Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: **DLR, Institut für Technische Thermodynamik** **Iqony Energies**	Förderkennzeichen: **03EN4025A** **03EN4025B**
Vorhabenbezeichnung: **Verbundvorhaben TESIN2 – Thermische Energiespeicher für die Erhöhung der Energieeffizienz in Heizkraftwerken**	
Laufzeit des Vorhabens: **1. Januar 2022 – 30. Juni 2025**	
Bearbeiter: **Maike Johnson (DLR)** **Andreas Dengel (Iqony Energies [IE])** **Michael Fiß (DLR)** **Andrea Gutierrez (DLR)** **Andrea Hanke (DLR)** **Markus Braun (DLR)**	
03EN4025A Teilvorhaben: Gestaltung und Überwachung des Versuchs- und Regelbetriebs **03EN4025B Teilvorhaben: Speicheranlagenbetrieb**	

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Helmholtz-Gemeinschaft

iqony

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

1. Projektübersicht 2
2. Darstellung der Ergebnisse – gegliedert nach Arbeitspaketen 5
AP 1 Analyse der Schadensursache am Speicher (DLR, IE) 5
AP 1.1 Betrachtung verschiedener Schadensursachen (DLR) 5
AP 1.2 Klärung und Abstimmung der Reparaturmethode (DLR, IE) 9
AP 2 Reparatur des Speichers und Instandsetzung der Anlage (DLR, IE) 10
AP 2.1 Reparatur des Speichers (DLR, IE) 10
AP 2.2 Prüfung vor Inbetriebnahme (IE, DLR) 12
AP 2.3 Abschließende Schritte der Inbetriebnahme (IE, DLR) 12
AP 3 Versuchs- und Regelbetrieb der Speicheranlage (DLR, IE) 13
AP 4 Ausblick für die Integration von Latentwärmespeicher (DLR) 13
AP 6 Mitarbeit im IEA implementing Agreement ES (DLR) 13
AP 7 Schadensanalyse: Ammoniakbildung (DLR) 14
AP 8 Materialanalyse (DLR, IE) 26
AP 8.1 Begleitung zur Entleerung vom PCM-Speicher (DLR, IE) 26
AP 8.2 Begleitung des Rückbaus vom PCM- Speicher (DLR, IE) 29
AP 9 Ableitung von Designempfehlung für zukünftige Latentwärmespeicher / Lessons learned (DLR, IE) 42
3. Voraussichtlichen Nutzen 55
4. Veröffentlichungen 55

1. Projektübersicht

Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel des Projekts TESIN2 ist, die Energieeffizienz im industriellen Bereich und im Versorgungsbereich durch den Einsatz thermischer Energiespeicher zu steigern, vor allem durch die Analyse vom im Projekt TESIN gebauten Latentwärmespeicher.

Das DLR entwickelte einen Hochleistungs-Latentwärmespeicher, der speziell für Besicherungsprozesse mit extrem hoher Entladeleistung benötigt wird. Die speziellen Wärmeleitstrukturen dafür wurden mit Knauf Interfer Aluminium (KI-Alu) entwickelt. Darauf aufbauend wurde ein Pilotspeicher gebaut und im Heizkraftwerk Wellesweiler der Iqony Energies in einen laufenden Besicherungsprozess integriert und in Betrieb genommen. Der Speicher sollte nach einem ausgiebigen Testprogramm im Realbetrieb demonstriert werden, was jedoch aufgrund eines Schadens Ende 2020 nicht im geförderten Zeitraum erfolgen konnte. In diesem folgend beantragtem Projekt sollte der Speicher repariert und umgebaut werden, und anschließend ausgiebig untersucht werden.

Voraussetzungen für das Vorhaben

Dieses Vorhaben hat einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung thermischer Energiespeicher für Industrieprozesse geleistet. Bei dem Vorhaben TESIN2 handelte es sich um ein Vorhaben in der vorwettbewerblichen Phase, in dem Forschungs- und Entwicklungsaufgaben mit hohem Potential aber auch hohem Entwicklungsrisiko untersucht wurden. Die Entwicklung der thermischen Energiespeicher-systeme für spezifische Industrieprozesse und hohe Leistungen ist eine Voraussetzung zur Etablierung und Integration in Industrieprozesse und kann damit die Dekarbonisierung unterstützen.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Förderprojekt TESIN2 wurde als direkter Nachfolger zum Projekt TESIN geplant, um Schaden am in dem Projekt gebauten Speicher zu beheben, die Schadensursache zu ermitteln und sodann eine ausgiebige Untersuchung des Speichers du seiner Performance zu ermöglichen.

