



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 150 969

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	150 969	(44)	23.09.81	Int. Cl. ³	3(51)	H 01 M 10/36
(21)	AP H 01 M / 221 414	(22)	28.05.80			
(31)	23084 A/79	(32)	29.05.79	(33)	IT	

-
- (71) siehe (73)
- (72) Lagana, Vincenzo; Saviano, Francesco; Fusco, Giorgio, IT
- (73) SNAMPROGETTI S.p.A., Milan, IT
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24
-

(54) Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie

(57) Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines universell anwendbaren Verfahrens, welches die Wiedergewinnung oder Nutzbarmachung einer unbegrenzten Energiemenge gestattet. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man

a) eine Schmelze eines Alkalihydroxids mit Hilfe von überschüssiger elektrischer Energie während Zeiten geringen Strombedarfs elektrolysiert und das dabei gewonnene Alkalimetall sammelt;

b) das gesammelte Alkalimetall in Zeiten hohen Strombedarfs mit einer wäßrigen Lösung seines Hydroxids in einer exothermen Reaktion umsetzt, den dabei gebildeten Wasserstoff zur Erzeugung von Heißdampf oder elektrischer Energie oder als Wärmequelle durch Nutzbarmachung der Verbrennungswärme verwertet und

c) die Reaktionswärme in der Schmelze des reinen Alkalihydroxids in einem Wärmeaustauscher nutzbar macht, woraufhin man

d) während Zeiten geringen Strombedarfs einen Teil des Alkalihydroxids aus c) in die Elektrolyse a) führt und

e) das restliche Alkalihydroxid mit Wasser versetzt und die Lauge gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung nach b) rückleitet. - Figur -

221414 -1-

Berlin, den 14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung von Spitzenenergie mit Hilfe von Alkalimetallen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Große Kraftwerke wie kalorische Kraftwerke und Kernkraftwerke erzeugen elektrische Energie in konstanter Menge, da deren Arbeitsprinzip keine Änderung der Energielieferung in schneller Anpassung an den momentanen Bedarf zulassen. Andererseits ist aber der Energiebedarf über 24 h nicht konstant, sondern schwankt dauernd von einer Minimalabnahme in der Nacht bis zu der Maximalabnahme zwischen 19 und 22 Uhr.

Um einerseits den Energiebedarf zu decken und andererseits eine Energieverschwendung zu vermeiden, werden kalorische Kraftwerke und Kernkraftwerke im allgemeinen so betrieben, daß sie über den ganzen Tag eine konstante Leistung von 60 bis 70 % der maximal benötigten Leistung abgeben. Die restlichen 40 bis 30 % werden von einer Reihe kleiner Zusatzaggregate zur Verfügung gestellt, die parallel mit dem Hauptkraftwerk arbeiten und die in erster Linie hydroelektrische Werke, kleine Gasturbinen oder Dieselaggregate sind, die aufgrund ihrer Flexibilität zu beliebiger Zeit arbeitsfähig sind und den benötigten fehlenden Teil an elektrischer Leistung abzugeben vermögen. Es ist offensichtlich, daß ein solches System übermäßige

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

Leistung während der Nacht abgibt, während der Bedarf sehr gering ist. Diese Überschußenergie soll jedoch nicht verloren gehen, sondern sollte vollständig nutzbar gemacht werden.

Wie aus S. S. Penner und L. Icerman "Energy", Vol. II, "Non-nuclear Energy Technologies" Addison - Wesley Publishing Company Inc. 1975, Seite 241 bis 246 hervorgeht, so besteht das am weitesten verbreitete und geeignetste System für die Nutzbarmachung überschüssiger elektrischer Leistung während Zeiten geringer Abnahme in einem Rückpumpen des abgearbeiteten Wassers in einem Wasserkraftwerk. Die Aufgabe derartiger Anlagen liegt darin, Energie während der Nacht, wenn die Abnahme gegenüber der Abnahme bei Tag gering ist, zu verbrauchen, um diese bei Tag bei der größeren Abnahme, insbesondere bei Spitzenbedarf, zur Verfügung stellen zu können. Diese Anlagen beruhen darauf, daß eine bestimmte Wassermenge während der Nacht mit Hilfe von Energie, die von anderen Kraftwerken erzeugt worden ist, in den Speicher rückgepumpt wird, während dieses Wasser anderen Tags wieder zur Erzeugung des Spitzenstroms abgearbeitet wird.

