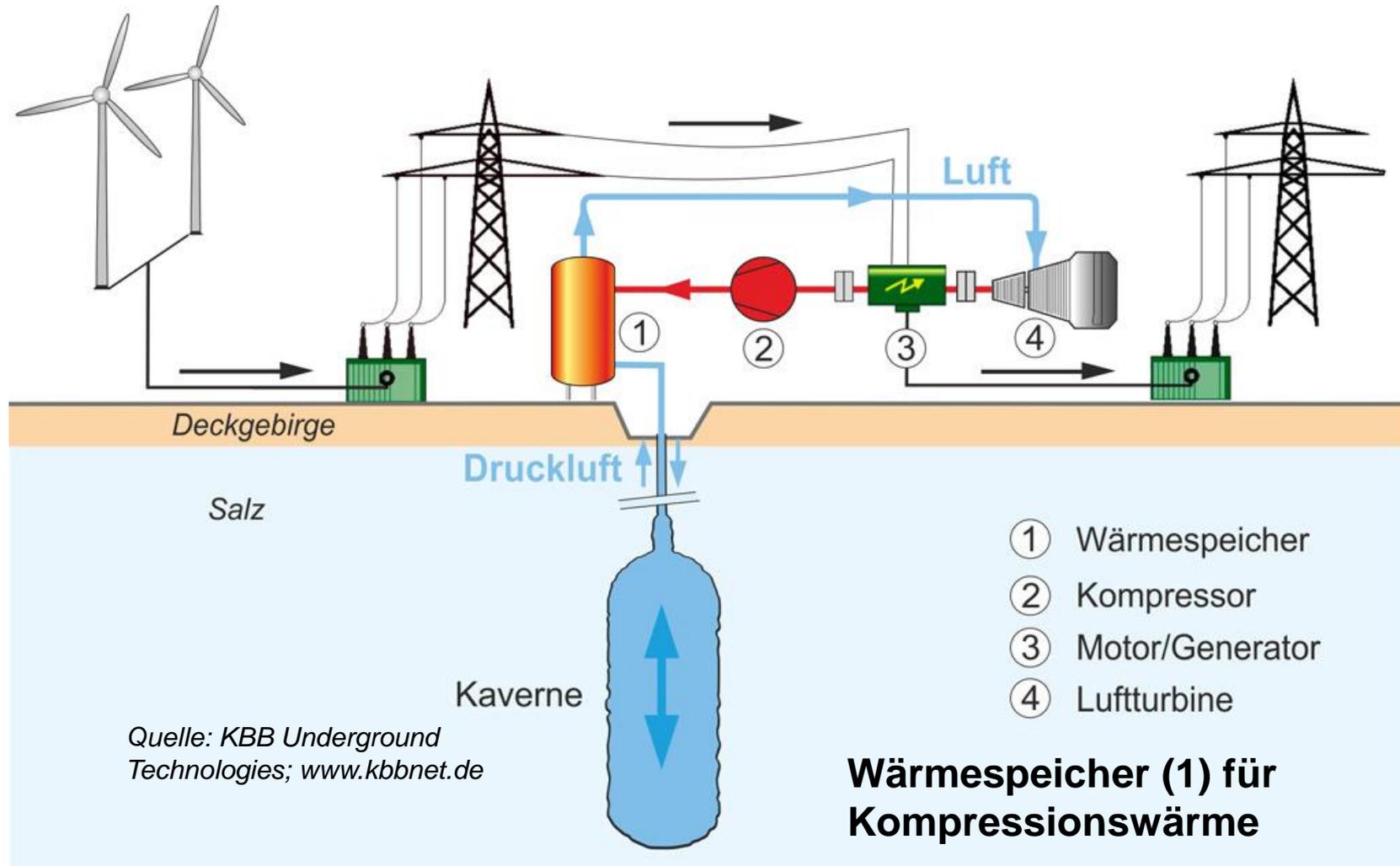
S5 Druckluftspeicher

Diabatischer Speicher mit Gasturbinen-KW



S5 Druckluftspeicher

Adiabatischer Speicher mit Luftturbinen-KW



S5 Druckluftspeicher

Diabatisches Druckluftspeicher-Kraftwerk *Huntorf*

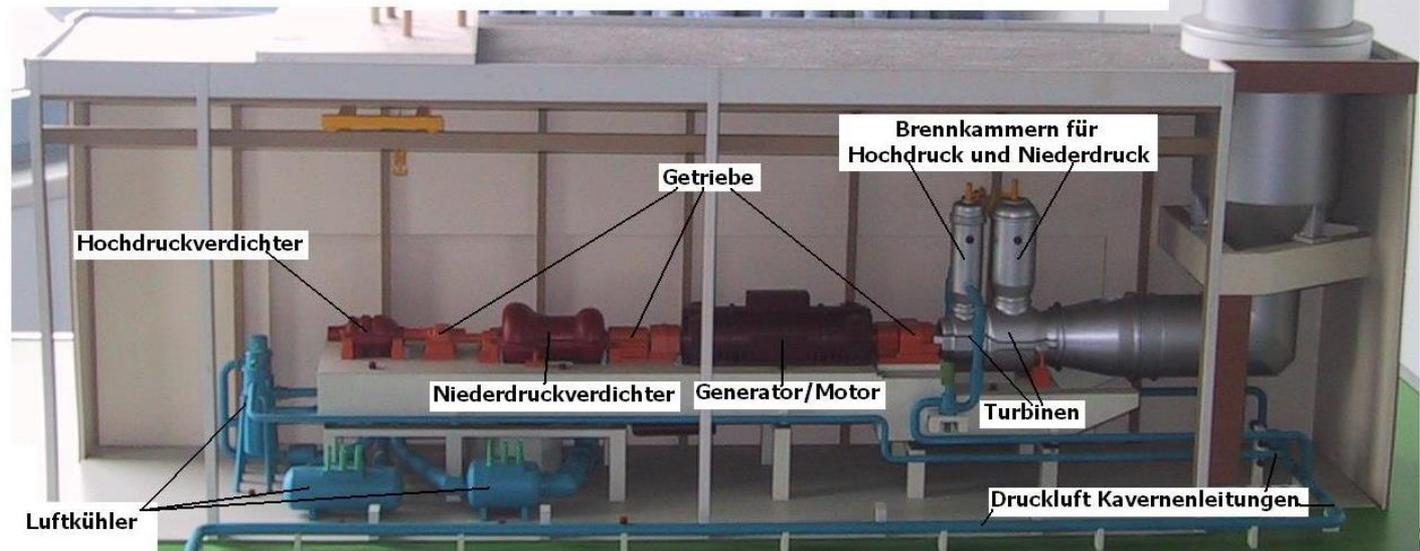


TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Kraftwerk *Huntorf* (1978: 290 MW; seit 2006: 321 MW): Regelkraftwerk

Stromüberschuss: 72000 t Pressluft komprimiert (46 ... 72 bar) in Kavernen gepumpt (Hoch- und Niederdruck-Kompressoren: 60 MW_{el}, ca. 8 h Pumpzeit)

Strombedarf: Pressluft aus Kaverne mit Erdgas in Brennkammer der Gasturbine verbrannt: 321 MW für 2 h möglich



Quelle: Wikipedia.de



S5 Druckluftspeicher

Druckluftspeicher-Kraftwerk *Huntorf* (1)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Quelle: *Wikipedia.de*



S5 Druckluftspeicher

Druckluftspeicher-Kraftwerk *Huntorf* (2)



Quelle: *BWK 68* (2016) no. 11

Blick vom Niederdruck-Verdichter über den Generator zu den Brennkammern

S Speicher

6. Schwungmassenspeicher

1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. **Schwungmassenspeicher (Mech)**
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)

S6 Schwungmassenspeicher

Allgemeines - Vorteile

Schwungradspeicherung: Ein Schwungrad (Trägheitsmoment J) wird über eine E-Maschine als Motor auf eine hohe Drehzahl n beschleunigt und speichert die kinetische Rotationsenergie W

$$W = J \cdot (2\pi \cdot n)^2 / 2$$

Energie zurückgewinnen: Schwungrad wird über **E-Maschine** im elektrischen Generatorbetrieb abgebremst (= bremsende *Lorentz*-Kraft).

Wegen drehzahlveränderbaren Betrieb i. A. **Umrichter** zwischen E-Maschine und Netz nötig, um $f \sim n$ auf $f_{\text{Netz}} = \text{konst.}$ umzurichten.

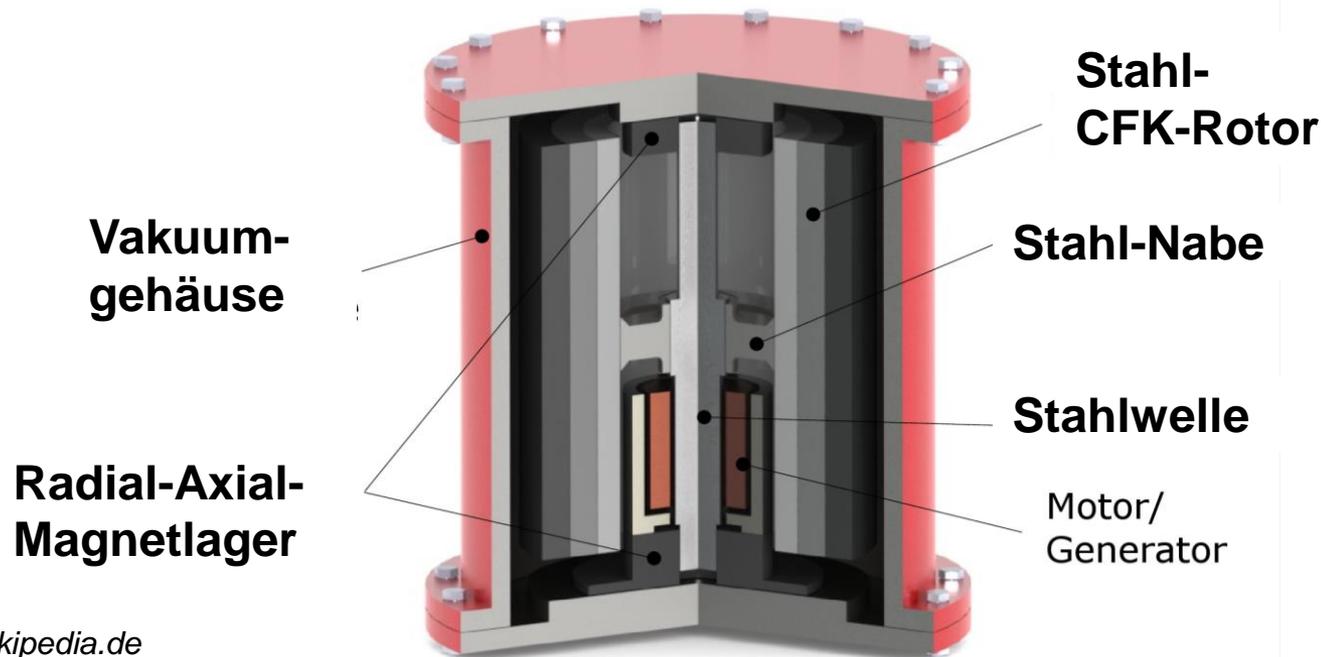
Vorteile:

- Kurze Zugriffszeiten
- Tiefentladung möglich (50% Drehzahl = 75% Entladung)
- Hoher Wirkungsgrad 90% als Kurzzeitspeicher (Sekunden ... Minuten)
- Hohe Zyklenanzahl
- Skalierbare gespeicherte Energie W durch untersch. Schwungradgröße

S6 Schwungmassenspeicher

Eigenschaften - Nachteile

- Nachteile:** Selbstentladung (3 ... 20 %/h) durch Luft-/Lagerreibung:
⇒ magnetische Lagerung, evakuiertes Gehäuse, Leichtbaurotor
(kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff CFK) nötig
⇒ Leistung für Vakuumpumpe u. Magnetlagerung ist Teil der Selbstentladung!
Anlage relativ schwer: 10 kWh ↔ 200 ... 2000 kg Schwungradmasse



Quelle: Wikipedia.de

S6 Schwungmassenspeicher

Eigenschaften

Leistung	2 kW ... 20 MW
Energie gespeichert	25 kWh ... 5 MWh
Energiedichte (gravimetrisch)	5 *) ... 150 **) Wh/kg
Energiedichte (volumenbezogen)	80 ... 300 Wh/l
Zykluswirkungsgrad	90 ... 95%
Selbstentladung (bei stationären Anlagen)	< 20%/h
Lebensdauer (Zeit)	20 a
Lebensdauer (Zyklen)	> 100 000

*) Stahl

**) Kohlefaser

$W_k / m = J \cdot (2\pi \cdot n)^2 / (2 \cdot m)$ Rotierende Masse m ist Rotationszylinder (Radius R): $J = m \cdot R^2 / 2$

$W_k / m = (2\pi \cdot n \cdot R / 2)^2 = (v_u / 2)^2$ Umfangsgeschwindigkeit: $v_u = 2\pi \cdot n \cdot R$

Stahl: $v_{u,max} \approx 250 \text{ m/s} \Rightarrow W_k/m = 4 \text{ Wh/kg}$

Kohlefaser: $v_{u,max} \approx 800 \dots 1000 \text{ m/s} \Rightarrow W_k/m = 44 \dots 70 \text{ Wh/kg}$, Schwungmassenring: bis 150 Wh/kg

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

S6 Schwungmassenspeicher

Schwungradspeicher-Kraftwerke

- **Vergleichsweise kleine Speicherkraftwerke:**
Spitzenleistungen < 20 MW, Stabilisierung der Stromnetzfrequenz,
kurzfristiger Ausgleichsspeicher
- **Modulare Speichieranlagen** aus einzelnen Schwungradspeichern:
Pro Schwungrad < 150 kW,
elektrische Anbindung an das Niederspannungsnetz:
E-Maschine mit Umrichter mit Gleichspannungszwischenkreis



Quelle: Calnetics, USA

S Speicher

7. SuperCaps

1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)

S7 SuperCaps

Allgemeines

- **Kondensator als Energiespeicher:**

Speicherung der Energie W_C im elektrischen Feld E

$$W_C = C \cdot U_C^2 / 2 \quad w_C = \varepsilon \cdot E^2 / 2 \quad W_C = \int_V w_C \cdot dV$$

- Meist Anwendung in der **Leistungselektronik:**

- a) **Zwischenkreiskondensatoren** in Schaltnetzteilen und Umrichtern:

Wechselstrom wird aus dem Gleichrichter aufgenommen und über C (Glättung) dem Wechselrichter eine ausreichend konstante Spannung (DC) zugeführt

- b) **Glättungskondensatoren:** in DC-DC-Wandlern und in DC-Netzteilen

- Energiemenge begrenzt, da C i. A. klein (mF-Bereich)!

- **Ausnahme: Superkondensatoren („SuperCaps“, Ultrakondensatoren)**

Elektrochemische Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität (kF), aber sehr kleine Spannung U im Volt-Bereich

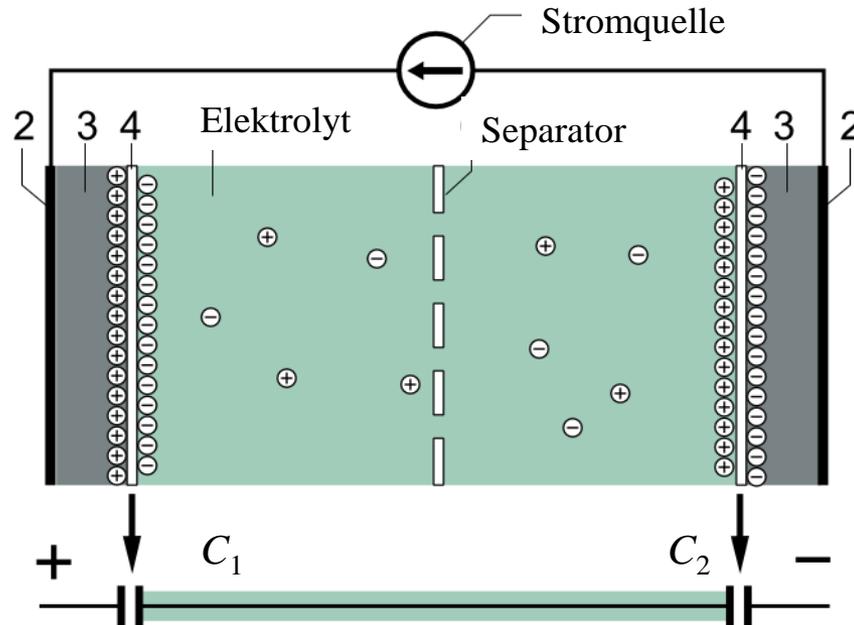
- **Gespeicherte Energie/Masse:** ca. 10% von Akkumulatoren

- **Leistung/Masse:** 10 ... 100-fach größer, weil sie sehr viel schneller ge-/entladen werden!

Deutlich **höhere Schaltzyklenzahl** als bei Akkus!