Das Förderprojekt TESIN2 wurde zum 01.01.2022 bewilligt und kostenneutral bis 30.06.2025 verlängert. Ende 2024 wurde die Projektstruktur mit einem Änderungsantrag angepasst. In Tabelle 3

sind die ursprünglichen Projektmeilensteinen aufgelistet. Dadurch, dass der Forschungsspeicher nicht repariert werden konnte, wurden keine erreicht.

Tabelle 1: Meilensteine im Projekt TESIN2.

	Ziel	*Meilensteine*
M 1	9 M	Speicher repariert
M 2	12 M	Speicheranlage in Betrieb genommen
M 3	21 M	Speicheranlage analysiert
M 4	21 M	RADAR Messung bewertet
M 5	24 M	Regelbetrieb des Speichers gestartet
M 6	36 M	Speicherperformance erneut bestätigt

Die Arbeiten am Speicherbau sind aus verschiedenen Gründen nicht mit dem ursprünglich geplanten Fortschritt erfolgt. Durch den Verlauf und Entwicklung im Speicher wurde die Wieder-Inbetriebnahme abgesagt und der Speicher abgebaut. Verschiedene Analysen wurden durchgeführt und der gesamte Lebenslauf und die Entwicklung vom Speicher betrachtet, um möglichst viel aus den Projekten TESIN und TESIN2 zu lernen.

Wissenschaftlicher und technischer Stand der Technik zu Vorhabenbeginn

Das Projekt TESIN2 baut sehr direkt auf TESIN auf. Daher sind die wesentlichen Informationen und der wissenschaftliche und technische Stand hauptsächlich in den Berichten zu TESIN sowie in den im und nach dem Projekt TESIN veröffentlichten Daten enthalten.

Ausgewählte Literatur aus TESIN:

Johnson, Maike und Dengel, Andreas und Hachmann, Bernd und Hetzel, Ralf und Bauer, Dan und Fiss, Michael und Seitz, Markus und Vogel, Julian und Hempel, Matthias und Ortwein, Ronny (2022) TESIN Schlussbericht. Projektbericht. andere. 136 S. doi: 10.2314/KXP:1820008215.

Johnson, Maike und Vogel, Julian und Hempel, Matthias und Hachmann, Bernd und Dengel, Andreas (2017) Design of high temperature thermal energy storage for high power levels. Sustainable Cities and Society, 35, Seiten 758-763. Elsevier. doi: 10.1016/j.scs.2017.09.007. ISSN 2210-6707.

Johnson, Maike und Dengel, Andreas und Hachmann, Bernd und Fiß, Michael und Hempel, Matthias und Bauer, Dan (2018) Design and Integration of High Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage for High Power Levels. In: ASME IMECE. ASME IMECE, 2018-11-09 - 2018-11-15, Pittsburgh, PA, USA. doi: 10.1115/IMECE2018-86281.

Johnson, Maike und Vogel, Julian und Hempel, Matthias und Dengel, Andreas und Hachmann, Bernd (2015) High temperature latent heat thermal energy storage integration in a co-gen plant. Energy Procedia (73), Seiten 281-288. Elsevier. doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.689. ISSN 1876-6102.

Johnson, Maike (2024) Development of a high temperature and high power PCM storage for standby operation. Dissertation, University of Stuttgart. doi: 10.18419/opus-14038.

Johnson, Maike und Fiss, Michael (2023) Superheated steam production from a large-scale latent heat storage system within a cogeneration plant. Communications Engineering. Nature Publishing Group. doi: 10.1038/s44172023001200. ISSN 2731-3395.

Zusammenarbeit der Partner

Das Vorhaben TESIN2 wurde als Verbundvorhaben von DLR und Iqony Energies sowie, als assoziiertem Partner, Knauf Interfer Aluminium durchgeführt. Das DLR übernahm die Koordination des Verbundvorhabens. Das Profil und die Rolle der Verbundpartner waren wie folgt definiert:

1. DLR e.V., Institut für Technische Thermodynamik (DLR), Stuttgart

Das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) ist das Forschungszentrum der Bundesrepublik Deutschland für Luft- und Raumfahrt mit den weiteren Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkten Energie und Verkehr, Sicherheit und Digitalisierung. Das Institut für Technische Thermodynamik ist eines von 55 Forschungsinstituten und wissenschaftlichen Einrichtungen des DLR. Seine über 250 Mitarbeitenden an den Standorten Stuttgart, Köln-Porz, Hamburg, Ulm und Oldenburg bearbeiten Forschungs- und Entwicklungsaufgaben zur effizienten und schadstoffarmen Energieumwandlung und zur Nutzung erneuerbarer Energien. Im Rahmen seiner F&E-Arbeiten zur Speichertechnik, war das DLR in den letzten 20 Jahren an zahlreichen Entwicklungsprojekten von Speichersystemen im Nieder- und Hochtemperaturbereich beteiligt. Dabei wurden an sensible Feststoff-Speicherkonzepte, thermochemische Speichersysteme, Flüssigsalzspeicher sowie Latentwärmespeicherkonzepte für die Speicherung Wärme bei hohen Temperaturen erforscht. Das DLR hat mit der Entwicklung der Latentwärmespeichertechnologie die Grundlagen und die wesentlichen Auslegungskriterien für die Weiterentwicklung dieser Speicher geschaffen.

Tabelle 2: Daten zur DLR

Organisation	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut	Institut für Technische Thermodynamik
Abteilung	Thermische Prozesstechnik
Straße	Pfaffenwaldring 38-40
Ort	70569 Stuttgart
Mitarbeitende, DLR	ca. 11.180 (2023)
www	www.dlr.de
Ansprechpartnerin	Dr. Ing. Maike Johnson
Telefon	0711 / 6862-344
E-Mail	maike.johnson@dlr.de

In diesem Projekt hat das DLR die Materialanalyse der Bestandteile des Speichers übernommen, sowie analysiert, wie der Speicher repariert und umgebaut werden konnte. Zusätzlich hat das DLR die gesamten gelernten Aspekte über Auslegung und Integration zusammen getragen. Das DLR war in diesem Projekt Koordinator.

2. Iqony Energies, Saarbrücken

Seit über acht Jahrzehnten steht STEAG als Muttergesellschaft der Iqony national und international für effiziente und sichere Energieerzeugung. Als erfahrener Partner unterstützt STEAG seit jeher die Kunden umfassend in allen Phasen der Energieversorgung und bietet ihnen maßgeschneiderte Lösungen im Bereich der Strom- und Wärmeversorgung.

STEAG ist auf dem Weg zum smarten Energiedienstleiter. Schritt für Schritt erschließt das Unternehmen neue Geschäftsfelder und Märkte außerhalb des bisherigen Kerngeschäfts.

Die neue STEAG und ihr Teilkonzern Iqony nutzen und bündeln die Expertise und Erfahrung ihrer zahlreichen Ingenieure in den verschiedenen Konzernunternehmen zum Nutzen ihrer Kunden und Partner. STEAG/Iqony verstehen sich als Ermöglicher der Energiewende. So entwickeln STEAG/Iqony zukunftsträchtige, digitale Geschäftsmodelle und begleitet Großunternehmen aus energieintensiven Industriebranchen auf dem Weg der Dekarbonisierung ihrer Produktionsprozesse. Dabei gründet die Expertise in Sachen Dekarbonisierung auch auf den Erfolgen bei der stetigen Reduzierung der eigenen CO_2-Bilanz: Seit 1990 sanken die Treibhausgasemissionen von STEAG in Deutschland um rund 85 Prozent.

Tabelle 3: Daten zur Iqony Energies

Organisation	Iqony Energies GmbH
Abteilung	Innovationsprojekte
Straße	St. Johanner Straße 101-105
Ort	66115 Saarbrücken
Mitarbeitende	359,5
www	energies.iqony.energy
Ansprechpartner	Prof. Dr. -Ing. Andreas Dengel
Telefon	0681 / 9494 1600
E-Mail	andreasjosef.dengel@iqony.energy

In diesem Projekt hat Iqony Energies (Iqony) die Reparaturversuche – beauftragt durch DLR – begleitet und im Anschluss daran an der Beprobung des Speicherinhalts mitgewirkt. Auch das Ausspülen des Salzinventars wurde durch Iqony Energies beauftragt und begleitet. Nachdem feststand, dass der Speicher nicht mehr repariert werden kann, hat Iqony Energies den Rückbau und die Entsorgung beauftragt und begleitet. Dabei wurden weitere Materialproben zur Untersuchung der Schadensursachen entnommen und DLR zur Verfügung gestellt. Der Genehmigungsbehörde wurde der ordnungsgemäße Rückbau mitgeteilt, nachdem der TÜV die Rückbauten und insbesondere die der Leittechnik mit den Verknüpfungen zur Sicherheitskette des bestehenden Heizkraftwerks begutachtet und als genehmigungskonform bescheinigt hatte.