Obwohl dieses System insgesamt gesehen eine große Wirksamkeit besitzt, weist es auch verschiedene Nachteile auf, die seine Funktionsfähigkeit begrenzen. Dieses System ist absolut gebunden an ein Wasserkraftwerk und läßt sich damit nur in solchen Zonen oder Ländern anwenden, in denen ein hoher Anteil der elektrischen Energie durch Wasserkraft erzeugt wird. Darüber hinaus ist nicht nur ein Wasserspeicher oberhalb des Wehres, sondern auch ein solcher unterhalb des Wehres bzw. der Druckleitung erforderlich, damit das Pumpensystem einen ausreichenden Wasservorrat für längere Arbeitszeiten vorfindet.

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

Schließlich geht aus James P. Hartnett "Alternative Energy Sources", Academic Press, 1976, Seite 11 hervor, daß der Anteil an durch Wasserkraft erzeugter elektrischer Energie immer weiter zurückgeht, und zwar nicht nur in Italien und in Europa, sondern auf der ganzen Welt.

Vor einem solchen Hintergrund ist es offensichtlich, daß ein großer Bedarf für andere Systeme zur Speicherung von elektrischer Energie besteht, welche zusätzlich zu den oder allmählich anstelle der oben beschriebenen Pumpsysteme treten können und die eine wirtschaftliche Arbeitsweise gewährleisten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines universell anwendbaren Verfahrens zur Umwandlung und Speicherung elektrischer Energie, welches die Wiedergewinnung oder Nutzbarmachung einer unbegrenzten Energiemenge gestattet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Spitzenenergie mit Hilfe von Alkalimetallen zu speichern.

Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt gute Ergebnisse, wenn man als Alkalimetall Natrium und Lithium anwendet, jedoch sind auch andere Metalle wie Kalium und deren Gemische wie Li/Na, K/Na, Li/K oder Li/Na/K ebenfalls mit guten Ergebnissen verwendbar. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich an den saisonalen Bedarf an elektrischer Energie, insbesondere in Verbindung mit Sonnenkraftwerken,

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

anpassen. Derartige Kraftwerke werden im allgemeinen so dimensioniert, daß sie im Winter mit voller Kapazität arbeiten und damit im Sommer Überschußenergie liefern, wenn die maximale Sonnenenergie zur Verfügung steht. Die Überschußenergie von Sonnenkraftwerken während des Sommers kann man nun erfindungsgemäß mit Hilfe der Alkalimetalle nutzbar machen, aus welchen dann im Winter die eingebrachte Energie in Form von Wärme und Dampf gewonnen wird.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren, welches unter Verwertung von Überschußenergie während Zeiten geringen Strombedarfs elektrolytisch aus einem Elektrolyten in Form einer Schmelze der Alkalihydroxide die Alkalimetalle erzeugt. Die Metalle lassen sich nun lagern, und wenn ein bestimmter Grenzwert des Strombedarfs überschritten ist, werden die Alkalimetalle mit einer wäßrigen Lösung ihrer Hydroxide in solchen Mengen gemischt, daß man die Hydroxide rein und im Schmelzzustand zusammen mit der entsprechenden Menge an Wasserstoff erhält. Dabei wird die Reaktionswärme freigesetzt, und die Verbrennungswärme des Wasserstoffs kann zur Erzeugung von Hochdruckdampf herangezogen werden, welcher seinerseits wieder für die Stromgewinnung oder als Wärmequelle oder gergleichen Verwendung findet.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt somit folgende Verfahrensstufen:

- a) Elektrolysieren einer Schmelze von einem Alkalihydroxid mit Überschußstrom während Zeiten geringen Strombedarfs und Lagerung des dabei erhaltenen Alkalimetalls in einem Vorratsgefäß;
- b) exotherme Umsetzung des Alkalimetalls mit einer wäßrigen Lösung seines Hydroxids unter Bildung

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

- von Wasserstoff und einer Schmelze von reinem Alkalihydroxid bei gleichzeitiger Erzeugung von Heißdampf, welcher zur Stromerzeugung oder als Wärmequelle dient, mit Hilfe der Reaktionswärme und der Verbrennungswärme des Wasserstoffs;
- c) Wärmeübertragung und Rückgewinnung des Teils des Alkalihydroxids entsprechend dem umgesetzten Metall und Auffangen des Alkalihydroxids in einem Sammelgefäß;
 - d) in Zeiten geringer Energiebedarfs Rückführen des Alkalihydroxids aus c) in die Elektrolyse a) unter Aufnahme der Überschußenergie;
 - e) Mischen des restlichen Hydroxids mit Wasser und Rückleiten dieses Gemischs in das Reaktionsgefäß gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt somit die Verwertung überschüssiger elektrischer Energie während Zeiten geringer Stromabnahme zur Elektrolyse von Alkalihydroxid als Elektrolyt. Das dabei erhaltene Metall wird gesammelt und ist zur Wiederverwertung bereit, wenn der Strombedarf die normalen Werte übersteigt. In diesen Zeiten wird das Metall in ein Reaktionsgefäß geführt, dort mit einer wäßrigen Lösung seines Hydroxids umgesetzt, um eine einzige Verbindung, nämlich das entsprechende Alkalihydroxid, zu bilden, welches aufgrund der Reaktionswärme im Schmelzzustand verbleibt.