S7 SuperCaps

Prinzipielle Funktionsweise von SuperCaps



- 2. Metallisierung (Kollektor) *Quelle: wikipedia.de*
- 3. polarisierte Aktivkohle-Elektrode
- 4. Helmholtz-Doppelschicht

Helmholtz-Doppelschicht:

Je eine Lage pos. & neg. Ionen in Gegenüber-Anordnung in der Elektrode bzw. im Elektrolyt

Superkondensatoren:

- Zwei Kohlenstoff-Elektroden,
 - a) durch einen elektrisch durchlässigen Separator (z. B. Glasfaser) **mechanisch getrennt** = kein Elektrodenkurzschluss!
 - b) aber durch einen Elektrolyten (mit pos. & neg. Ionen) **elektrisch verbunden**

- Anlegen einer Spannung U an den Kondensator
 - ⇒ Bildung je einer **Helmholtz-Doppelschicht** an beiden Elektroden
 - ⇒ Serienschaltung zweier Kapazitäten C_1 , C_2
 - ⇒ Gesamtkapazität:

$$C_{ges} = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}$$

(i) **Symmetrische Elektroden:** $C_1 = C_2$:

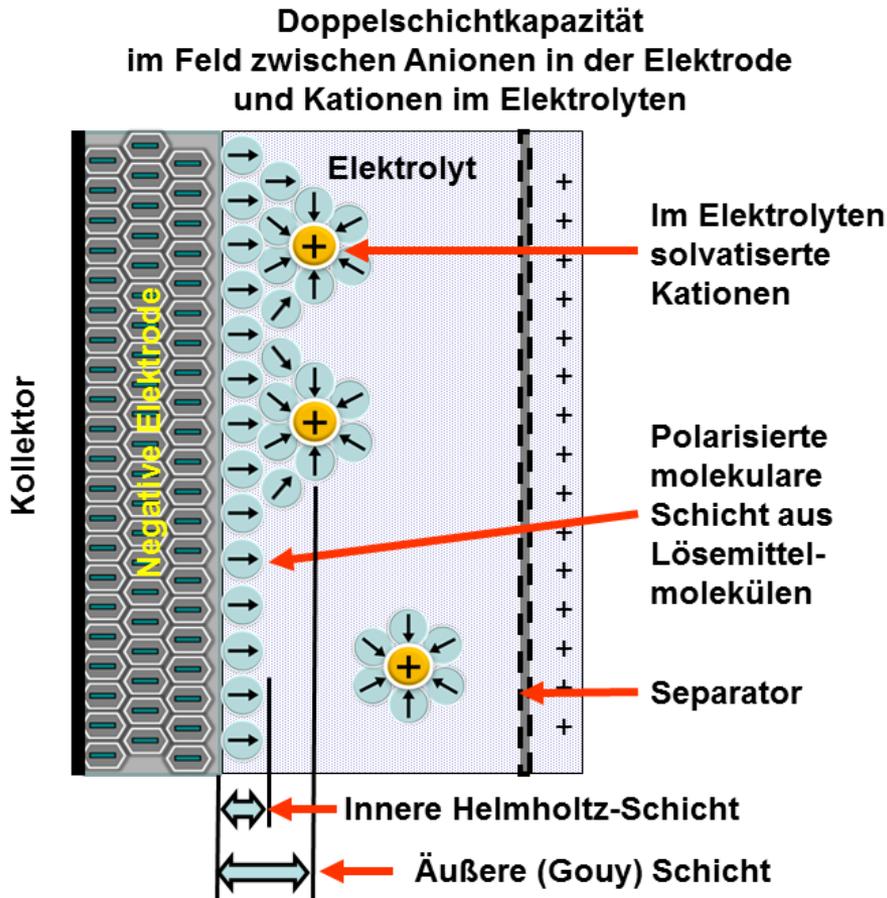
$$C_{ges} = C_1/2$$

(ii) **Asymmetrische Elektroden:** $C_1 \gg C_2$:

$$C_{ges} \approx C_2$$

S7 SuperCaps

Bildung der Helmholtz-Doppelschicht



Ladungstrennung in der Doppelschicht im wässrigen Elektrolyten (z. B.: Salze in H_2O):

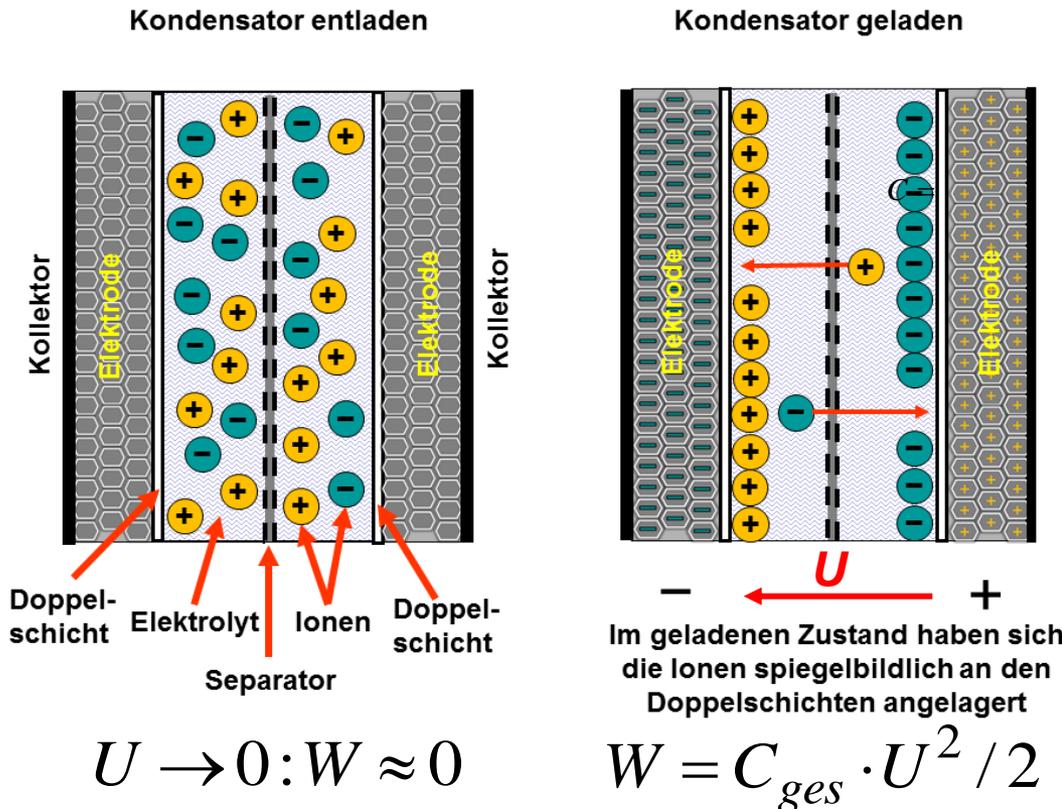
- Anlegen einer Spannung $U \Rightarrow$ Bildung **einer Schicht Ionen** im atomaren Oberflächenbereich der el. leitfähigen Kohlenstoff-Elektrode
- Zweite Schicht aus Elektrolyt-Ionen, umhüllt von Wassermolekülen („solvatisiert“)
- Beide Schichten **getrennt durch eine molekulare Lage** aus polaren Molekülen des Elektrolyt-Lösungsmittels, d. h. bei wässrigen Elektrolyten aus Wassermolekülen.
- Wassermoleküle haften durch Adsorption fest an der Elektroden-Oberfläche, wirken elektrisch trennend, **ähnlich wie das Dielektrikum** in einem konventionellen Kondensator

Quelle: wikipedia.de

S7 SuperCaps

Laden / Entladen = Auf-/Abbau einer Helmholtz-Doppelschicht

- Elektrochemische Kondensatoren besitzen im Gegensatz zu den o. g. konventionellen statischen Kondensatoren **kein Dielektrikum im herkömmlichen Sinn**
- **El. Energie** wird in den jeweiligen **Doppelschichten** gespeichert.



Helmholtz-Doppelschicht:

„Plattenkondensator“ mit Abstand $d =$
Dicke eines Lösungsmittelmoleküls
 $d \approx (1 \dots 10) \text{ nm};$
hoch-aufgeraute sehr große
Oberfläche A ($\times 10^5$) der C-Elektroden

Beispiel: HOHER Kapazitätswert

$$A = 1 \text{ cm}^2 \Rightarrow 10^5 \text{ cm}^2, \epsilon_r = 1$$

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A / d =$$

$$= 1 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 10^5 \cdot 10^{-4} / 10^{-9} = 0.088 \text{ F}$$

Vergleiche: Faktor $1/10^9$ KLEINER:

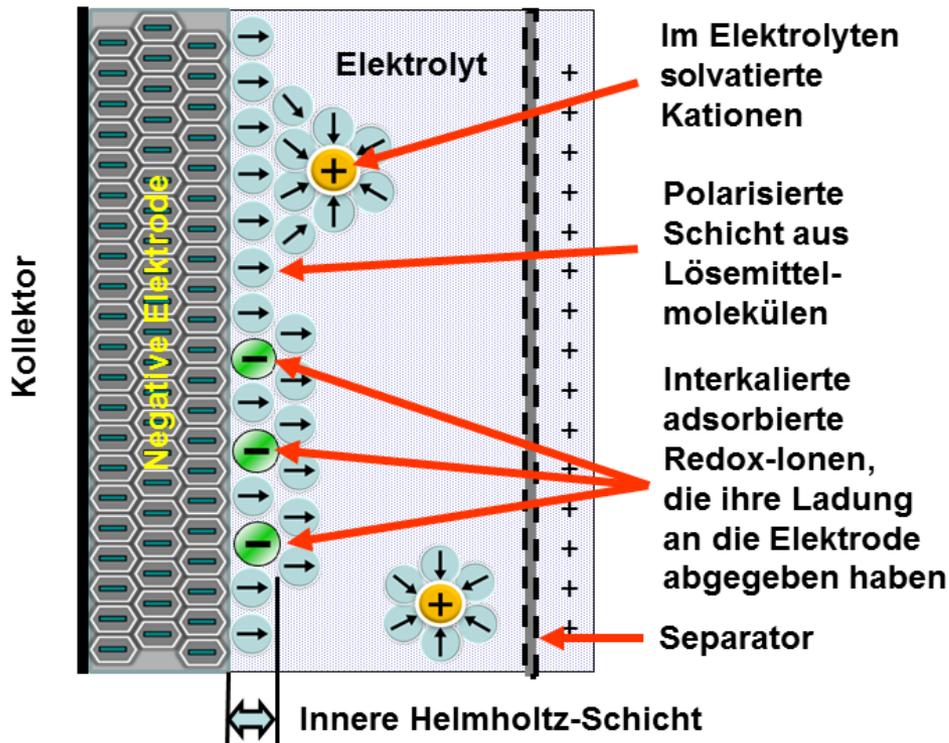
$$A = 1 \text{ cm}^2, \epsilon_r = 10, d = 0.1 \text{ mm}$$

$$C = 0.088 \text{ nF}$$

S7 SuperCaps

Faraday'scher Ladungstausch durch Redox-Reaktion

Doppelschichtkapazität plus Pseudokapazität



• Spezielle Elektrodenmaterialien:

- a) Metalloxide von Übergangsmetallen in den Kohlenstoff-Körper
- b) Leitfähige Polymere (z. B. Polyanilin) auf der Kohlenstoff-Struktur

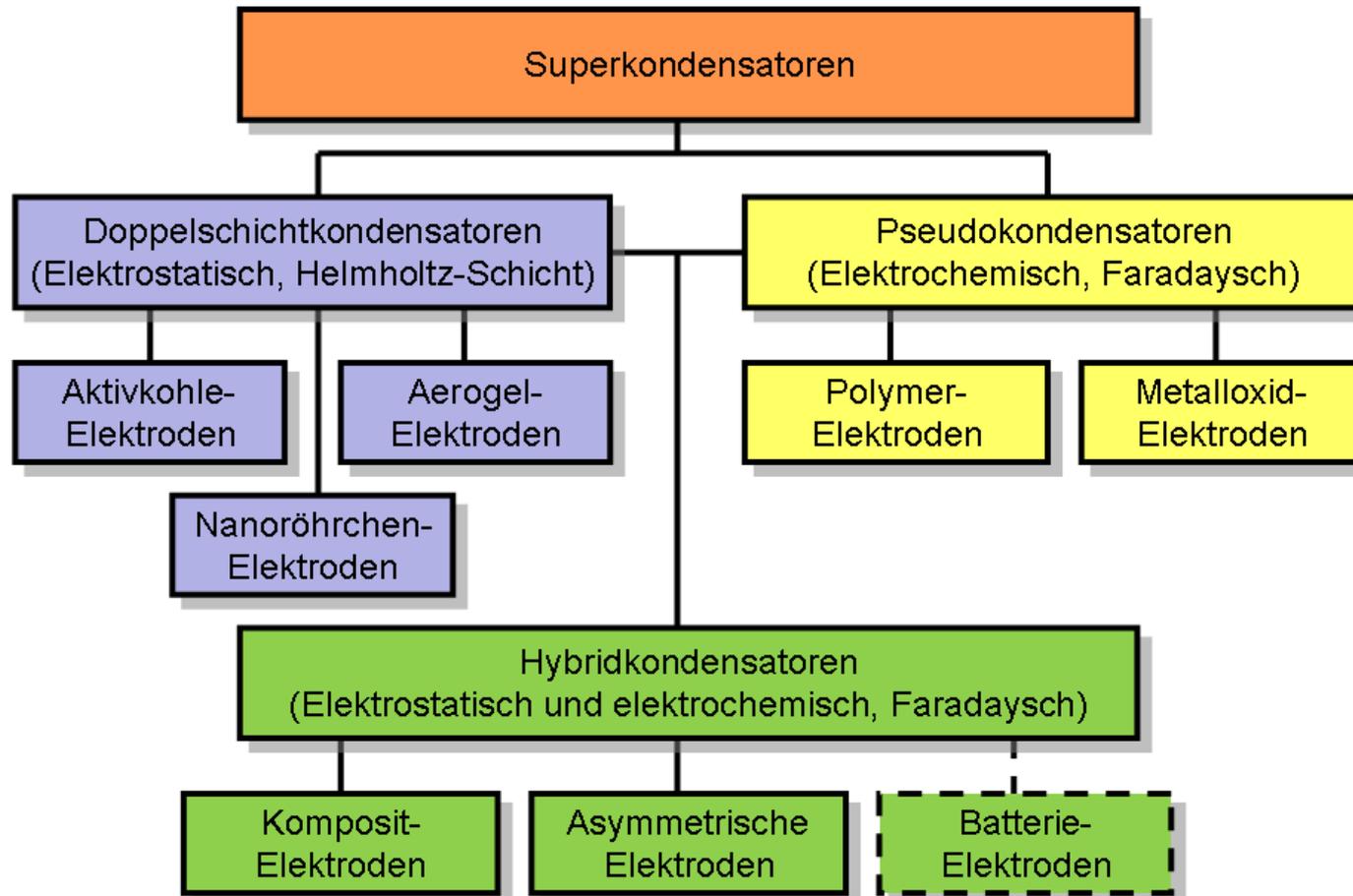
• In der *Helmholtz*-Doppelschicht überwinden einige Ionen aus dem Elektrolyten die trennende Lösungsmittelmolekül-Schicht

- 1) Sie kommen **in direkten Kontakt** mit der Elektroden-Oberfläche
- 2) **Chemische Reaktion:** Ion gibt ein Elektron an die Elektrode ab = ist an Oberfläche „gebunden“ \Rightarrow lokale Kapazitätsbildung („Pseudokondensator C_p “)
- 3) C_p erhöht die Doppelschicht-Kapazität !

Quelle: wikipedia.de

S7 SuperCaps

Kategorien von SuperCaps



Quelle: wikipedia.de

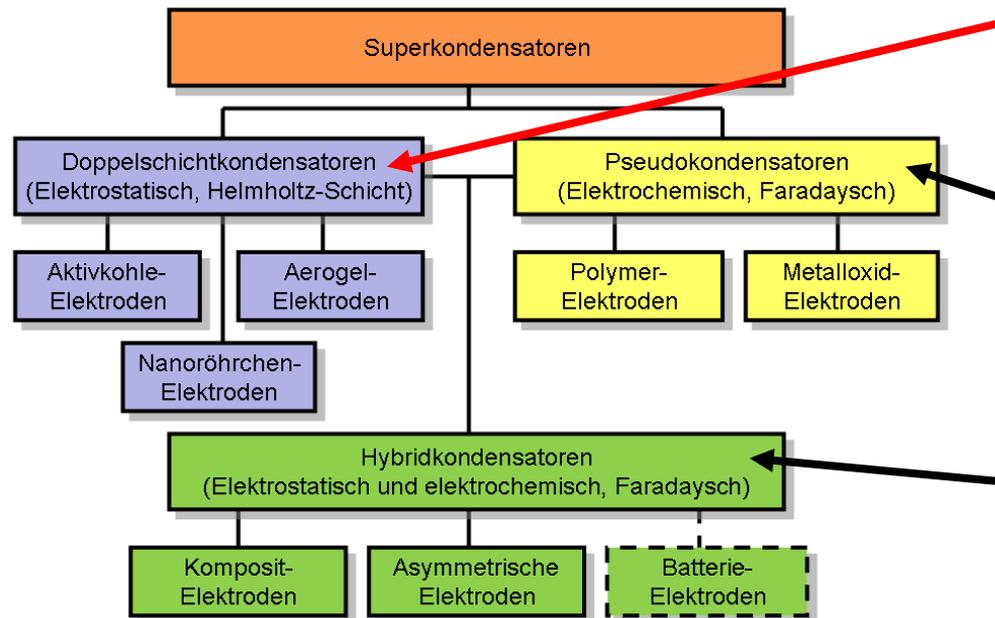
S7 SuperCaps

Kategorien von SuperCaps

- Doppelschichtkap. C_{res} und Pseudokapazität C_p summieren sich zur **Gesamtkapazität**

$$C_{res} = C_{ges} + C_p$$

- Je nach Elektroden-Typ: **Stark unterschiedliche Anteile C_{ges} , C_p an der Gesamtkapazität** (Pseudokapazität C_p bis zu 100-mal größer als Doppelschichtkapazität C_{ges})



- **Kohlenstoffelektrode** mit hoher statischer Doppelschichtkapazität

- Elektroden aus **Metalloxiden** (720 F/g, Kompensation der niedrigen Spannung) oder **leitfähigen Polymeren** (400 F/g) mit hoher *Faraday*'scher Pseudokapazität

- **Asymmetrische Elektroden:** eine mit hoher Doppelschichtkapazität, eine mit hoher Pseudokapazität

Quelle: wikipedia.de

S7 SuperCaps

Doppelschicht-Kondensatoren

Doppelschicht-Kondensatoren:

(Untergruppe der elektrochemischen Kondensatoren)

- **Kapazität** ergibt sich **nicht nur aus** Geometrie und Beschaffenheit des **Dielektrikums**, sondern
- Kapazitätswerte abhängig von:
 1. Statische Speicherung elektrischer Energie durch Ladungstrennung in *Helmholtz*-Doppelschichten in einer **Doppelschichtkapazität**
 2. Elektrochemische Speicherung elektrischer Energie durch *Faraday*'schen Ladungstausch mit Hilfe von Redox-Reaktionen in einer **Pseudokapazität**
- Nennspannung $U_N <$ chemisch bedingte **Zersetzungsspannung des Elektrolyten**
- Standard-Superkondensatoren mit wasserhaltigen Elektrolyten: $U_N = 2.1 \dots 2.3 \text{ V}$
- **Beispiel:**
100-F-Kondensator, Innenwiderstand 30 m Ω : Zeitkonstante $T = 0.03 \cdot 100 = 3 \text{ s}$!
Vollständiges Laden: ca. $5T = 15 \text{ s}$!