Anschließend wurden die Laborergebnisse und materialtechnischen Untersuchungen von DLR mit DLR diskutiert und die Erkenntnisse daraus flossen in das „lessons learned“ des DLR zum Bau von Hochtemperatur-Latent-Wärmespeicher ein.

2. Darstellung der Ergebnisse – gegliedert nach Arbeitspaketen

Dieser Bericht ist strukturiert nach der zweiten Projektstruktur, die in der Projektplanänderung im Q4/2024 vorgestellt wurde. Die berichteten Arbeiten vor der Änderung wurden an die neue Struktur angepasst.

AP 1 Analyse der Schadensursache am Speicher (DLR, IE)

AP 1.1 Betrachtung verschiedener Schadensursachen (DLR)

Der Latentwärmespeicher, gebaut und im System des Kraftwerks Wellesweiler im Projekt TESIN integriert, bekam in November 2020 eine Leckage. In diesem Arbeitspaket im darauf beantragtem Projekt TESIN2 sollten die Schadensursachen analysiert werden.

Das Schadensbild wurde analysiert und es wurde festgestellt, dass aufgrund der Risse an den Enden der Zwischensammler, die Leckagen aufgrund von thermomechanischen Spannungen infolge des Startvorgangs der Entladung aufgetreten sein müssen. Hier werden der Speicher und die Einhausung, die komplett auf nahezu 350 °C aufgewärmt sind von unten einströmend mit kaltem (103 °C) Speisewasser beaufschlagt. Die Zuleitungen und Zwischensammler sowie die zuleitenden Speicherrohre ziehen sich aufgrund der Temperaturänderung zusammen. Die Bodenplatte sowie der restliche Speicher, aufgrund der thermischen Speichermasse, bleiben allerdings länger auf 350 °C und daher thermisch ausgedehnt. Die Zwischensammler sind so lang wie die gesamte Querbreite des Speichers (ca. 2,5 m) und ziehen sich zur Zuleitung mittig zusammen. Damit entstehen die größten Spannungen zwischen den Enden der Zwischensammler und der Bodenplatte, ungefähr gleichwertig an den oberen oder unteren Enden der zuleitenden Speicherrohre. Hier entstanden auch die Risse, wie im Leckagebild in Abbildung 1 dargestellt.