Obwohl die Reaktion eines Alkalimetalls mit Wasser außerordentlich exotherm ist und es in manchen Fällen, z. B. beim Natrium oder Lithium, zu Explosionen kommen kann, ist darauf hinzuweisen, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine solche Gefahr vermieden ist, d. h., es kommt nicht zu Explosionen oder einer unkontrollierbaren Wärmeentwicklung, da die Anwesenheit

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

des Hydroxids in der Reaktionsmasse eine zweifache Wirkung hat, d. h. Aufnahme der Reaktionswärme und Regelung der Reaktion Metall/Wasser durch Erleichterung des allmählichen Kontakts zwischen den beiden Reaktionspartnern.

Die Konzentration der Alkalihydroxid-Lösung ist für ein entsprechendes Fortschreiten des Verfahrens von übertragender Bedeutung. Sehr verdünnte Lösungen gestatten nur schwer die Regelung der Reaktion, während es sehr konzentrierte Lösungen nicht gestatten, eine ausreichende Wärmemenge in der Zeiteinheit für den gewünschten Zweck zu gewinnen. Darüber hinaus hängt die Konzentration der Lösung auch von der Art des Alkalimetalls ab; wenn dieses Natrium ist, ist es vorteilhaft, mit Konzentrationen der Lösung von 10 bis 98 Gew.-% zu arbeiten. Die Temperatur innerhalb des Reaktionsgefäßes ist immer abhängig von der Reaktion zwischen Metall und Wasser. In jedem Fall wird das Verfahren so geführt, daß die Temperatur über dem Schmelzpunkt des sich bildenden Alkalihydroxids liegt, d. h., bei Natriumhydroxid schwanken die Temperaturen zwischen 400 und 650 °C.

Der Betriebsdruck des Reaktors hängt von der Konzentration der Lösung ab. Es muß jedenfalls ein Sieden der Lösung bei Eintrittskonzentration und -temperatur vermieden werden. Bei Natriumhydroxid wird der Betriebsdruck zwischen 4 und 50 kg/cm² schwanken. Bei der Reaktion zwischen Alkalimetall und der Lösung seines Hydroxids entwickelt sich Wasserstoff. Bei Natrium erhält man je kg. Natrium 0,51 m³ Wasserstoff (Normalbedingungen), der mit seinem Heizwert von 58,3 kcal/mol eine weitere Wärmequelle darstellt.

Die nach beendeter Reaktion erhaltene Alkalihydroxid-

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

Schmelze wird aus dem Reaktor ausgetragen und dient in einem Wärmeaustauscher zur Dampferzeugung. Aus diesem tritt das Hydroxid bei einer Temperatur etwas über dem Schmelzpunkt aus, so daß es leicht gehandhabt werden kann. Die Alkalihydroxid-Schmelze wird nun in zwei Teile geteilt. Der erste Teil entspricht dem reagierten Alkalimetall und wird auf Lager genommen, um bei Bedarf wieder in die Elektrolyse geleitet zu werden, während der zweite Teil mit Wasser gemischt wird und die dabei erhaltene wäßrige Lösung in das Reaktionsgefäß rückgeführt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht aus zwei Kreisen. Ein Kreis ist der des Alkalimetalls und der andere der des Alkalihydroxids. Diese Kreise haben eine Reaktionsstufe und eine Stufe der Wärmeübertragung gemeinsam.

Die chemische Reaktion sollte so sein, daß am Ende Alkalihydroxid vollständig frei von Wasser erhalten wird, jedoch soll dies keine zwingende Notwendigkeit sein, denn man erhält auch die gleichen Ergebnisse, wenn eine sehr hochkonzentrierte Lösung und nicht eine Schmelze des Alkalihydroxids aus dem Reaktor ausgetragen wird.