S7 SuperCaps

Eigenschaften

Leistung	1 ... 300 kW
Energie gespeichert	10 ... 50 kWh
Leistungsdichte (gravimetrisch)	500 ... 15000 W/kg
Energiedichte (gravimetrisch)	1 ... 50 Wh/kg
Energiedichte (volumenbezogen)	3 ... 10 Wh/l
Zykluswirkungsgrad	90 ... 95%
Selbstentladung	0.5%/h
Lebensdauer (Zeit)	10 ... 20 a

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

S7 SuperCaps

Kondensatoren & Li-Ionen-Akkus im Vergleich

Quelle: Wikipedia.de	Elektrolyt-kondensatoren	Super-kondensatoren für Leistungs-anwendungen	Lithium-Ionen-Akkumulatoren
Betriebstemperaturbereich (°C)	-40 ... +125	-20 ... +70	-20 ... +60
Nennspannung pro Zelle (V)	4 ... 550	2.5 ... 3.3	2.5 ... 4.2
Lade-/Entlade-Zyklen	unbegrenzt	10 ⁵ ... 10 ⁶	500 ... 10 ⁴
Kapazitätsbereich (F)	≤ 1	100 ... 12000	—
Energiedichte (Wh/kg)	0.01 ... 0.3	4 ... 9	100 ... 265
Effektive Leistungsdichte (kW/kg)	> 100	3 ... 10	0.3 ... 1.5
Selbst-Entladezeit bei Raumtemperatur	Kurz (Tage)	Mittel (Wochen)	Lang (Monate)
Wirkungsgrad (%)	99	95	90
Lebensdauer bei Raumtemperatur (Jahre)	> 20	5 ... 10	3 ... 5

S Speicher

8. Supraleitende Spulen



1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. **Supraleitende Spulen SMES (Elekt)**
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)



S8 Supraleitende Spulen

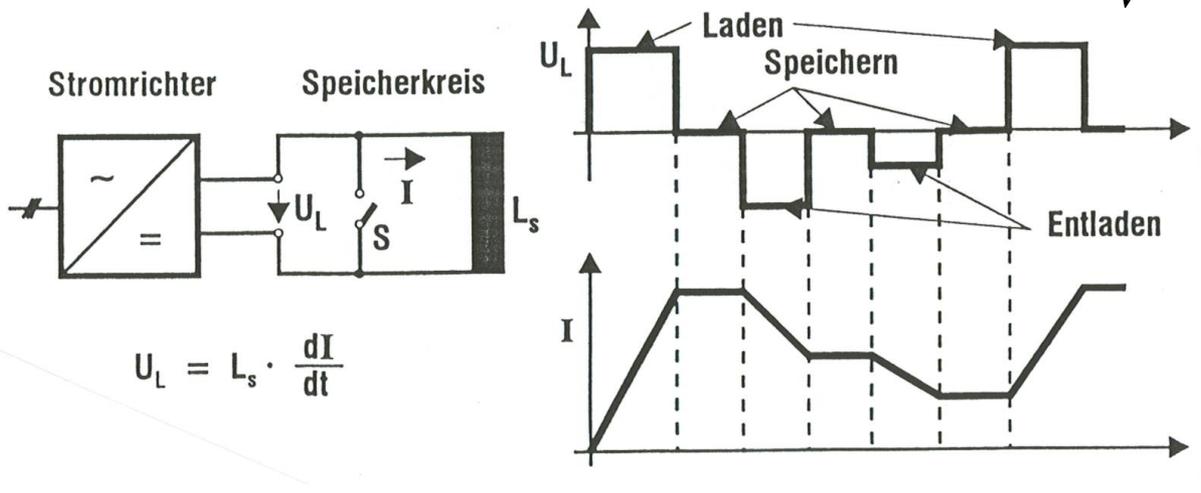
Prinzip

- Supraleitende Spulen (**super conducting magnetic energy storage, SMES**) speichern die Energie W_m im magnetischen Feld B

$$W_m = L \cdot I^2 / 2 \quad w_m = B^2 / (2\mu) \quad W_m = \int_V w_m \cdot dV$$

- Elektrischer Widerstand R bei techn. Supraleitern ist unterhalb der kritischen Temperatur T_c und kritischen Flussdichte B_c unmessbar klein \rightarrow Verlustfreier DC-Stromfluss
- Gespeicherte Energiedichte einer supraleitenden Luftspule: z.B. bei $B = 8$ T:

$$\frac{W}{V} = \frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{8^2}{2 \cdot 4\pi \cdot 10^{-7}} = 25 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$$



Quelle: Komarek, P.;
Hochstromanwendung der
Supraleitung; Teubner, Stuttgart,
1995

S8 Supraleitende Spulen

Grundsätzliches zu Speicherspulen

- **Supraleitende Magnetische Energiespeicher (SMES):**
Speichern Energie in einem durch Gleichstrom in einer supraleitenden Spule erzeugten Magnetfeld.
Wenn die supraleitende Spule einmal „geladen“ ist, nimmt der DC-Strom nicht ab, und die magnetische Energie **kann über längere Zeit** gespeichert werden.
- Die Spule wird mittels **Kryotechnik** unter die Sprungtemperatur T_c des Supraleiters gekühlt.
- **SMES-Aufbau:**
 - Supraleitende Spule
 - Kühlungssystem
 - Energieaufbereitungssystem (Umrichter)
- **Energieverlust:**
Je Wandlungsvorgang DC \leftrightarrow AC : ca. 2 ... 3% der gespeicherten Energie (Wärmeabgabe).
Speicherung benötigt zusätzlich Energie als Kühlleistung für die SL-Spule.
- **Anwendung:**
Vor allem: Unterbrechungsfreie Stromversorgung („Leistungsspeicher“)

S8 Supraleitende Spulen

Beispiel: SMES für 1.4 MW in 0.8 s „Leistungsspeicher“



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

$$W_m = 1.4 \text{ MW} \cdot 0.8 \text{ s} = 311 \text{ kWh}$$

Rekondensator (zweistufig)
Kryokühler für Stromzuführung

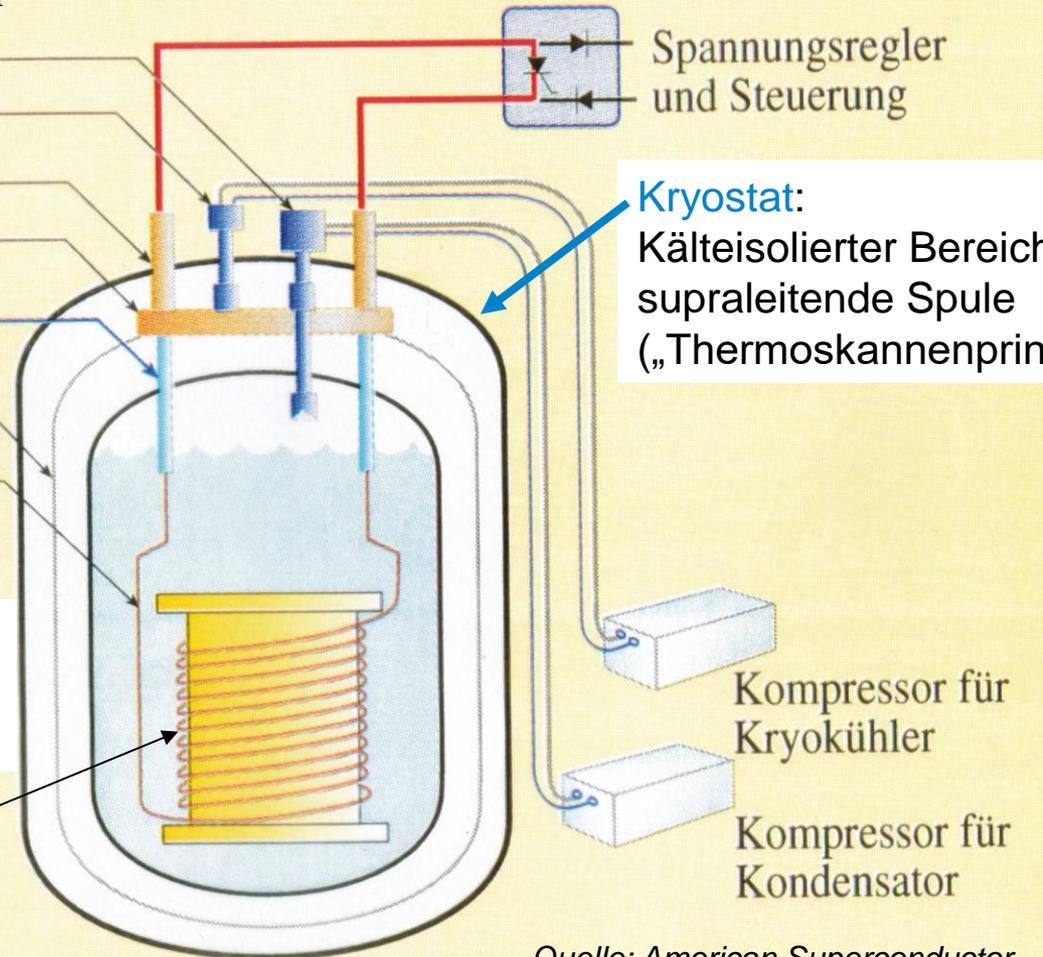
Raumtemperatur (~ 293 K)
thermische Verbindung (~ 60 K)

HTS Stromzuführung
(Hochtemperatur Supraleiter)

Wärmeschirm
Supraleiter (~ 4 K)

Wärmeeintag in den Kryostat:
1 W \Rightarrow Kompressorleistung für
Kühlung ca. 1 kW

Zylinder-Spule („Solenoid“)
Tieftemperatur-Supraleiter
NbTi, 4 K



Kryostat:
Kälteisolierter Bereich für die
supraleitende Spule
(„Thermoskannenprinzip“)

Kompressor für
Kryokühler
Kompressor für
Kondensator

Quelle: American Superconductor



S8 Supraleitende Spulen

Magnetischer Solenoidspeicher im Netz als Sekundenreserve



Kryostat mit supraleitender
Spule



Installation des kompletten SMES
(Supraleitender magnetischer Energiespeicher)
im Container

Quelle: ASC

S8 Supraleitende Spulen

Eigenschaften als USV

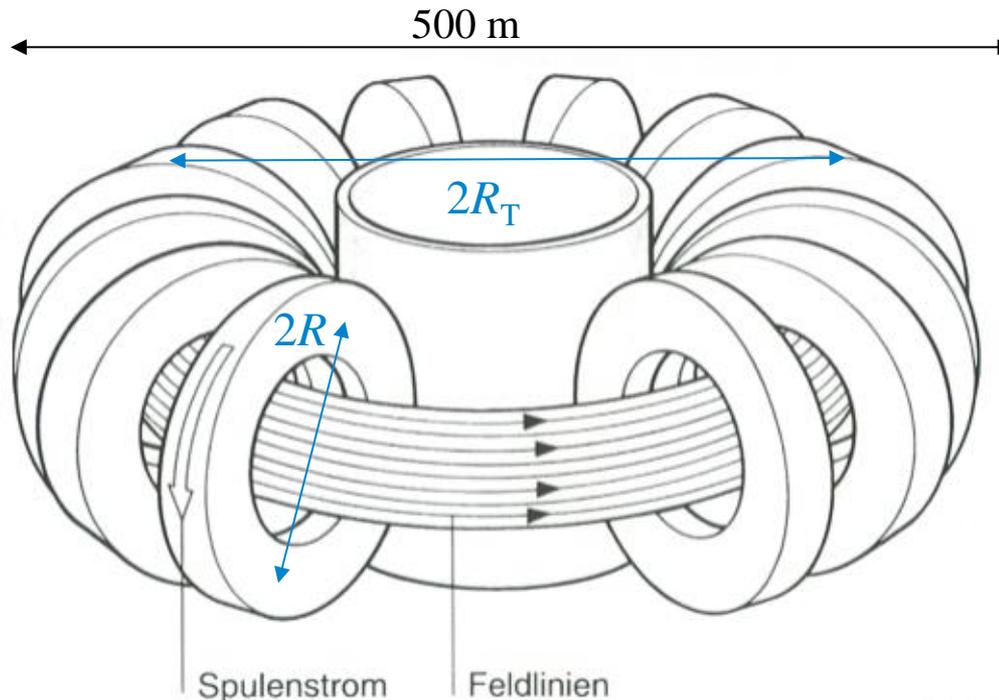
Leistung	10 kW ... 100 MW
Energie gespeichert	1 ... 300 kWh
Leistungsdichte (gravimetrisch)	500 ... 10000 W/kg
Energiedichte (gravimetrisch)	0.5 ... 75 Wh/kg
Energiedichte (volumenbezogen)	0.2 ... 10 Wh/l
Zykluswirkungsgrad	90 ... 95%
Selbstentladung	> 15%/d
Lebensdauer (Zeit)	20 ... 30 a

$$\frac{W}{V} = \frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{8^2}{2 \cdot 4\pi \cdot 10^{-7}} = 25 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3} = 7 \frac{\text{Wh}}{\text{l}}$$

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

S8 Supraleitende Spulen

Magnetischer Torus-Groß-Speicher mit Ringspulen



Beispiel:

$$W_m = 5 \text{ GWh}$$

360 Spulen !

Projektbeispiel, jedoch:
Ausführungen dieser Art z. Zt.
viel zu teuer!

ableitende Ringspulenordnung:
3D-Darstellung

- ohne mech. Stützkonstruktion
- ohne Kryostaten für die Spulen
- ohne Kühlanlage
- ohne Umrichter
- ohne Leistungsschalter/Transformator

Quelle: FSZ Karlsruhe, Germany

S8 Supraleitende Spulen

Magnetischer Torus-Speicher im Netz als Monatsreserve



Gespeicherte Energie	5000 MWh	5.7 MWh
Torusradius R_T	260 m	26 m
Mittlerer Spulenradius R	13 m	1.56 m
Zahl der Spulen	360	60
Max. Flussdichte B_{max}	9 T	8.3 T
Supraleiter-Material	Nb ₃ Sn (4.2 K)	NbTi (4.2 K)
Spulennennstrom	150 kA	50 kA

- **Vorteil:** Kein Magnet-Streifeld außerhalb des Speichers
- **Nachteil:** Große Abmessungen, zwischen den einzelnen Spulen auftretende großen LORENTZ-Kräfte \Rightarrow aufwendige Abstützkonstruktion für die Speicher, Groß-Umrichter erforderlich

\Rightarrow **Ausführung von SMES-Großspeichern z. Zt. viel zu teuer**



S Speicher

9. Batterien und Akkumulatoren

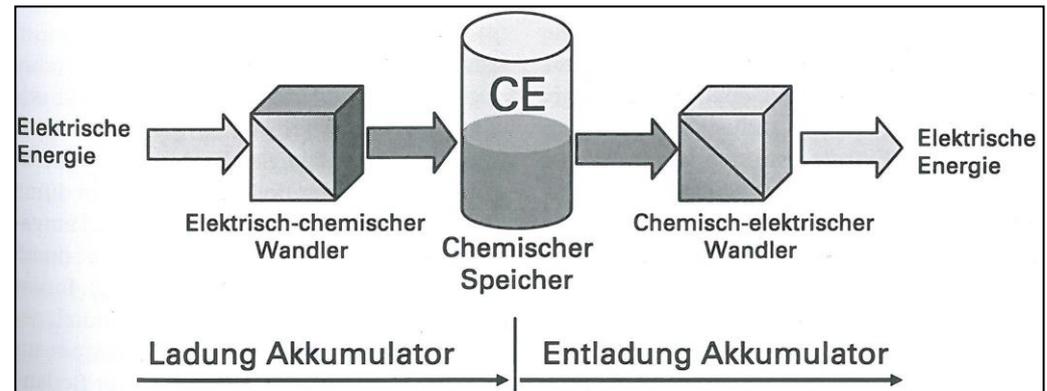
1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)

S9 Batterien und Akkumulatoren

Allgemeines

Batterien: Dienen zur Speicherung von elektrischer Energie durch chem. Umwandlungsprozesse → sind daher sowohl Energiespeicher als auch –wandler

- Skalierung der Batterie dch. Serien- u. Parallelschaltung der Zellen
- Batterie (DC) immer gekoppelt mit Wechselrichter (DC → 3AC) zur Erzeugung eines Drehstromsystems



Quelle: Jossen, A., Weydanz, W.
Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, 2006 [Jos]

- **Galvanisches Element:**
Aufbau aus zwei unterschiedlichen Elektrodenmaterialien in einem **Elektrolyten**,
Trennung der Elektroden durch **Separator**
 - a) **Primärzellen:** Nicht wieder aufladbar
 - b) **Sekundärzellen:** Wieder aufladbar („Akkumulator“)
 - c) **Tertiärzellen** (=Brennstoffzellen): Chemischer Energieträger nicht in der Zelle gespeichert, sondern von außen kontinuierlich zur Verfügung gestellt ⇒ kontinuierliche und im Prinzip zeitlich unbeschränkter Betrieb

S9 Batterien und Akkumulatoren

Galvanische Zelle: Beispiel: Daniell-Element (1)



- **Zwei unterschiedliche Metalle (Elektroden) in einer Elektrolytlösung:**
„Lösungstension“: Metalle lösen sich tw. in der Elektrolytlösung, indem sie ihre Atome als z. B. pos. el. geladene Ionen in die Lösung abgeben (Elektronenüberschuss bleibt in Elektrode zurück)
- **Beispiel: Daniell-Element:** (nicht wieder aufladbar!)
Metalle Cu, Zn in Elektrolyt (verdünnter Schwefelsäure H_2SO_4)
Kupfer-Elektrode: Gelöstes Cu bildet Cu-Sulfat-Lösung, Zink-Elektrode: Zn-Sulfat-Lösung
- Zn-Atome weniger stark in Elektrode gebunden als Cu-Atome \Rightarrow es gehen mehr Zn^{++} -Ionen in Lösung als Cu^{++} -Lösung (Zn ist „unedler“ als Cu).
- Elektronenüberschuss in Zn- gg.über Cu-Elektrode: Verbinden der Elektroden mit el. Leiter (Metall-Draht = Elektronenleiter) \Rightarrow **Elektronenfluss** von Zn zu Cu.
In Cu-Elektrode rekombinieren die Elektronen mit den Cu^{++} -Ionen zu Cu-Atomen.
"Reduktion" : $CuSO_4 \rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--} \Rightarrow Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$, SO_4^{--} bleibt übrig
- Beim Cu zurück bleibende freie SO_4 -Ionen (--) wandern durch **Ionenbrücke** (mit Elektrolyt H_2SO_4 gefülltes U-Rohr mit halbdurchlässiger Membran (**Separator**) als Metallionensperre) zur Zn-Elektrode und rekombinieren mit dem dortigen Zn^{++} -Überschuss
"Oxidation" : $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^- \Rightarrow SO_4^{--} + Zn^{++} \rightarrow ZnSO_4$ Zn-Elektrode löst sich langsam auf