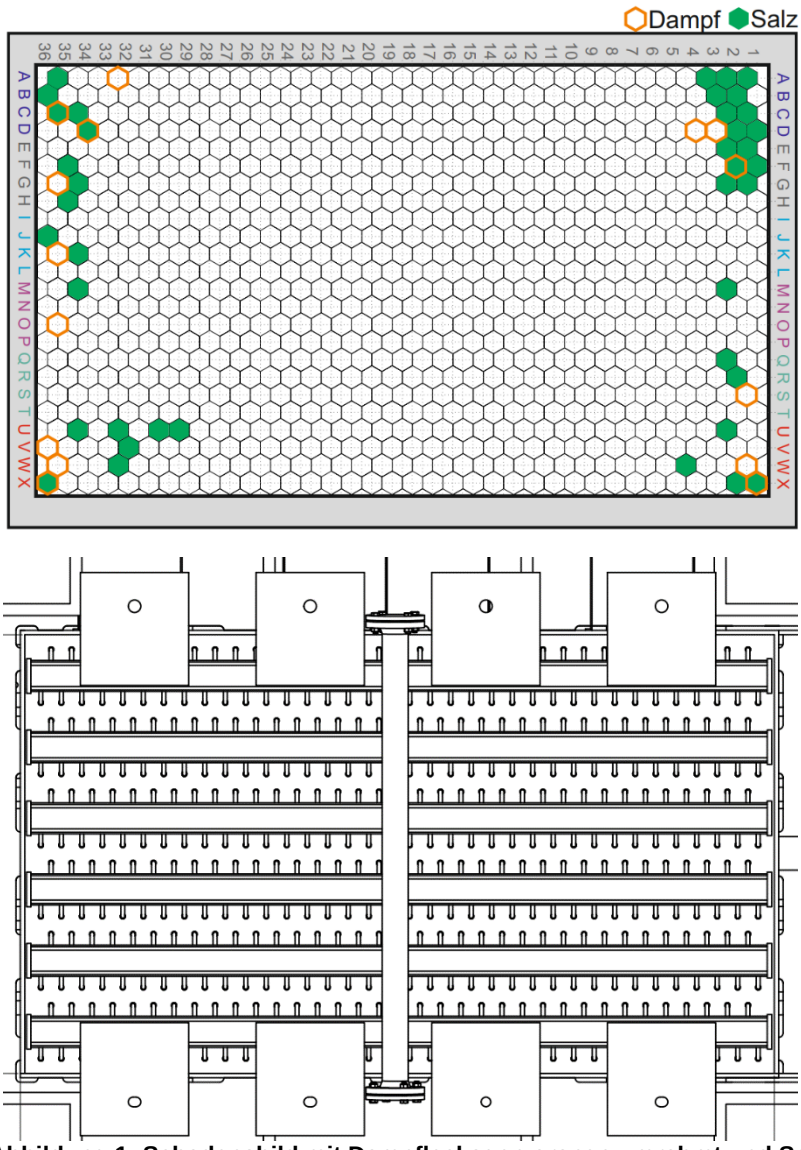


Abbildung 1: Schadensbild mit Dampfleckagen orange umrahmt und Salzleckagen grün gefüllt. Dargestellt sind die 852 Rippenrohre von oben. Die Leckagen sind unterhalb des Speichers im Bereich des Sammlers bzw. der Rohrplatte. Im unteren Bereich ist eine Zeichnung des Sammlers dargestellt, um die Leckageorte besser verständlich zu machen.

Die Firma FEM-Tech hat im Auftrag von DLR transiente Berechnungen der thermomechanischen Spannungen im aktuellen System wie in einem umgebauten System durchgeführt. Diese Berechnungen zeigen deutlich unzulässig hohe Spannungen während des Beginns der Entladung im ausgeführten Sammler. Abbildung 2 zeigt die Berechnungen der von-Mises Spannungen mit dem gebauten Sammler.

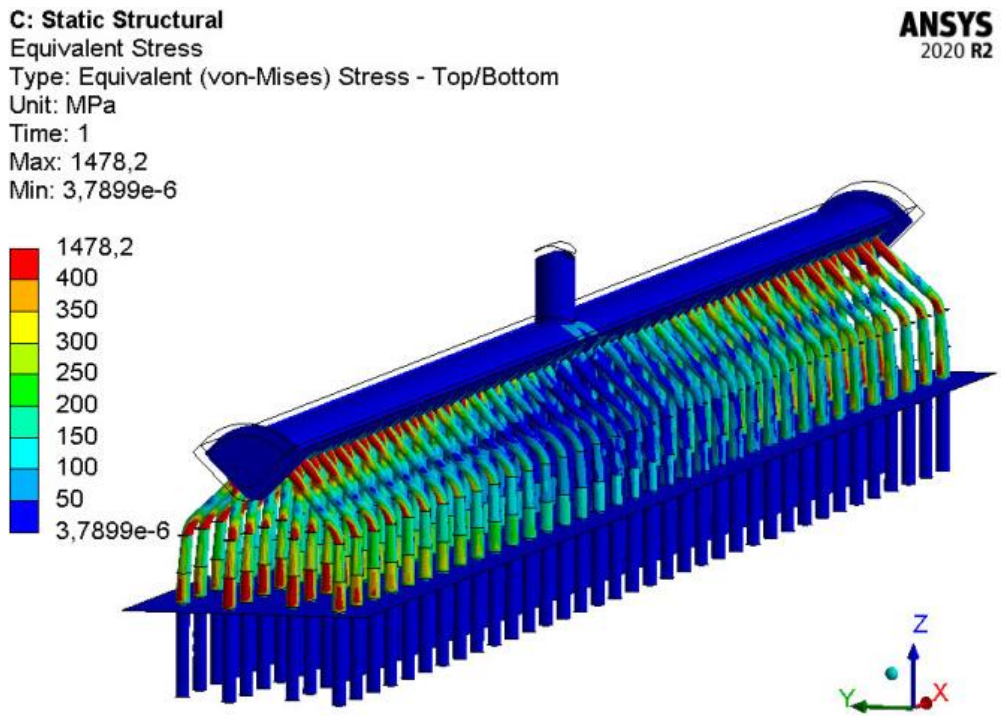


Abbildung 2: Berechnete Vergleichsspannungen während der Entladung.

Ein Umbau des unteren Sammlers, um diese Spannungen zu reduzieren, wurde ebenfalls berechnet. Erste Ergebnisse (Abbildung 3) haben gezeigt, dass auch der aufwändige Umbau mit Drittelung aller 6 Zuleitungen obwohl Spannungs- und Verformungsmindernd, nicht ausreichend ist.