Ausführungsbeispiel

Nachstehend wird die Erfindung an einem Beispiel näher erläutert. Die beiliegende Zeichnung zeigt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In der Elektrolysezelle 5 soll die Überschußenergie aus den Zeiten geringen Strombedarfs für die Herstellung von Alkalimetall verbraucht werden. Das Metall gelangt dann

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

über Leitung 14 in das Sammelgefäß 2, wo es so lange gelagert wird, als der Energiebedarf gering ist. Steigt nun die Stromabnahme an, wird das Alkalimetall über die Leitung 6 in den Reaktor 1 gefördert, in welchen die wäßrige Lösung des Alkalihydroxids über die Leitung 7 herangebracht wird. In dem Reaktor 1 findet die Umsetzung des Metalls mit dem Wasser statt, so daß über die Leitung 10 entweder eine Schmelze oder eine sehr konzentrierte Lösung des Alkalihydroxids bei hoher Temperatur austritt. Der bei der Umsetzung gebildete Wasserstoff verläßt den Reaktor 1 über die Leitung 15 und wird in einem (nicht gezeigten) Dampfkessel abgebrannt.

Die Alkalihydroxid-Schmelze gelangt nun in den Wärmeaustauscher 3, in welchem seine Reaktionswärme verwertet wird. Anschließend wird die Alkalihydroxid-Schmelze oder hochkonzentrierte Lösung in zwei Teile geteilt. Der eine Teil entsprechend dem aus dem Sammelgefäß 2 entnommenen Alkalimetall wird über die Leitung 12 in das Vorratsgefäß 4 gefördert, von wo es während der Zeiten von überschüssiger elektrischer Energie entnommen und in die Elektrolysezelle über die Leitung 13 geführt wird. Der andere Teil gelangt nach Zuspelung von Wasser über die Leitung 9 und die Sammelleitung 11 in die Pumpe 8, welche diese Lösung wieder in den Reaktor 1 rückführt.

Die Erfindung wird an folgendem Beispiel weiter erläutert:

Beispiel

Aus dem Sammelgefäß 2 wird 1 kg Natrium von Raumtemperatur zusammen mit 10,85 kg einer 92,46 gew.-%igen Natronlauge von 350 °C in den Reaktor eingespeist. Um ein Sieden der Lösung zu vermeiden, wird im Reaktor ein Druck

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

von 6 kg/cm^2 aufrecht erhalten. Aus dem Reaktor gewinnt man $0,51 \text{ m}^3$ Wasserstoff (Normalbedingungen) von 100°C , was einer verwertbaren Verbrennungswärme von 1518 kcal entspricht, sowie $11,81 \text{ kg}$ Natriumhydroxid-Schmelze von 634°C , welche in den Wärmeaustauscher 3 geht.

Im Wärmeaustauscher werden $1071,44 \text{ kcal}$ gewonnen. Das Natriumhydroxid verläßt den Wärmeaustauscher mit 350°C . $1,7 \text{ kg}$ Natriumhydroxid entsprechend der Menge des reagierten Natriums wurden in dem Sammelgefäß 4 gelagert, während die restlichen $10,11 \text{ kg}$ Natriumhydroxid mit einer Temperatur von 350°C mit $0,74 \text{ kg}$ Wasser versetzt wurden und die so erhaltene Lösung wieder in den Reaktor eintrat.

Während der Zeiten geringen Energiebedarfs würde das Natriumhydroxid aus dem Sammelgefäß 4 in die Elektrolysezelle geleitet und dort die ursprüngliche Natriummenge rückgewonnen und in das Sammelgefäß für Natrium rückgeführt, wo es für einen neuerlichen Kreislauf zur Speicherung von überschüssenergie zur Verfügung steht.

221414

- 10 -

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie, gekennzeichnet dadurch, daß man

- a) eine Schmelze eines Alkalihydroxids mit Hilfe von überschüssiger elektrischer Energie während Zeiten geringen Strombedarfs elektrolysiert und das dabei gewonnene Alkalimetall sammelt;
- b) das gesammelte Alkalimetall in Zeiten hohen Strombedarfs mit einer wäßrigen Lösung seines Hydroxids in einer exothermen Reaktion umsetzt, den dabei gebildeten Wasserstoff zur Erzeugung von Heißdampf oder elektrischer Energie oder als Wärmequelle durch Nutzbarmachung der Verbrennungswärme verwertet und
- c) die Reaktionswärme in der Schmelze des reinen Alkalihydroxids in einem Wärmeaustauscher nutzbar macht, woraufhin man
- d) während Zeiten geringen Strombedarfs einen Teil des Alkalihydroxids aus c) in die Elektrolyse a) führt und
- e) das restliche Alkalihydroxid mit Wasser versetzt und die Lauge gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung nach b) rückleitet.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Alkalimetall Natrium, Lithium, Kalium, Lithium+Natrium, Kalium+Natrium oder Lithium+Natrium und Lithium+Kalium verwendet.

221414

¹¹
~~-8-~~

14. 10. 1980

221 414

57 595 18/37

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man in den Reaktor eine Natronlauge mit einer Konzentration von 10 bis 98 Gew.-% einleitet.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