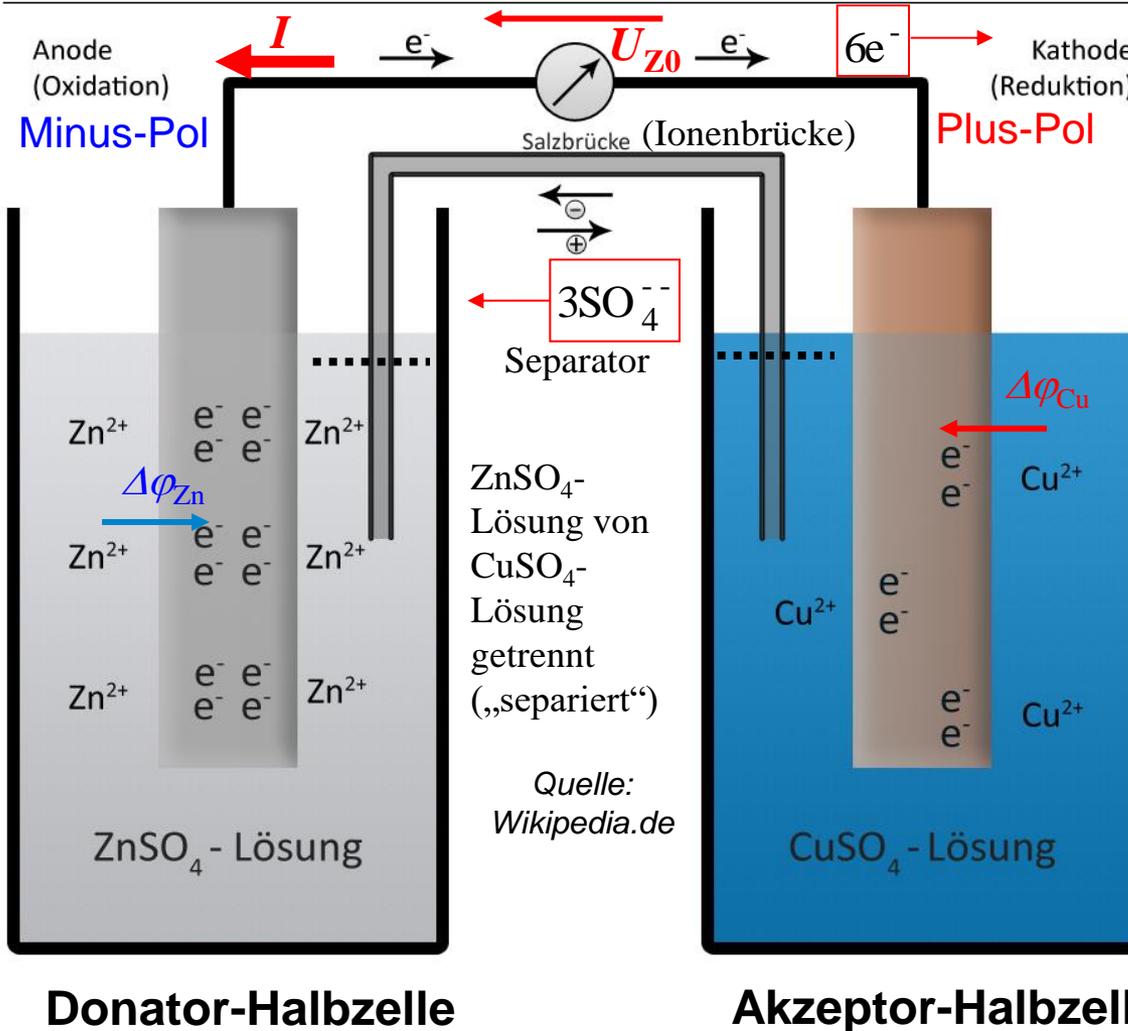


S9 Batterien und Akkumulatoren

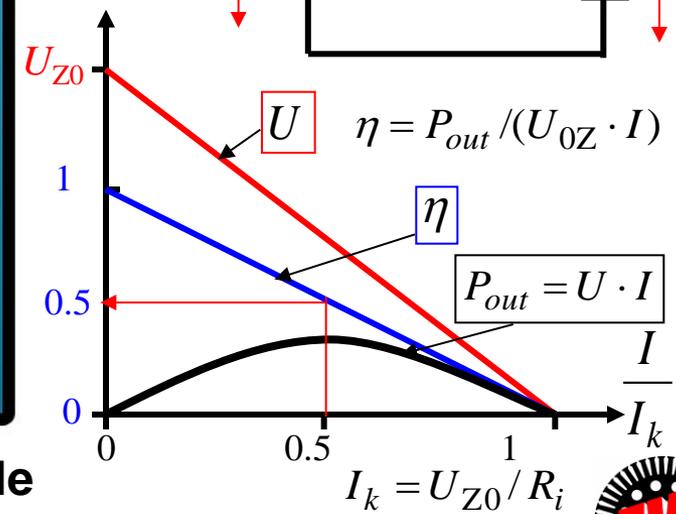
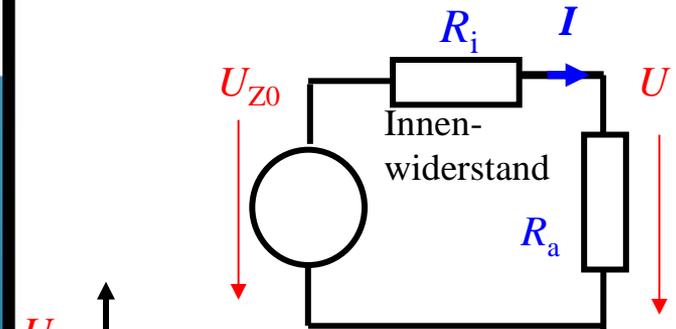
Galvanische Zelle: Beispiel: Daniell-Element (2)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



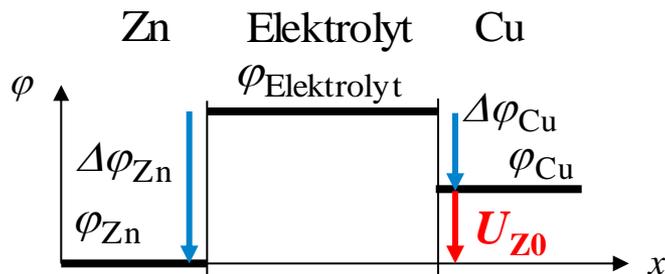
Zellspannung: Leerlauf $I = 0$: U_{Z0}
 $U_{Z0} = -\Delta\varphi_{Cu} + \Delta\varphi_{Zn}$, $\Delta\varphi_{Zn} > \Delta\varphi_{Cu}$
 $U_{Z0} \cong 1.1 \text{ V}$
 $U = U_{Z0} - I \cdot R_i$ $U = I \cdot R_a$



S9 Batterien und Akkumulatoren

Galvanische Zelle - Kontaktspannungen

- Ursache für die in Lösung gehenden Metallionen:
 - Größerer „Partialdrücke“ (nach Nernst) der Ionen in der Elektrode als im Elektrolyten: Metallionen wandern in den Elektrolyten
 - Entgegen wirkt der zurückstellende Druckgradient der gelösten Metallionen und die elektrische Anziehungskraft der in der Elektrode verbleibenden Elektronen auf die pos. geladenen Ionen
 - Kräftegleichgewicht zw. a) und b) = El. Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ („Kontaktspannung“)
- Messung der Kontaktspannung gegen eine „Normal-Wasserstoffelektrode“: z. B.:
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++}$: $\Delta\varphi_{\text{Zn-H}} = -0.76 \text{ V}$, $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$: $\Delta\varphi_{\text{Cu-H}} = +0.345 \text{ V}$ „elektrochem. Normal-Potenzial“
- El. Potentialdifferenz U_{0z} : Ergibt sich aus unterschiedlicher Menge an in Lösung gehenden Elektroden-Ionen je Elektrode und damit den beiden unterschiedlichen Kontaktspannungen je Elektrode



Beispiel: Daniell-Element

$$U_{z0} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = -\Delta\varphi_{\text{Cu}} + \Delta\varphi_{\text{Zn}} > 0$$

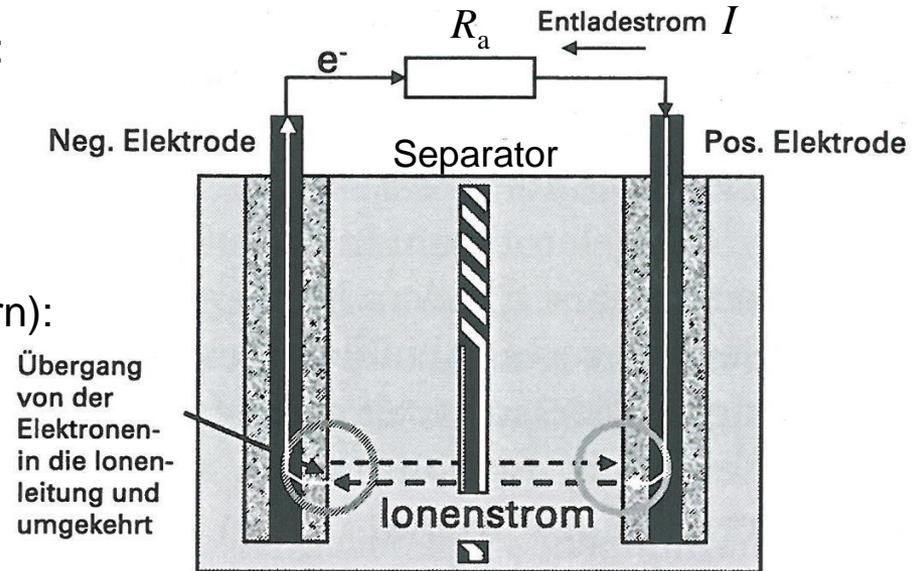
$$U_{z0} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}} - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{H}}) = \Delta\varphi_{\text{Cu-H}} - \Delta\varphi_{\text{Zn-H}}$$

$$U_{z0} = \Delta\varphi_{\text{Cu-H}} - \Delta\varphi_{\text{Zn-H}} = 0.345 - (-0.76) = 1.15 \text{ V}$$

S9 Batterien und Akkumulatoren

Galvanische Zelle – Daniell- u. Volta-Element

- Negative Elektrode**
 (heißt Anode, weil (+) Anionen zu ihr wandern):
Oxidation des Elektrodenmaterials Zn unter Abgabe von Elektronen. Wenn Zn-Elektrode aufgelöst = Eelle ist „verbraucht“!
- Positive Elektrode**
 (Heißt Kathode, weil (-) Kationen zu ihr wandern):
Reduktion des Elektrodenmaterials Cu durch Aufnahme derselben Menge an Elektronen
- Volta-Zelle:** Historisch älter:
 Ebenfalls Cu- und Zn-Elektrode in verdünnter Schwefelsäure $H_2SO_4 + H_2O$, aber ohne Separator. Zn^{++} -Ionen wandern zur Cu-Elektrode und rekombinieren dort mit den $2e^-$ zu Zn-Überzug der Cu-Elektrode. Bei vollständigem Zn-Überzug Kontaktspannung an Anode und Kathode gleich: Keine Potentialdifferenz mehr: Zelle ist „verbraucht“!



Quelle: Jossen, A., Weydanz, W.
 Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, 2006 [Jos]

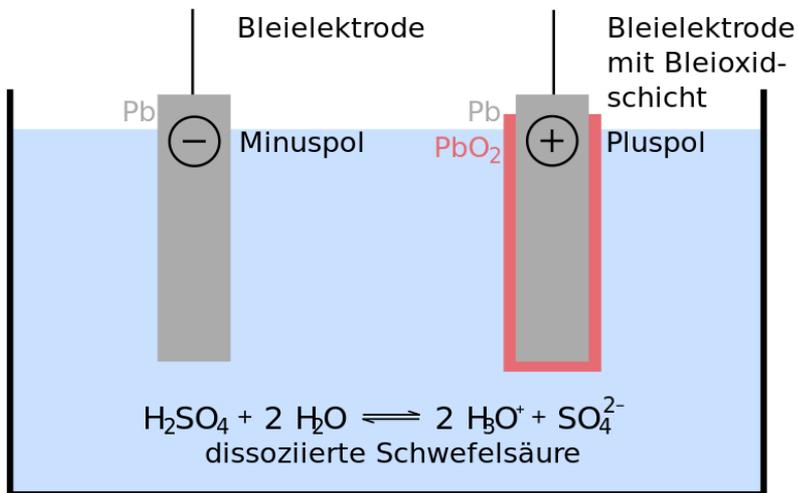
S9 Batterien und Akkumulatoren

Verbreitete Akkumulatortypen

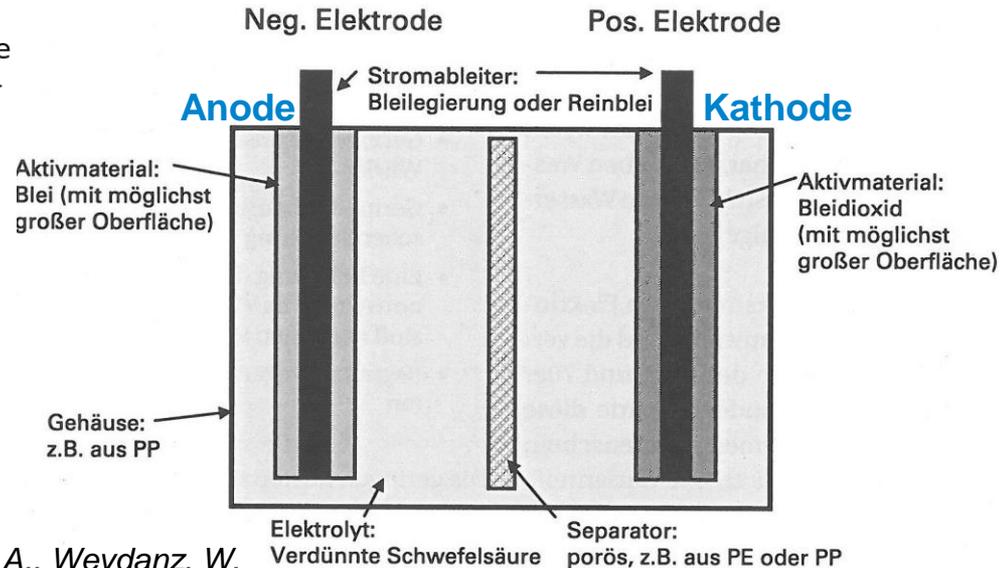
- **Jeder Akkumulator** funktioniert nach dem Prinzip der „**Galvanischen Zelle**“, ist wieder **aufladbar (Sekundärzelle!)**
- Unterschiedliche Akkumulator-Typen:
Unterschiede in den Elektroden-Materialien und Elektrolyten:
 - ⇒ Unterschiede in den Partialdrücken und damit Kontaktspannungsniveaus je Elektrode;
 - ⇒ Unterschiede bei „**Kapazitäten**“ (= gespeicherte el. Ladung Q in Ampere-Stunden Ah),
 - ⇒ Unterschiede bei Belastbarkeiten & Alterungsvorgängen
- **Auswahl unterschiedlicher, häufig verwendeter Akkumulatortypen:**
 - Blei-Batterie:** Anode: Pb, Kathode: PbO₂, Elektrolyt: 37% verdünnte Schwefelsäure, $U_{Z0} = 2 \text{ V}$
 - NaS-Batterie:** Anode: geschmolz. Na, Kathode: flüss. S, Elektrolyt: festes Na-Al-Oxid, $U_{Z0} = 2 \text{ V}$
 - NiCd-Batterie:** Anode: Cd, Kathode: NiOOH, Elektrolyt: 20%-K-Hydroxid, $U_{Z0} = 1.2 \text{ V}$
 - NiMH-Batterie:** Anode: Metallhydrid (Metall+Wasserstoff), Kathode: NiOOH, 20%-K-Lauge, $U_{Z0} = 1.2 \text{ V}$
 - Li-Ion-Batterie:** Anode: Li-Graphit-Kohlenstoff C, Kathode: z. B. LiMnO₂, $U_{Z0} = 3.8 \text{ V}$
Elektrolyt: gelöste Li-Salze; viele Varianten bzgl. Elektroden und Elektrolyt !
 - Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VR-B.):** Elektroden V & VO₂, Elektrolyt: Schwefelsäure, $U_{Z0} = 1.4 \text{ V}$
 - ZnBr-Batterie:** Anode: Graphit+Zn aus Elektrolyt Zn-Sulfat, Kathode: Graphit+Br₂ aus Elektrolyt Br₂-Lösung: $U_{Z0} = 1.76 \text{ V}$

S9 Batterien und Akkumulatoren

Pb-Akkumulator - Prinzipieller Aufbau



Quelle: Wikipedia.de



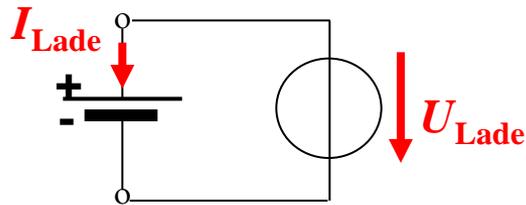
Quelle: Jossen, A., Weydanz, W. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 2006 [Jos]

- **Aufbau:** Säurefestes Gehäuse, zwei Bleiplatten als positiv bzw. negativ gepolte Elektrode; Elektrolyt: 37% (Massenanteil) Schwefelsäure (H_2SO_4), Separator z. B: aus PVC gegen Elektrodenkurzschluss
- **Geladen:** Pos. Elektroden hat Schicht PbO_2 , neg. Elektrode ist reines Pb (Bleischwamm): Kontaktspannungsdifferenz $U_{Z0} = 2 \text{ V}$
- **Entladen:** Beide Elektroden haben Schicht PbSO_4 , daher keine Kontaktspannungsdifferenz ($U_{Z0} = 0$)

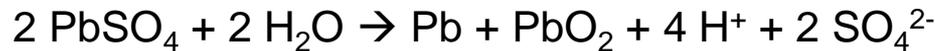
S9 Batterien und Akkumulatoren

Ladevorgang im Pb-Akkumulator

Ladevorgang: Äußerer Gleichstromfluss I_{Lade} (techn. Richtung) von neg. zu pos. Elektrode; Elektronen fließen von Kathode (pos. Electr.) zu Anode (neg. Electr.)

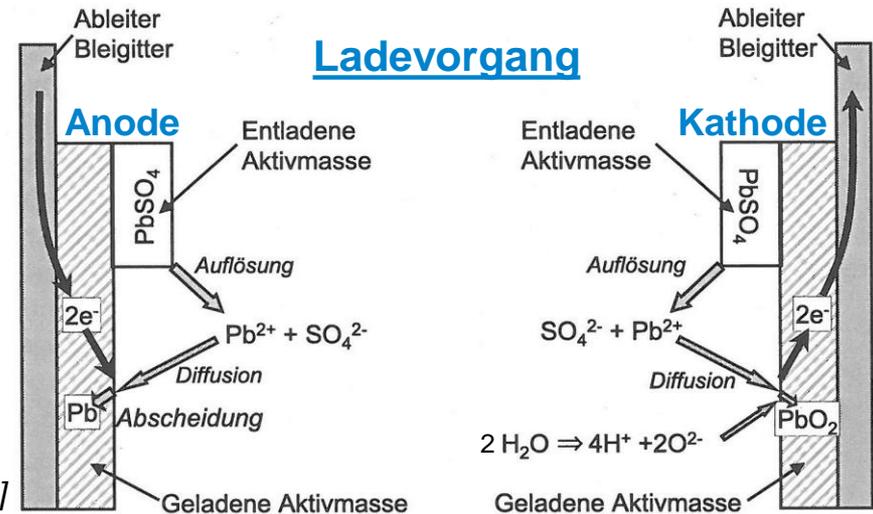


■ **Gesamtreaktion:**



Quelle: Jossen, A., Weydanz, W.

Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, 2006 [Jos]



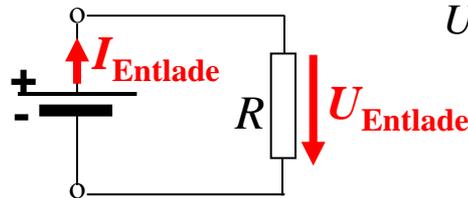
- **Anode:** Elektronenzufluss löst PbSO_4 -Schicht auf: $\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$
 SO_4^{2-} -Ionen wandern in Elektrolyten
- **Kathode:** PbSO_4 dissoziiert in Pb^{2+} und SO_4^{2-} , Wasser dissoziiert: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + 2 \text{O}^{2-}$
 $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2 \text{e}^-$: Bildung von PbO_2 -Schicht mit Elektronenabfluss
- **Elektrolyt:** Von Anode SO_4^{2-} & von Kathode SO_4^{2-} und Wasserstoff bilden im Wasser dissoziierte Schwefelsäuremoleküle $2\text{H}_2\text{SO}_4$: $4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-}$

S9 Batterien und Akkumulatoren

Entladevorgang im Pb-Akkumulator

Entladevorgang:

Äußerer Gleichstromfluss I_{Entlade} (techn. Richtung) von pos. zu neg. Elektrode;
Elektronen fließen von Anode (neg. Elektr.) zu Kathode (pos. Electr.)



$$U_{\text{Entlade}} = R \cdot I_{\text{Entlade}}$$

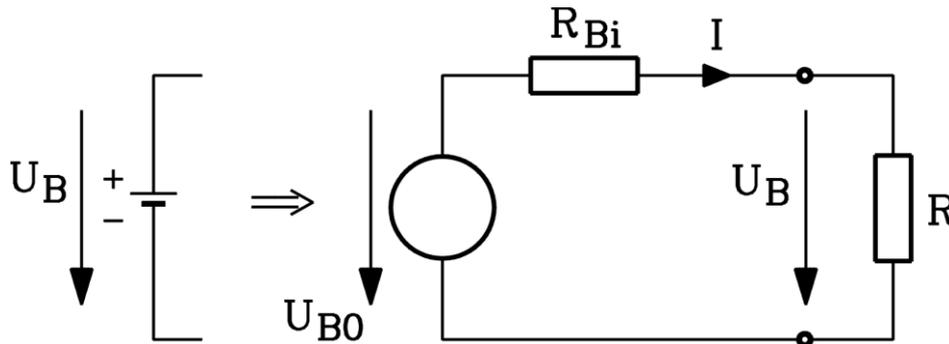
- Anode: Blei-Ionen gehen in Lösung: Pb^{++} , Elektronen fließen als Entladestrom $2e^-$ ab!
Blei-Ionen verbinden sich mit SO_4^{2-} zu Bleisulfatschicht PbSO_4 an Anode.
 $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 e^-$
- Kathode: Elektronenzufluss $2 e^-$ durch Entladestrom: Bleioxid und dissoziierte Moleküle der Schwefelsäure verbinden sich zu Bleisulfatschicht auf Kathode und zu Wasser:
 $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Gesamtreaktion: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- „Kapazität“: Ist das Produkt aus Entladestrom x Entladungszeit t_E = die durch das Element insgesamt transportierte el. Ladung Q:

$$Q = \int_0^{t_E} I_{\text{Entlade}}(t) \cdot dt$$

S9 Batterien und Akkumulatoren

Vereinfachte Modellierung einer Batterie

- Nur Berücksichtigung interner *Ohm'scher* Spannungsfälle (Innenwiderstand R_{Bi}):



$$U_B = U_{B0} - I_B \cdot R_{Bi}$$

$$Q = I_B \cdot t_B$$

$$W_B = Q \cdot U_B$$

U_{B0} : Leerlaufspannung (Summe aller Serien- U_{Z0})

R_{Bi} : Innenwiderstand

Q : Entnommene elektrische Ladungsmenge

t_B : Entladezeit für Q bei Strom $I_B = \text{konst.}$

W_B : Entnommene Energie

Q_N : Nennladungsmenge (Ampere-Stunden)

Entladen: $I_B > 0$

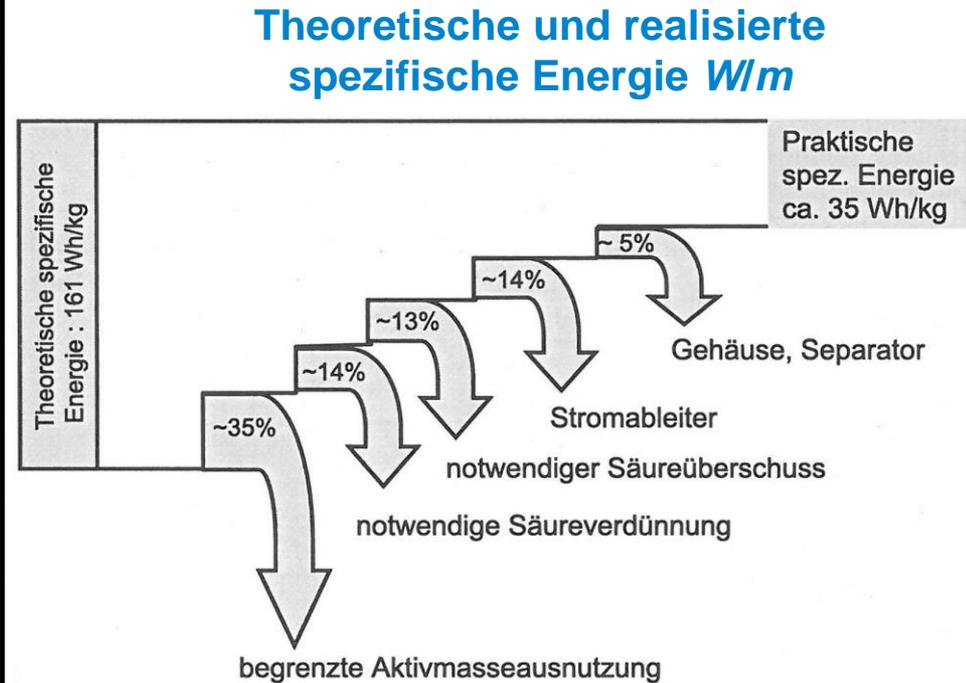
Laden: $I_B < 0$

Verbraucher-Zählpfeil-System

S9 Batterien und Akkumulatoren

Eigenschaften des Pb-Akkumulators

Leistung	bis 50 MW
Energie gespeichert	bis 40 MWh
Leistungsdichte (gravimetrisch)	75 ... 410 W/kg
Leistungsdichte (vol.)	245 ... 305 W/l
Energiedichte (grav.)	25 ... 50 Wh/kg
Energiedichte (vol.)	70 ... 130 Wh/l
Zykluswirkungsgrad	70 ... 85%
Selbstentladung	2 ... 5%/Monat
Lebensdauer (Zeit)	5 ... 15 a
Lebensdauer (Zyklen)	200 ... 2000



Quelle: Jossen, A., Weydanz, W.
Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, 2006 [Jos]

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

S9 Batterien und Akkumulatoren

Allgemeines zu Li-Ionen-Akkumulatoren

- Lithium (Ordnungszahl 3): Leichtestes, festes chemisches Element; SEHR unedel, denn: Niedrigstes elektrochem. Normal-Potenzial $\Delta\varphi_{\text{Li-H}} -3.04 \text{ V}$ → ideal für Batterieanwendungen
- **Nachteil:** Reaktionsfreude mit Wasser und Luft = brennbar!

Li-Ionen-Akkumulatoren:

a) **Anode:** Lithium in kristalline Struktur des Graphit-Kohlenstoffs eingelagert Li_nC_{6n}

b) **Kathode:** Metalloxid: Unterschiedl. Kathoden-Zusammensetzung ⇒ untersch. Li-Ionen-Zellen

z. B.: Li-NiO₂: gute **Hochstromfähigkeit**

Li-CoO₂: hohe **Zellkapazität Q**

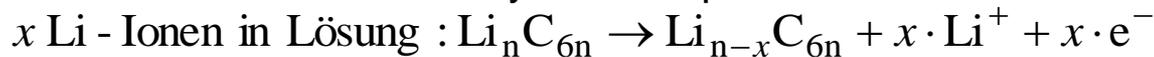
Li-Mn₂O₄: hohe **Überladestabilität**

i.d.R. Verwendung einer Mischstruktur,
allgemeine Formel: $\text{Li}_n\text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{O}_z$

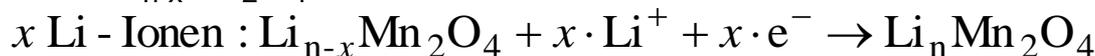
(n, u, v, w, x, z: Natürliche Zahlen > 0)

• Zellreaktionen bei der Entladung:

- **Anode:** Li geht in Lösung, dissoziiert in Li⁺ und 1e. 1e fließt als Entladestrom zur Kathode; Li⁺-Ion fließt durch Elektrolyten u. Separator zur Kathode:



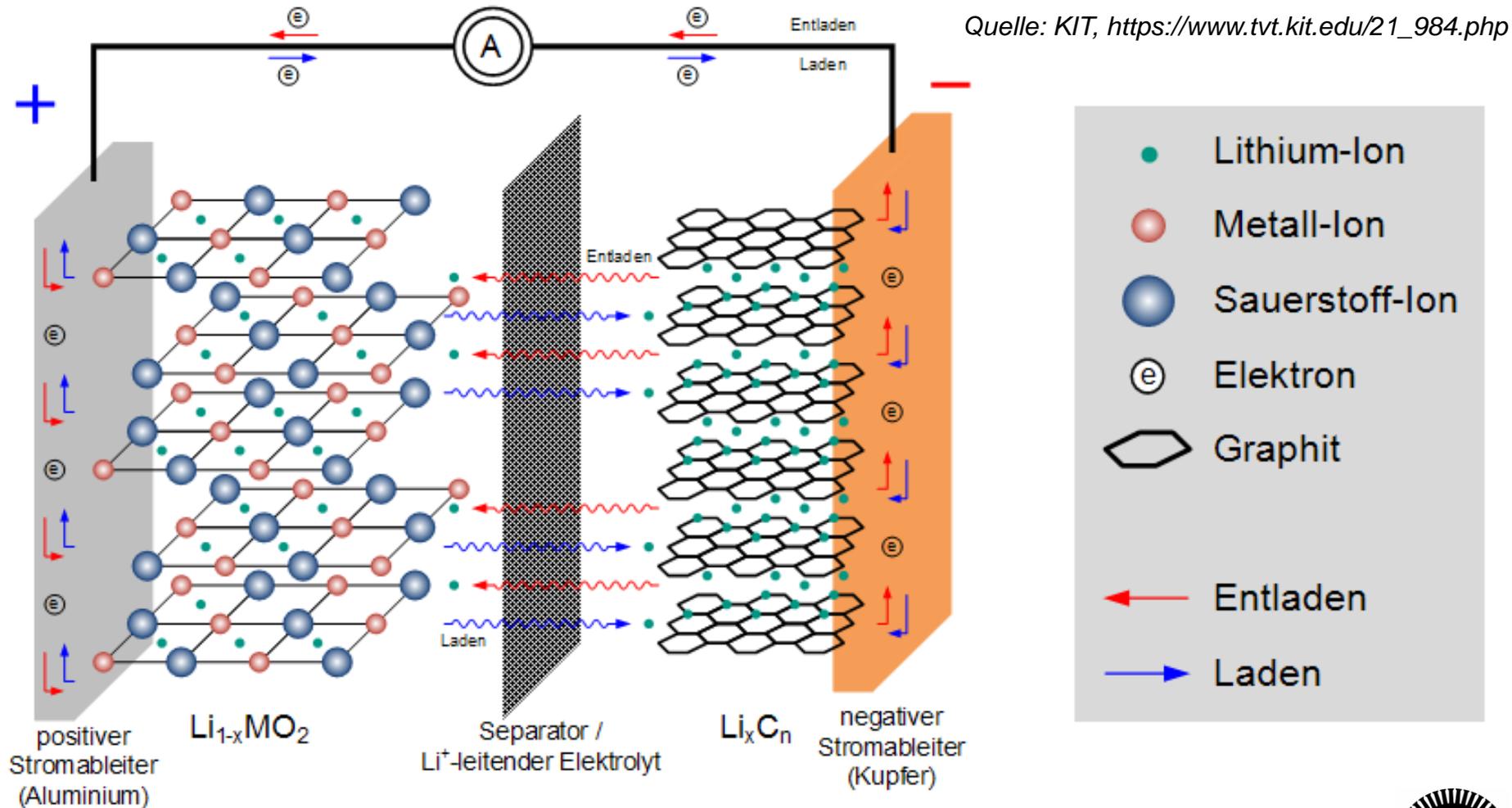
- **Kathode** z. B. Li_{n-x}Mn₂O₄: Zufluss von 1e und Li⁺-Ion von Anode: Bildet Schicht Li_nMn₂O₄



- **Gesamtreaktion:** $\text{Li}_n\text{C}_6 + \text{Li}_{n-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_n\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Li}_{n-x}\text{C}_{6n}$

S9 Batterien und Akkumulatoren

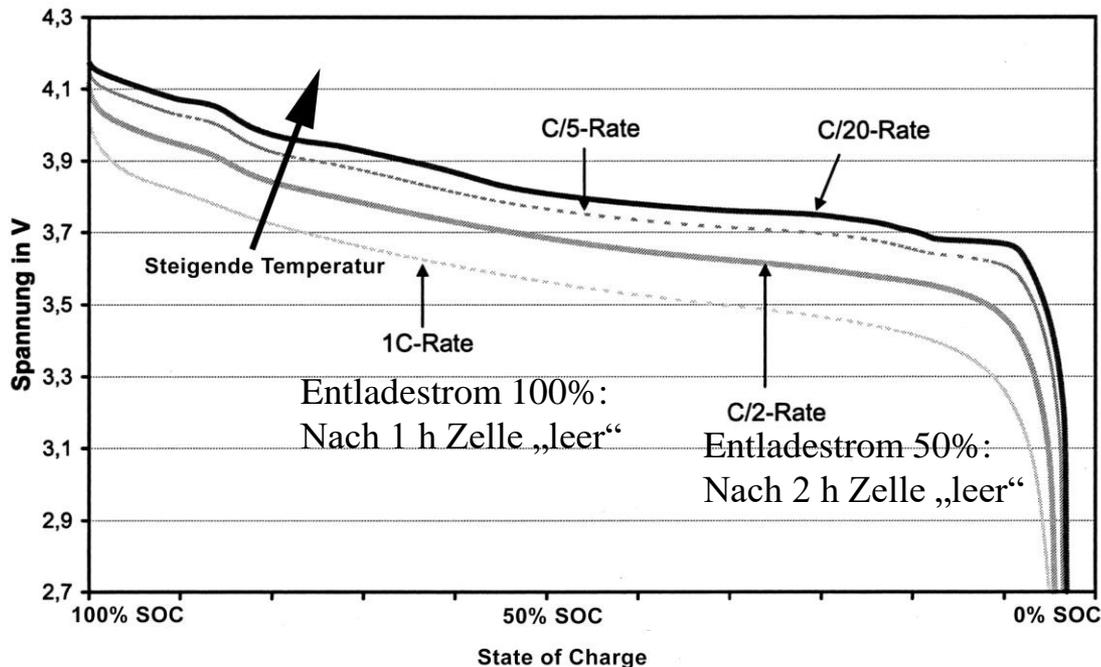
Schematischer Aufbau einer Li-Ionen-Zelle



S9 Batterien und Akkumulatoren

Entlade-Charakteristik einer Li-Ionen-Zelle

- Ruhespannung einer Li-Ionen-Zelle: $U_{Z0} = \text{ca. } 4.2 \text{ V}$
- Nicht-lineare Entlade-Charakteristik einer Zelle $U(\text{SOC})$



Entladerate: C , Einheit: $1/h$

$$1 C = \frac{I \text{ in A}}{Q_N \text{ in Ah}}$$

mit Q_N : Nennladung smenge
("Kapazität"),

I : Ent - /Ladestrom

Je geringer der Entladestrom,
desto höher die Zellspannung U
bei Belastung!

- Ladezustand (engl. State of Charge, **SOC**):

$$\text{SOC} = \frac{Q_N - Q}{Q_N}$$

Q_N : Nennladungsmenge („Kapazität“ der Zelle)
 Q : Entnommene Ladungsmenge

Quelle: Jossen, A., Weydanz, W.
Moderne Akkumulatoren richtig
einsetzen, 2006 [Jos]

S9 Batterien und Akkumulatoren

Eigenschaften der Li-Ionen-Akkumulatoren

Leistung	1 kW ... 50 MW
Energie gespeichert	bis 50 MWh
Leistungsdichte (gravimetrisch)	300 ... 3000 W/kg
Leistungsdichte (volumenbezogen)	160 W/l
Energiedichte (gravimetrisch)	100 ... 200 Wh/kg
Energiedichte (volumenbezogen)	200 ... 500 Wh/l
Zykluswirkungsgrad	85 ... 95%
Selbstentladung	1 ... 5%/Monat
Lebensdauer (Zeit)	10 ... 15 a
Lebensdauer (Zyklen)	1000 ... 5000

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

S9 Batterien und Akkumulatoren

Beispiel: Flüssigkeitsgekühlte Li-Ionen-Batterie



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Nennspannung U_N (DC)	666 V
Leistung P : dauernd/ 10 s kurzzeitig	77 kW / 406 kW
Gespeicherte el. Energie / el. Ladung	30.6 kWh / 46 Ah
Leistungsdichte P/m , P/V : dauernd	207 W/kg / 302 W/l
Energiedichte W/m , W/V	82 Wh/kg / 120 Wh/l
Gesamtmasse m / Gesamtvolumen V	372 kg / 255 l
Zul. Ladeleistung (10 s Schnellladung)	153 kW
Sicherung für den el. Strom	300 A
Stand-by-Verluste (inkl. reduz. Kühlg.)	7.5 W
Temperaturbereich der Flüss.kühlung	-15 ... 55 °C
Lebensdauer (Zyklenzahl): Bei $\leq 40^\circ\text{C}$	Mind. 6800

$$V = l \times b \times h = 1.55 \times 0.75 \times 0.22 \text{ m}^3$$

$$Q_N = 46 \text{ Ah}$$

$$W = U_N \cdot I \cdot t = U_N \cdot Q_N = \\ = 666 \text{ V} \cdot 46 \text{ Ah} = 30.6 \text{ kWh}$$

Nennstrom:

$$I_N = \frac{P_N}{U_N} = \frac{77000}{666} = 116 \text{ A}$$

10 s -Strom: Entladen/Laden:

$$I_{10s} = \frac{406000}{666} = 610 \text{ A}$$

$$I_{10s, \text{Laden}} = \frac{153000}{666} = 230 \text{ A}$$

1 C-Strom: $t_B = 1 \text{ h}$

$$I_{1C} = Q_N / t_B = 46 \text{ A}$$

Kühlung: 50%/50%-Wasser-Glykol 10 l/min bei 0.5 bar Gegendruck: Theor. Kühlleistung:

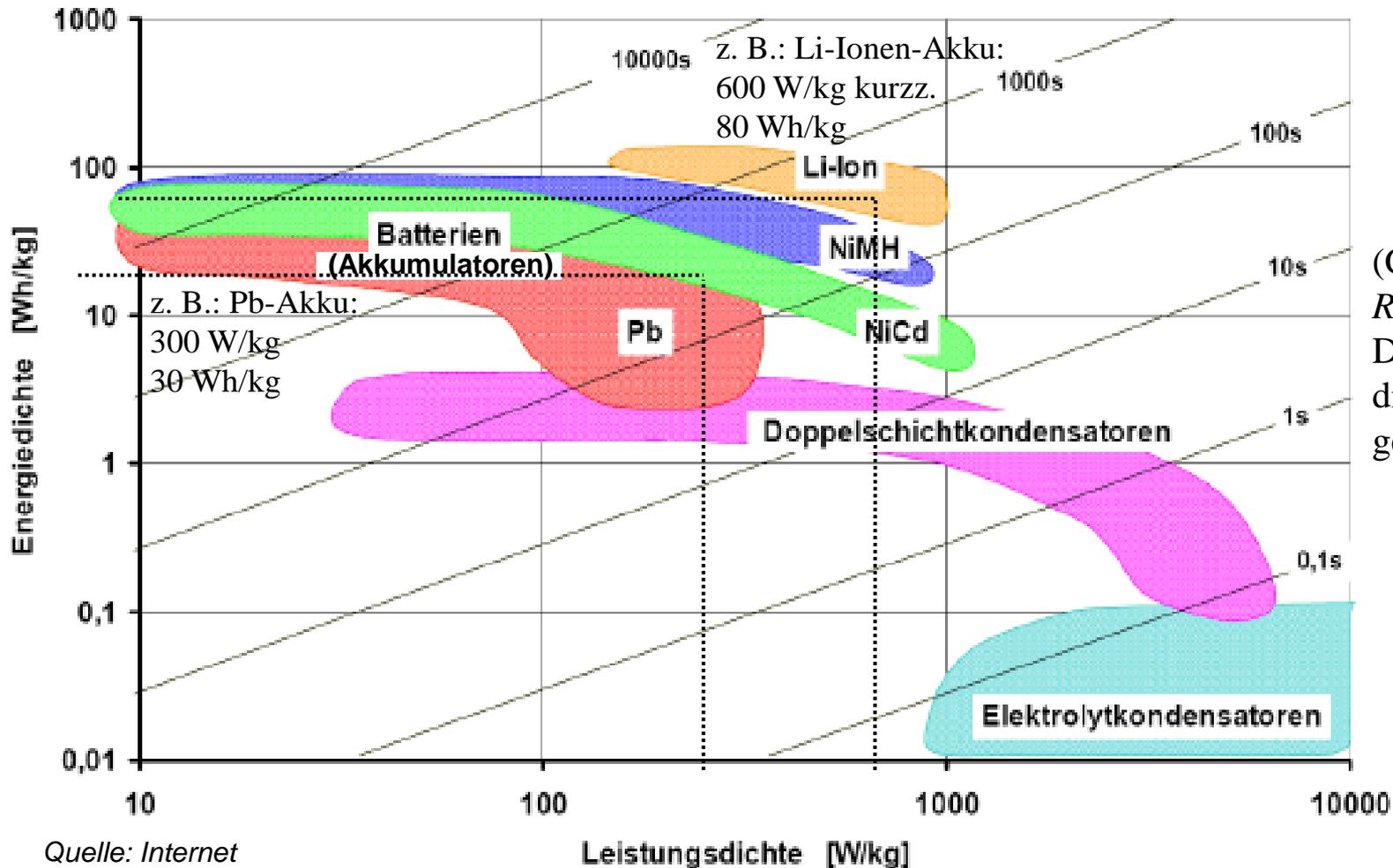
Quelle: AKASOL, 2017, Darmstadt

$$\Delta p \cdot \dot{V} = 0.5 \cdot 10^5 \cdot (10^{-2} / 60) = 8.3 \text{ W}$$



S9 Batterien und Akkumulatoren

Energie- und Leistungsdichte im Vergleich



(Gegenüber dem Ragone-Diagramm sind die Achsen getauscht!)