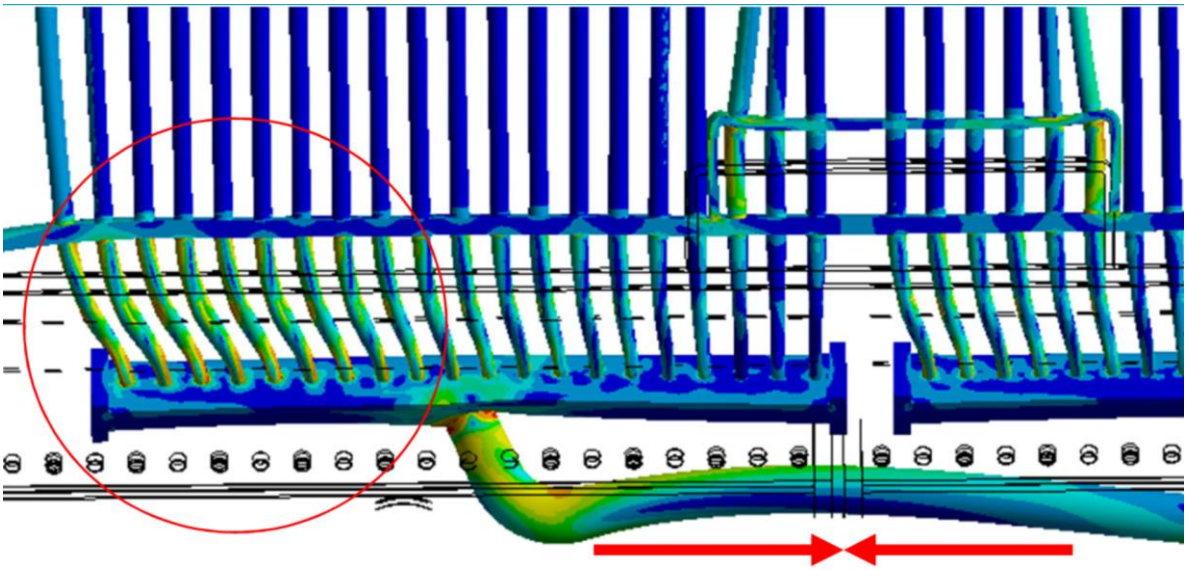


Abbildung 3: übertrieben dargestellte Deformation während der Entladung mit gedrittelten Zwischensammler.

Daher wurden 12 Kompensatoren in diese Zuleitungen eingeplant. Auch hier wurden die Spannungen und Verformungen berechnet. Die Kompensatoren sind als Feder in der Berechnung eingebaut, und sind sehr klein in den Abbildungen (Abbildung 4, Abbildung 5). Nach Rücksprache mit der Firma, die die Reparaturen und den Umbau durchführen sollte (siehe Abschnitt AP 1.2), ist eine Reparatur der Leckagestellen möglich (statt einer Stilllegung dieser Rohre) und sollte durchgeführt werden. Daher sind die Berechnungen mit ungekürzten Gesamtlängen durchgeführt, in der Annahme, dass weiterhin alle Rippenrohre mit Dampf, bzw. Kesselspeisewasser beaufschlagt werden könnten.