Quelle: Internet



S9 Batterien und Akkumulatoren

Batterie-Speicherkraftwerke

- Batteriespeicher-Kraftwerke deutlich teurer als Wärmespeicher-KW
- **Deutschland (Stand 06 / 2018):** 42 Batteriespeicherkraftwerke im Betrieb 90 MW, davon
 - 26 mit Lithium-Ionen-Batterien,
 - 5 mit Bleibatterien, Batterien in Privathäusern und in
 - 5 mit Redox-Flow-Batterien, Betrieben: 05/2017: 54 000 mit 188 MW
 - 2 mit Natrium-Schwefel-Akkumulatoren
- **Beispiele:** Aufgebaut aus Li-Ionen-Akkus für Elektroautos
 - a) **Lünen:** 1000 gebrauchte 16.5 kWh-Akkus aus in Mietwagenflotten genutzten *Smart Fortwo (451) electric drive ED2* ⇒ 13-MWh-Stromspeicher
 - b) **Herrenhausen:** Ersatzteillager: 3000 Ersatzteil-Batteriemodule 17.6 kWh (zur Schonung nur ca.1/3 genutzt), Speicherkapazität: 15 MWh (*Deutsche ACCUmotive*): Energie wird am deutschen Primär-Regelenergiemarkt vermarktet
- **Beispiele: Batteriespeicher:** a) **Jardelund/Flensburg** (seit 2018)
Nenn-Leistung 48 MW, Kapazität 51 MWh: Für Bereitstellung von Primär-Regelleistung und Energiespeicher aus Nachbar-Windpark, Projektkosten: ca. 30 Mio. Euro
 - b) **Cremzow/Uckermark** (seit 2019)
Nenn-Leistung 22 MW, Kapazität 31.6 MWh

S9 Batterien und Akkumulatoren

Stationäre Großbatteriespeicher, D (2018)

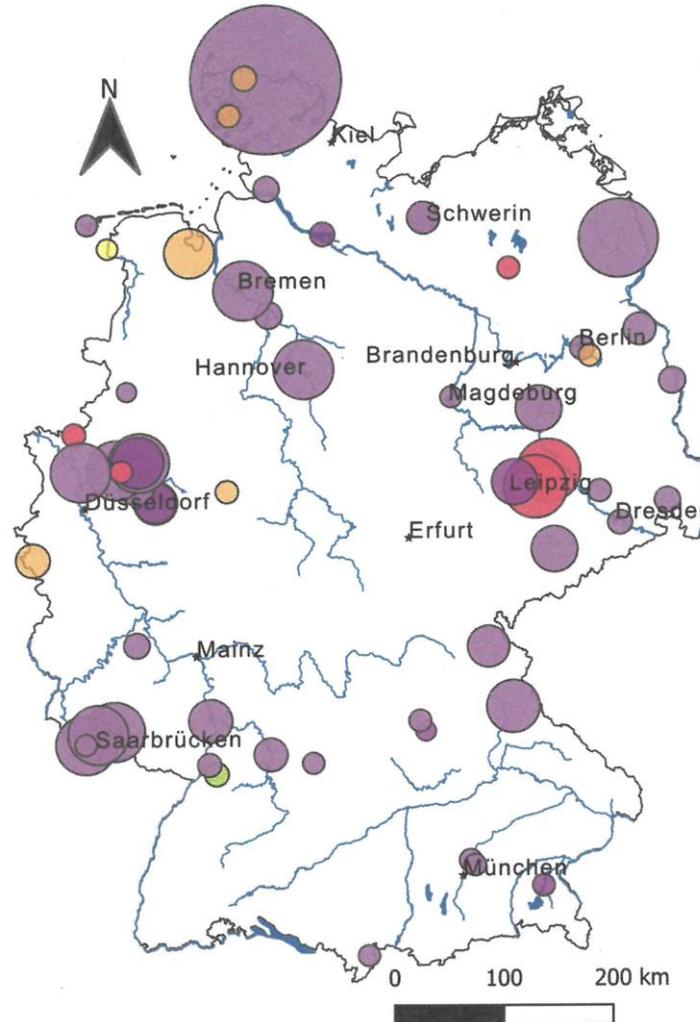
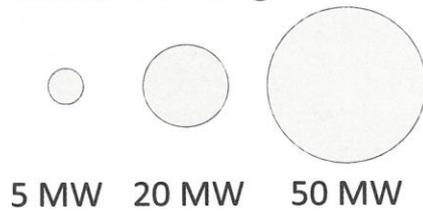
Akkumulatoren

2018

Batterietyp

- Redox-Flow
- Lithium-Ionen (Second Life)
- Lithium-Ionen
- Hybrid
- Natrium-Hochtemperatur
- Blei-Säure

Batterieleistung



Quelle: FZJ-Datenbank (02/2019)
& BWK 71 (2019) no.6

S9 Batterien und Akkumulatoren

Stationäre Großbatteriespeicher, D (2018)



Akkumulatoren



Bild: Eneco Group

Außenansicht: Batteriespeicher *Jardelund, Schleswig-Holstein*

51 MWh, 48 MW,
Lithium-Ionen-Batterie, für Primärregelenergie;
in Kopplung mit einem Windpark

Innenansicht: Batteriespeicher

*Langenreichenbach,
Sachsen:*

25 MWh, 16.4 MW,
Blei-Säure-Batterie
für Primärregelenergie

Quelle: BWK 71 (2019) no.6

S Speicher

10. Stoffliche Speicher

1. Motivation
2. Speichertechnologien – Überblick
3. Thermische Energiespeicher (Therm)
4. Pumpspeicherkraftwerke (Mech)
5. Druckluftspeicher (Mech)
6. Schwungmassenspeicher (Mech)
7. SuperCaps (Elekt)
8. Supraleitende Spulen SMES (Elekt)
9. Batterien und Akkumulatoren (Chem)
10. Stoffliche Speicher (Stoff)

S10 Stoffliche Speicher

Allgemeines

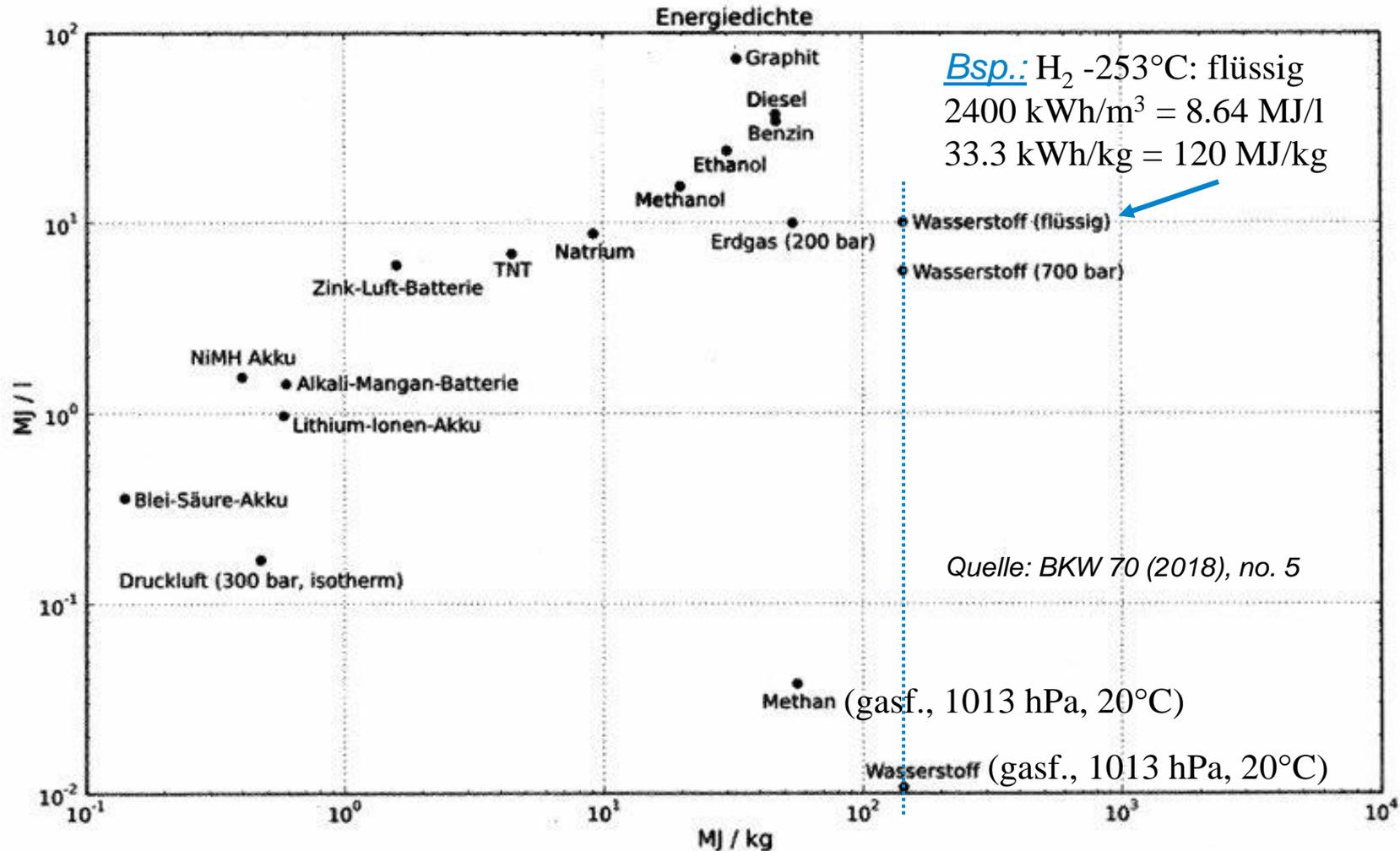
- Energie wird durch Umwandlungsprozesse **in einem Stoff** gespeichert.
- Stoff ist stabil, verlustfrei lagerbar, transportabel
- **zusätzliche Freiheitsgrade:**
 - **Orte** der Ein- und Ausspeicherung unterschiedlich
 - Sektorübergreifende Verwendung des Stoffs, z. B. el. \leftrightarrow chem. Energie
 - Trennung zwischen Energiespeicher und –wandler → unabhängige Skalierung
- **Relevante Stoffe:** Wasserstoff, Methan, Methanol

20°C, 760 Torr	Heizwert, kWh/kg	Heizwert, kWh/m ³	
Wasserstoff H ₂	33.3	3 (bei 1013 hPa, gasförmig) , 600 (bei 20 MPa, gasförmig), 2400 (bei -253°C, flüssig)	
Methan CH ₄	13.9	10 (bei 1013 hPa, gasförmig) , 2600 (bei 20 MPa, gasförmig)	
Methanol CH ₃ OH	5.5	4300	flüssig
Ethanol C ₂ H ₅ OH	7.4	5800	
Benzin	11.4	8400	
Diesel	11.8	9800	

Quelle: Psola, J.-H.; Betriebs- und Einsatzmöglichkeiten von Energiespeichern im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung; 2016; [Pso]

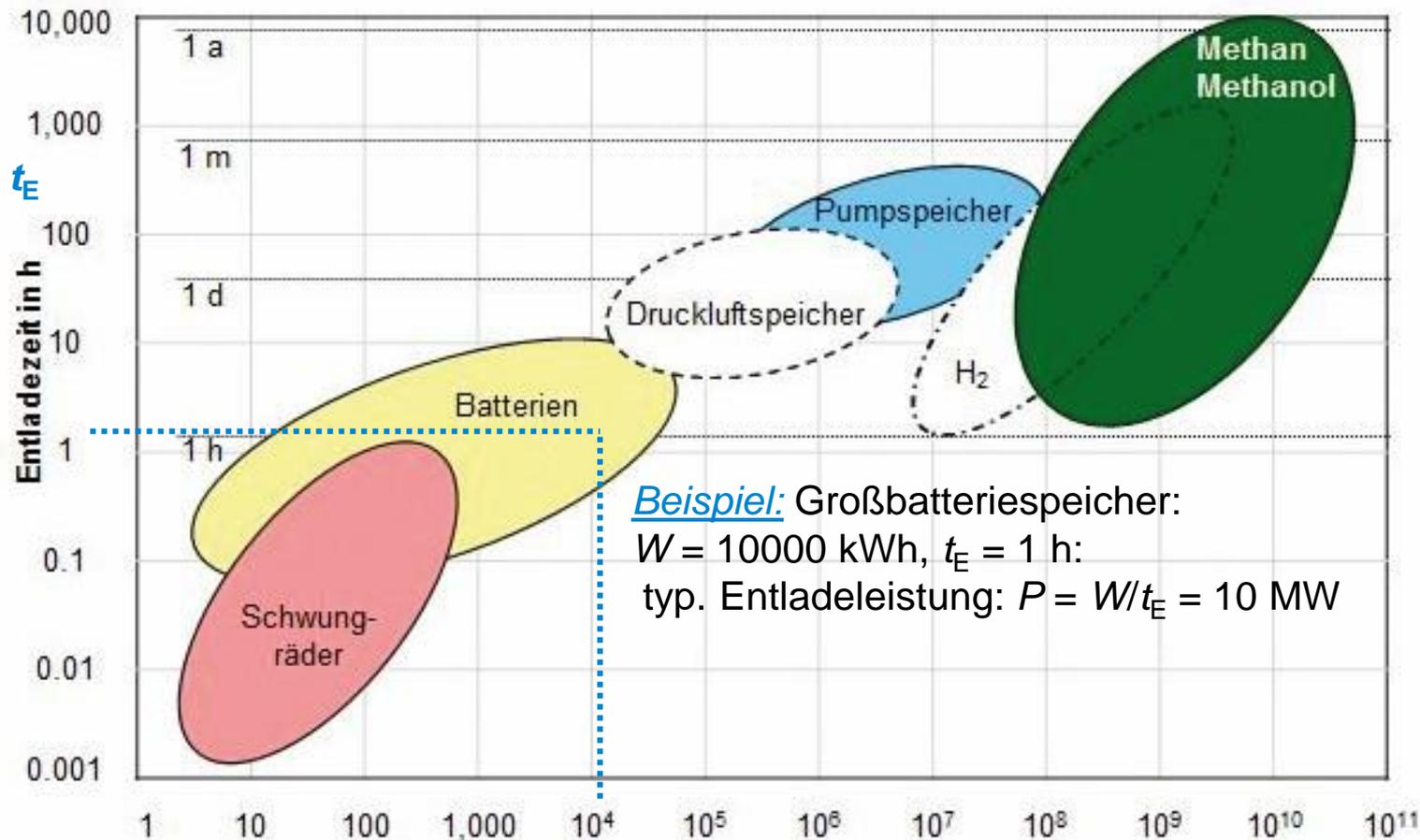
S10 Stoffliche Speicher

Energiedichte in MJ/Liter und MJ/kg



S10 Stoffliche Speicher

Langzeitspeicherung im Vergleich



Beispiel: Großbatteriespeicher:
 $W = 10000$ kWh, $t_E = 1$ h:
 typ. Entladeleistung: $P = W/t_E = 10$ MW

Mit Wasserstoff, Methan & Methanol: Sehr gute Langzeit-Speicherung von Energie möglich!

Quelle: BKW 70 (2018), no. 5

Speicherkapazität verschiedener Speichersysteme in kWh (gespeicherte Energie W)

S10 Stoffliche Speicher

Übersicht

- Nutzung des Wasserstoffs
- Nutzung von Methan & Methanol

S10 Stoffliche Speicher

Erzeugung von Wasserstoffgas

- Erzeugung von **Wasserstoff** (H_2)
 - a) durch elektrische Energie (z. B. aus regen. Quellen) mit **Elektrolyse** aus Wasser oder
 - b) als Nebenprodukt in der Chemieindustrie!
- **Großtechnische Elektrolyse** z. Zt. in Entwicklung, z. B.:
Siemens AG: Proton Exchange Membrane (PEM)-Elektrolyseur: 2.5 MW, erzeugt 450 m^3 (i.N.) Wasserstoffgas pro Stunde
- **Einsatz von Wasserstoffgas:**
 - Als Edukt zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffverbindungen
 - Als Treibstoff für Brennstoffzellen
 - Als Treibstoff für spezielle Verbrennungskraftmaschinen
 - Zur Beimischung in das Erdgasnetz
(ca. 10% bereits erprobt; 20% z. Zt. (2020) in Erprobung)
 - Als Treibstoff für spezielle Gasturbinen

S10 Stoffliche Speicher

Beispiel: Synthese von Energiespeicher-Molekülen

Quelle: BWK 71 (2019) no. 5

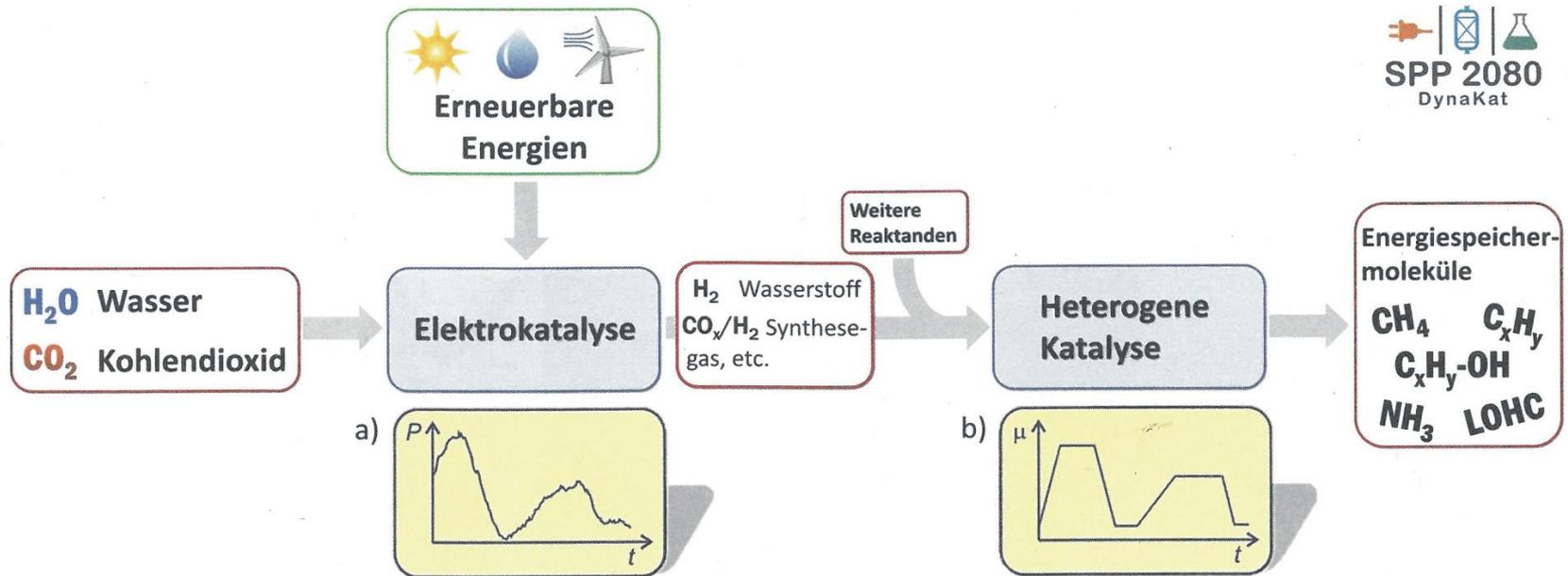


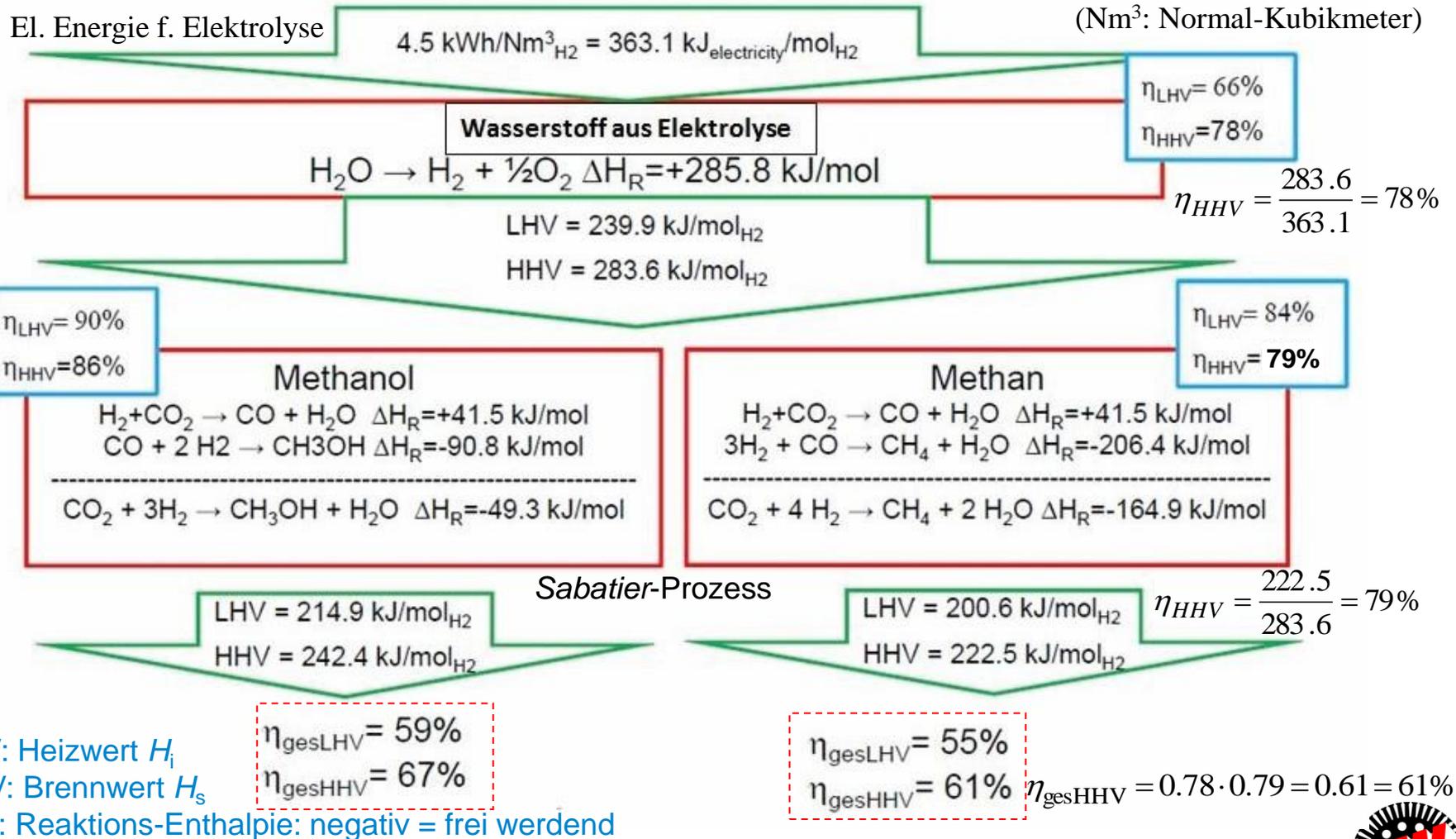
Bild: Arbeitsgruppe Grunwaldt / KIT

Mit el. Strom aus erneuerbaren Energien werden aus
a) Kohlenstoffdioxid und b) **Wasser**
durch **Elektrolyse** und **katalytische Umsetzung**
Chemikalien und Kraftstoffe („Energiespeichermoleküle“) synthetisiert

S10 Stoffliche Speicher

Umwandlungs-Wirkungsgrade von H₂ und CO₂ in Methan oder Methanol ca. 55 ... 65%

(Quelle: BKW 70 (2018), no. 5)



S10 Stoffliche Speicher

Speichern von Wasserstoff

▪ Speichermethoden:

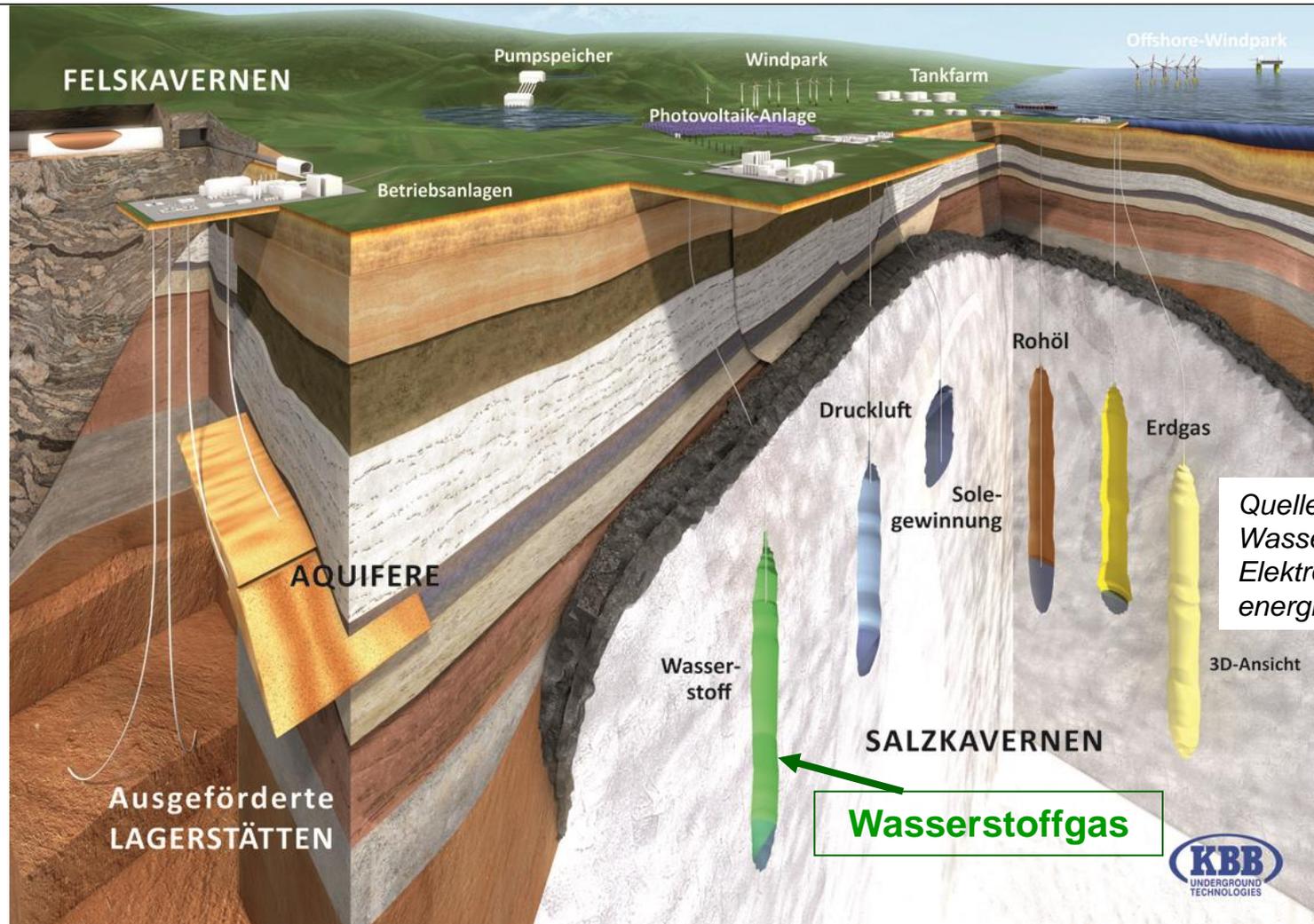
- **Druckgasspeicherung:** In Druckbehältern durch Verdichten mit Kompressoren
- **Flüssiggasspeicherung:** In verflüssigter Form durch Kühlung und Verdichten
- **Metallhydrid-Speicher:** Als chemische Verbindung zwischen Wasserstoff und einem Metall bzw. einer Legierung
- **Adsorptionsspeicherung:** Adsorptive Speicherung von Wasserstoff in hochporösen Materialien

S10 Stoffliche Speicher

Stoffliche Energiespeicherung in Kavernen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Quelle:
Wasserstoff-Kraftstoff aus
Elektrolyse; forschung-
energiespeicher.info



S10 Stoffliche Speicher

Brennstoffzellen („Fuel cells“, FC) (Übersicht)



- **Brennstoffzelle:** Wandelt als galvanische Zelle chemische Reaktionsenergie
 - a) eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffs und
 - b) eines Oxidationsmittels in elektrische Energie (Gleichstrom u. Gleichspannung)
- **Brennstoffzellen** sind Energiewandler, die aus chem. gebundener Energie direkt el. Energie erzeugen, ohne vorher chem. Energie in Wärme umzuwandeln. Sie unterliegen daher NICHT der theoret. Obergrenze des CARNOT-Wirkungsgrads.
- **Proton-Exchange-Membrane-(PEM)-Brennstoffzelle:**
Brennstoff = Wasserstoff H_2 ; Oxidationsmittel: Sauerstoff $O_2 \Rightarrow H_2O + \text{el. Energie}$
- Je nach Brennstoffzellentyp: Außer Wasserstoff andere Brennstoffe nutzbar, z. B.
Methanol, Butan, Erdgas.
- **Brennstoffzellen-Typen (Auswahl):**
 - Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC): $P = 0.1 \dots 500 \text{ kW}$, $10^\circ \dots 100^\circ\text{C}$, $\eta = 0.35 \dots 0.6$
 - Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC): $P < 10 \text{ MW}$, $110^\circ \dots 220^\circ\text{C}$, $\eta = 0.38 \dots 0.4$
 - Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC): $P < 10 \text{ MW}$, $550^\circ \dots 700^\circ\text{C}$, $\eta = 0.48 \dots 0.7$
 - Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC): $P < 100 \text{ MW}$, $450^\circ \dots 1000^\circ\text{C}$, $\eta = 0.47 \dots 0.7$

Quelle: Lucke, N. et al.: Brennstoffzellen-Technologien, BWK 71 (2019) 12, S. 34 ... 39



S10 Stoffliche Speicher

Proton-Exchange-Membrane-Brennstoffzelle

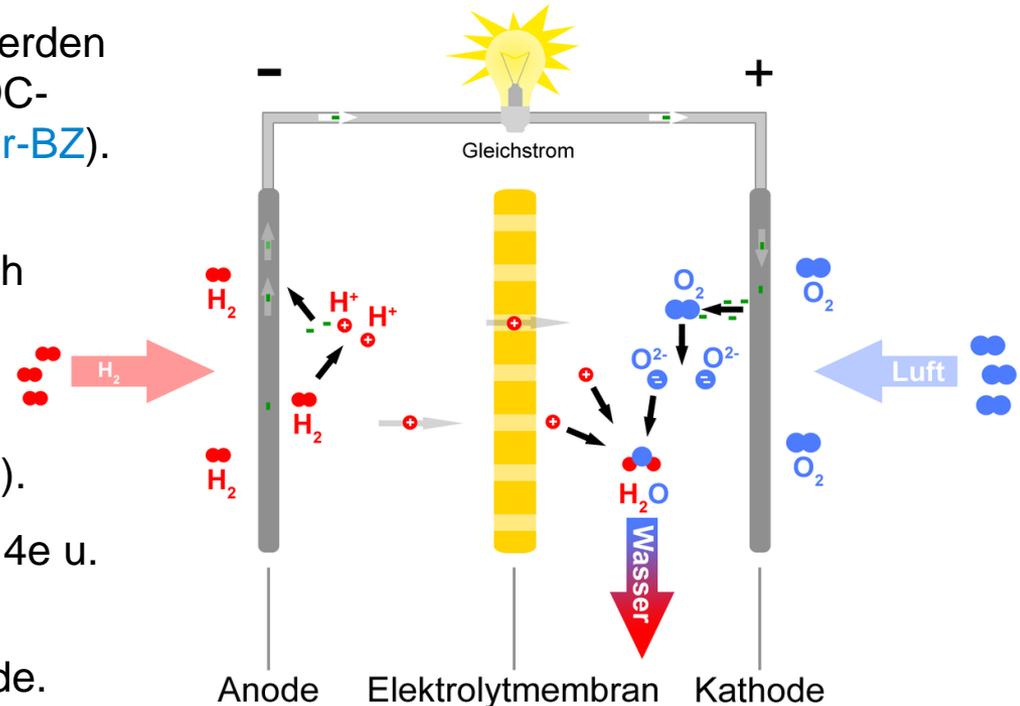
Wasserstoff H_2 und Luft-Sauerstoff O_2 werden bei 60 ... 100 °C direkt chemisch in el. DC-Energie umgewandelt (**Niedrigtemperatur-BZ**).

Elektrolyt: Feste Polymer-Membran (z. B. *Nafion*), ist beidseitig mit katalytisch aktiven Elektroden beschichtet (Mischung aus Kohlenstoff C (Ruß) und Katalysator (z. B.: Platin od. PtRu od. PtNi od. PtCo)).

2 H_2 -Moleküle an Anode in 4 Elektronen $4e^-$ u. 4 Protonen $4p$ dissoziiert.

$4p$ diffundiert durch Membran zur Kathode. $4e^-$ fließt als Gleichstrom dch. äußeren Stromkreis und lagert sich an dissoziiertes O_2 zu $2O^{2-}$ an: $4p + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O$ (Wasserdampf)

Zellenspannung: 1.23 V DC \Rightarrow BZ-Stacks (Serienschaltung) zur Spannungserhöhung



Quelle: Christoph Lingg – Eigenarbeit, Wikipedia.de

S10 Stoffliche Speicher

Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)

Elektrolyt: Fester keramischer Werkstoff als Ionenleiter, für negativ geladene Sauerstoffionen bei hohen Temperaturen bis ca. 1000°C durchlässig, nicht aber für Elektronen.
Zellenspannung: 0.7 V DC.

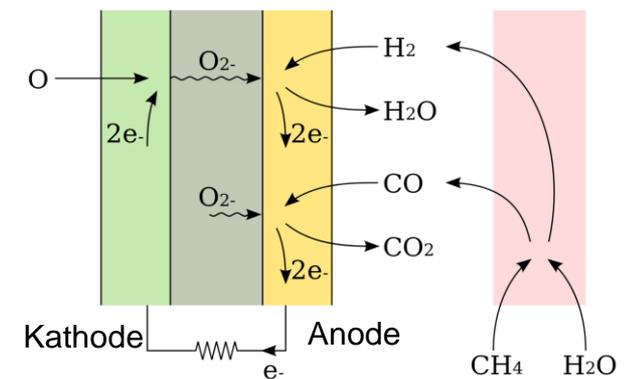
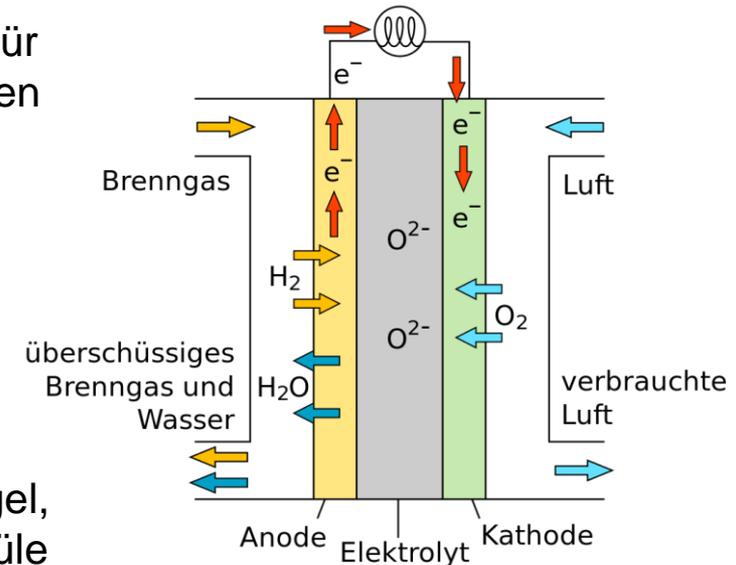
Elektroden: Gasdurchlässige el. Leiter als Kathode und Anode auf beiden Seiten des Elektrolyts.

Kathode: Sauerstoffzufuhr aus Luft. O_2 dissoziiert mit Elektronenaufnahme aus Kathode: $O_2 \rightarrow 2O^{2-}$,

Anode: Brenngaszufuhr (z. B. H_2 , CO , ...). Hier O_2 -Mangel, daher $2O^{2-}$ -Diffusion von Kathode zu Anode. $2 H_2$ -Moleküle an Anode in 4 Elektronen $4e^-$ u. 4 Protonen $4p$ dissoziiert $\Rightarrow 4e^- = DC$ -Stromfluss.

An Anode reagieren die zwei Sauerstoffionen katalytisch mit $4p$ unter Abgabe von Wärme zu Wasser.

Methan CH_4 als Brenngas wird zuerst „reformiert“ = mit Wasserdampf in Gasmischung (H_2 und CO , „Synthesegas“) umgewandelt.