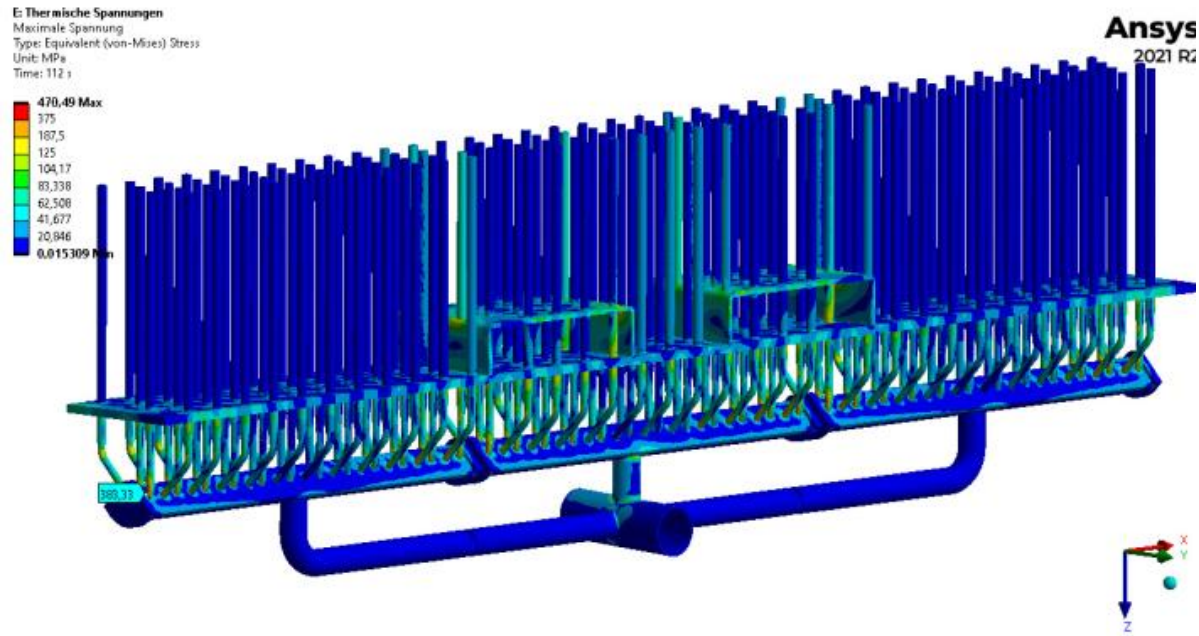


Abbildung 4: Berechnete Vergleichsspannungen während der Entladung mit gedrittelten Zwischensammler und Kompensatoren.

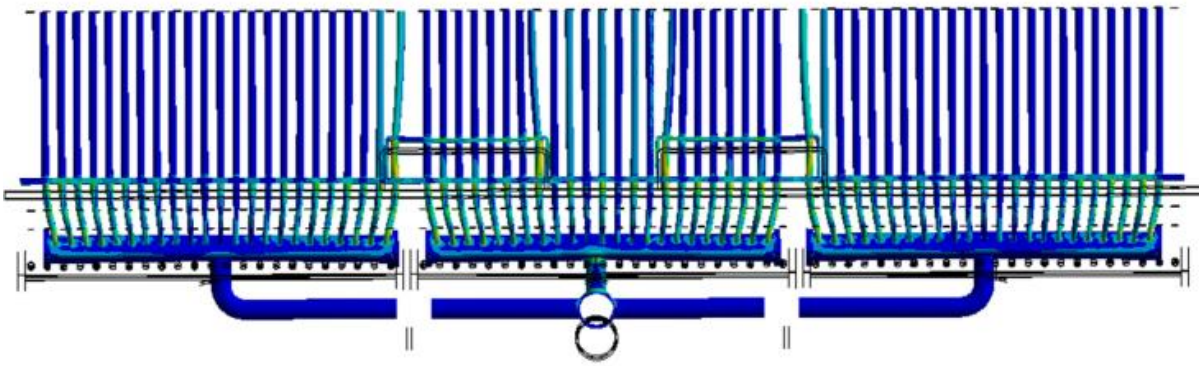


Abbildung 5: Berechnete Verformungen während der Entladung mit gedrittelten Zwischensammler und Kompensatoren.

Eine sichtbare Leckage, welche nicht von den Verformungen hervorgerufen wurde, ist an der Seite des Speichers im Winter 2021/2022 aufgetreten (siehe Abbildung 6, links). Die beauftragte Reparaturfirma (siehe Abschnitt AP 1.2) hatte auch vor, diese Leckage zu reparieren. Durch die Leckagestellen zum Salzraum ist weiteres Salz mithilfe der hohen Luftfeuchtigkeit aus dem Speicher gekrochen (siehe Abbildung 6, rechts). Somit blieb ein gewisses Risiko, dass der Speicher dennoch nach einer Reparatur und den vorgesehenen Umbauten nicht in Betrieb genommen werden könnte.

Abbildung 6: Links: Leckagestelle in der Speicherwand. Rechts: Salz das durch Luftfeuchtigkeit aus dem Speicher gekrochen ist.

Als die Reparatur begonnen wurde (AP 2), erkannte man, dass ein weiterer Schadensweg besteht. Die Ergebnisse zur Untersuchung der Ursache der Ammoniakbildung im Speicher (siehe AP 7) wurden aufgrund der in der Projektplanänderung dargestellten neuen Struktur aufgenommen.