Quelle: Wikipedia.de

S10 Stoffliche Speicher

Problemstellungen bei Wasserstoff

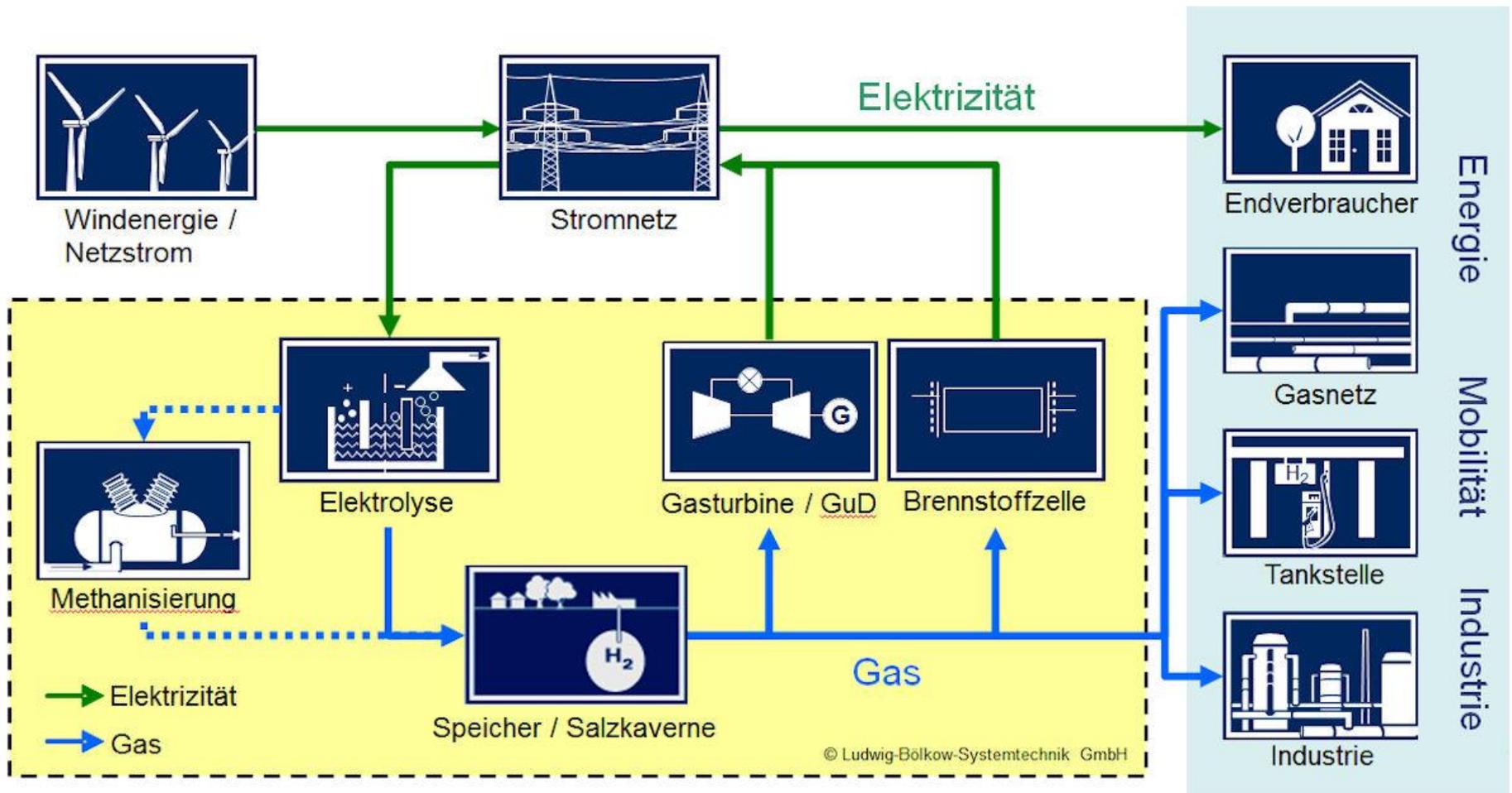


- Bei Austritt von H_2 in Luft:
 - a) **Entzündliches Gemisch** bei 4 ... 75 vol.%
 - b) **Explosives Gemisch** ab 18 vol.% (**Knallgas**)
- Geringe molare Masse → **geringe volumetrische Energiedichte** (ca. 1/3 von CH_4)
→ dreifaches Tankvolumen oder dreifacher Komprimierungsdruck
- Durch geringe Molekülgröße und niedrige Adsorptionsfähigkeit ⇒ relativ gute Diffusion durch verschiedene Materialien → **hohe mechanische Qualität der Tankhüllen-Dichtigkeit erforderlich**
- **Ausgasen bei Verflüssigung** durch unvermeidbare Isolationsverluste
→ erhebliche Verluste
- **Benötigung großer Energiemengen** zur Gewinnung und Speicherung von Wasserstoff:
 - a) Kompression bei Hochdruckspeicherung: ca. 12 % Verluste,
 - b) Verflüssigung: ca. 20 % der speicherbaren Energiemenge→ **oftmals unwirtschaftlich**



S10 Stoffliche Speicher

Gesamtkonzept einer integrierten Wasserstoff-Infrastruktur



Quelle: Wasserstoff-Kraftstoff aus Elektrolyse; forschung-energiespeicher.info

S10 Stoffliche Speicher

Übersicht

- Nutzung des Wasserstoffs
- Nutzung von Methan & Methanol

S10 Stoffliche Speicher

Methan

1. Methan (CH₄) ist ein universell einsetzbarer Energieträger:

- Sektorübergreifend im Elektrizitäts-, Wärme- und Mobilitätssektor
- **Vorhandenes Erdgasnetz** bietet sehr gute Verteilinfrastruktur
- Erdgasnetz besitzt Speicherkapazität von 200 TWh
- Weitere Speicherpotenziale durch Kavernen

2. EE-Methan:

Synthetisches Methan aus erneuerbaren el. Energien

Im *Sabatier*-Prozess gewonnen: Benötigt wird eine Wasserstoff- und CO₂-Quelle

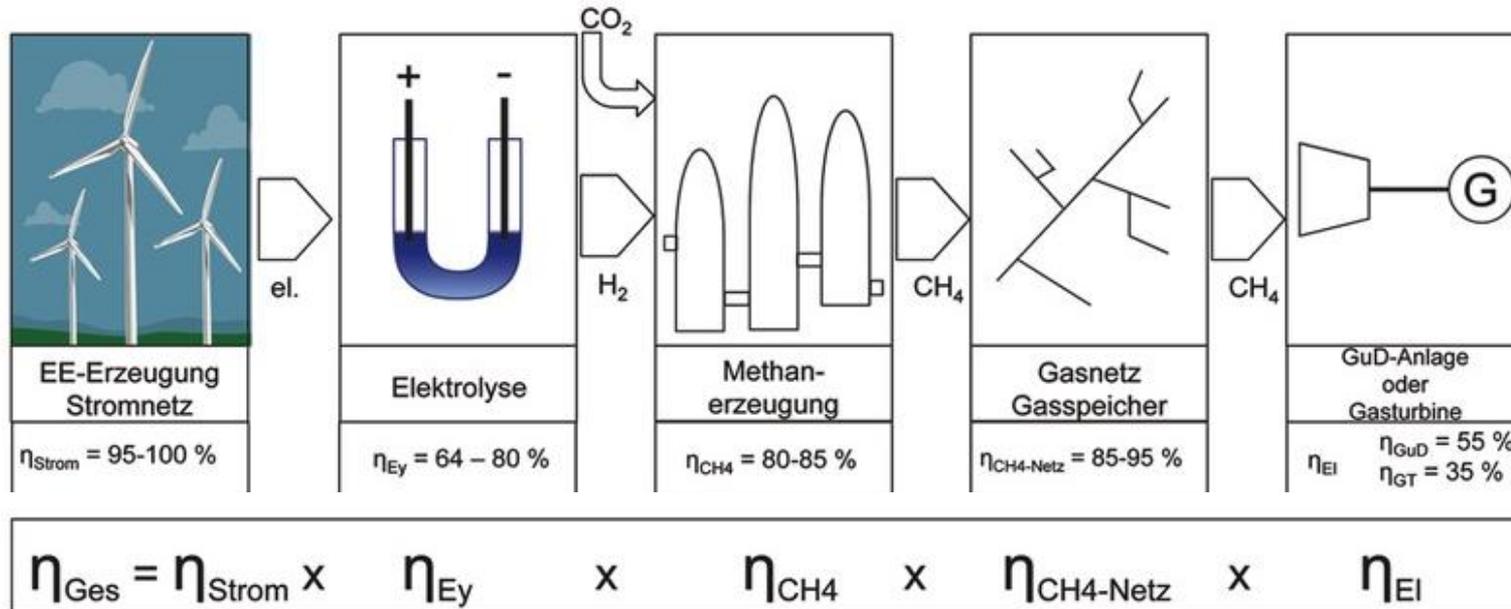
- **„Power-to-Gas“:**

Speicherung von überschüssiger el. Energie aus volatilen Quellen durch synthetisches Methan (**S**ynthetic **N**atural **G**as, **SNG**), das als Gas gespeichert wird.

→ **Power-To-Gas (P2G)**

S10 Stoffliche Speicher

Methan: Prozess-Schritte des P2G-Konzepts



$$\eta_{\text{therm,Ges}} = 0.95 \times 0.7 \times 0.85 \times 0.9 \times 0.95 \approx 0.5 \quad \eta_{\text{Heizung}} = 0.95$$

▪ Wirtschaftlichkeitsbetrachtung umfasst:

- **Prozesskosten:** Summe der Investitions-, der Strom- und der Betriebskosten
- **Betriebskosten:** Summe der Stromnetzkosten, der Betriebskosten für Elektrolyse, Methanisierung, Kompression, Regeltechnik, Gasnetz und Gaskraftwerke

→ z. Zt. **noch keine wirtschaftlich belastbaren Aussagen möglich**

Quelle: Von Schnurbein, V.; Die Speicherung überschüssigen EE-Stroms durch synthetisches Methan; <http://www.et-energie-online.de/Zukunftsfragen>



S10 Stoffliche Speicher

Methanol als Energiespeicher



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Methanol (CH₃OH):

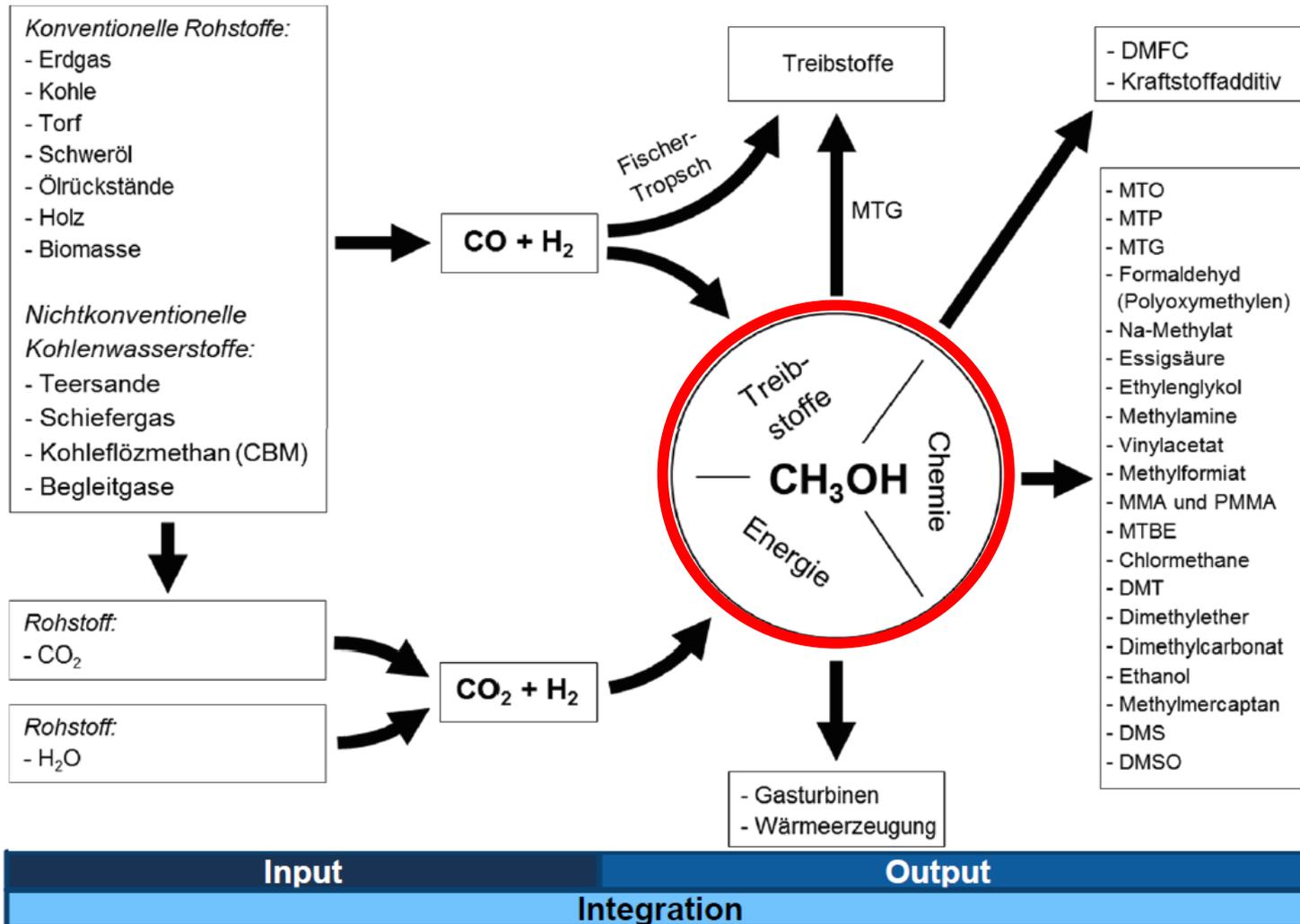
Verwendung überwiegend in chemischer Industrie als Ausgangsstoff,
Einsatz als universeller Energieträger möglich

- Möglichkeit der katalytischen Herstellung von Methanol im *Sabatier*-Prozess
- Speicher- und Transportmöglichkeiten ähnlich Benzin und Diesel
(ist flüssig bei Umgebungsbedingungen 20°C, 1013 hPa)



S10 Stoffliche Speicher

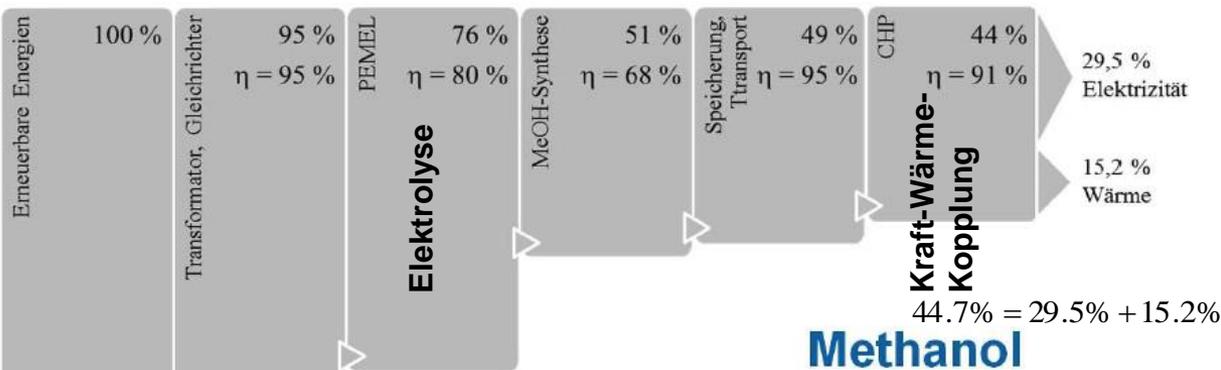
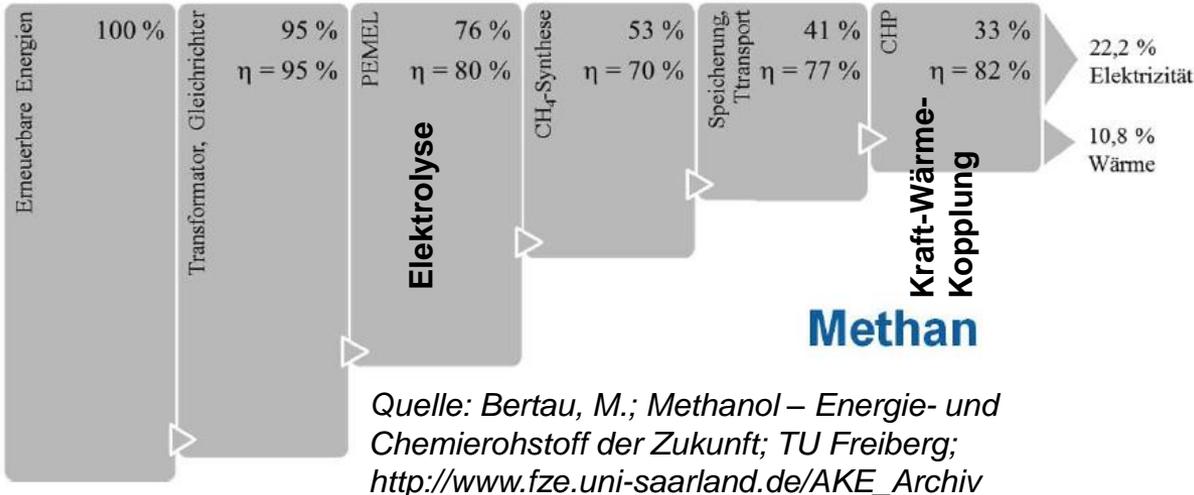
Integrationsfähigkeit von Methanol $\text{CH}_3(\text{OH})$



Quelle: Bertau, M.;
Methanol – Energie- und
Chemierohstoff der
Zukunft; TU Freiberg;
http://www.fze.uni-saarland.de/AKE_Archiv

S10 Stoffliche Speicher

Vergleich: Methanol CH_3OH vs. Methan CH_4



© Springer Verlag Heidelberg 2014. M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.J. Wernicke: Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, ISBN 978-3642397080

- CH_4 :
Höhere gravimetrische Energiedichte als CH_3OH
- CH_3OH :
Höhere volumetrische Energiedichte als CH_4
 CH_3OH bei 20°C , 1013 hPa bereits kondensiert → keine De-/ Kompressionsverluste
⇒ CH_4 :
Reduktion des Gesamtwirkungsgrads der Methanisierung gegenüber CH_3OH aufgrund von Energieverlusten durch De- / Kompression



S Speicher

Zusammenfassung

- Speicherung el. Energie in großen Mengen seit langem üblich mit **Pumpspeicher-Kraftwerken**
- Durch den vermehrten Einsatz volatiler el. Energieerzeugung deutlich erhöhter Bedarf an el. Energiespeicherung ⇒ **deutsche Pumpspeicher-Kraftwerke reichen bei weitem nicht aus**
- **Ausbau von Speicherleistung** tw. in den Nachbarländern (z. B. A), aber keine Erhöhung der Speichervolumina, also der Speicherenergie
- **Alternative Speicherkonzepte** in Erprobung:
Power-to-heat, Power-to-gas, „Power-to-X“
X: Noch zu untersuchendes Speichermedium
- Batteriespeicher: Begrenzte Zyklenzahl, teuer
- Wesentliche Ergänzung zur Speicherproblematik:
Weitere **Steigerung der Energienutzungs-Effizienz auf der Verbraucherseite**
zur Entlastung der Erzeugerseite

That's all, folks !

Danke für die Aufmerksamkeit !