AP 1.2 Klärung und Abstimmung der Reparaturmethode (DLR, IE)

Für die Reparatur des Speichers, bzw. den Umbau des unteren Sammlers, musste eine Ausschreibung durchgeführt werden. Die Ausschreibungsunterlagen wurden erstellt und durch den Einkaufsprozess vom DLR begleitet und die Ausschreibung durchgeführt. Es hat sich im Teilnahmewettbewerb aus verschiedenen Gründen keine Firma beteiligt. Wir hatten in der Antragsphase mit 3 Firmen Kontakt, um die Durchführbarkeit sowie eine preisliche Vorstellung hiervon zu bekommen. Eine dieser Firmen hatte keine Kapazitäten, die Arbeiten zeitnah durchzuführen, und die beiden anderen Firmen haben aus zeitlichen Gründen gar nicht erst eingereicht. Im Anschluss wurden Firmen direkt angeschrieben und eine neue Einreichungsfrist festgelegt.

Zu dieser Frist hat eine der Firmen nicht geantwortet, eine andere konnte aus persönlichen familienbedingten Gründen leider nicht einreichen und nur eine Firma hat ein Angebot abgegeben. Mit dieser Firma wurde ein Klärungsgespräch durchgeführt und die Firma als technisch gut eingestuft. Das Angebot war leider deutlich teurer als in der Antragsphase geschätzt. Dies liegt zum einen an dem aufwendigen Umbau des Sammlers, der damals nicht vorgesehen war, sowie den Einbauten der Kompensatoren und die Reparatur der in Abbildung 6, links dargestellten Leckagestelle. Zum anderen liegt das an den seit 2021 stark gestiegenen Preisen.

Die Firma, die eingereicht hat und den Zuschlag bekommen hat, ist Maasch & Kirsch aus Burghausen (www.maasch-kirsch.com). Geplant hat sie, die einzelnen Leckagestellen separat zu reparieren. Die Leckagen zum Salzraum sollen lokal erhitzt werden, um das umliegende Salz zu entfernen. Infolgedessen kann die Schweißnaht hier neu gesetzt werden. Eine Leckageprüfung war im Anschluss von Maasch & Kirsch geplant, um sicher zu gehen, dass alle Leckagestellen gefunden und beseitigt wurden.

Die Reparatur sowie der Umbau des Speichers wurde mit einem Kick-Off vor Ort am 11.08.2022 mit DLR, Iqony Energies, TÜV Süd sowie der beauftragten Firma Maasch & Kirsch besprochen und

geplant. Hierzu würde die beauftragte Firma zuerst den unteren Sammlerbereich reinigen, danach die Reparatur durchführen und im Anschluss die bereits gebauten Umbaukomponenten einbauen. Im Anschluss sollte eine Druckprüfung des Speichergeräts erfolgen.

Für die Reparatur wurde vereinbart, dass Schweißproben im Beisein vom TÜV durchgeführt werden, so dass der TÜV im Anschluss die Wiederinbetriebnahme des Geräts erlauben würde. Diese Schweißproben sollten wegen der engen Verhältnisse und weil der Speicher mit Natriumnitrat als Speichermedium befüllt ist, sowohl zum Salzraum als auch zum Wasser-Dampfraum vor Ort durchgeführt werden. In der Vorbereitung der Schweißprobe zum Wasser-Dampfraum wurde erkannt, dass die Leckagen nicht von der Außenseite der Sammler repariert werden können, sondern dass die Sammler aufgetrennt werden müssen, um die Leckagen von innen zu schweißen. So wurden die Sammler auch ursprünglich hergestellt; die engen Platzverhältnisse ermöglichen zu wenig Zugänglichkeit von außen.

Für die Schweißprobe zum Salzraum wurde sich gegen eine Probe am Speicher entschieden, da dieses den Rohrboden, welches die ca. 32 t Speichermaterial trägt und große Temperaturschwankungen sieht, schwächen würde. Geplant war ein Nachbau von einem Stück Speicherboden mit eingeschweißtem Stück Originalrohr. Herum sollte eine Wandung gebracht werden, sodass Salz auf dem Rohrboden und um das Rohr geschmolzen werden könnte. Somit könnte die Schweißung von unten, mit Salz oberhalb der leckenden Schweißnaht, abgebildet werden.

Beide Schweißproben wurden nicht durchgeführt, da die Arbeiten nicht fortgeführt wurden.

AP 2 Reparatur des Speichers und Instandsetzung der Anlage (DLR, IE)

AP 2.1 Reparatur des Speichers (DLR, IE)

Die Arbeiten an der Reparatur des Speichers wurden eingestellt, aber über die geleisteten Arbeiten soll hier berichtet werden.

Die Firma Maasch & Kirsch hat in Kalenderwoche 38, 2022 die Reparaturen am Speicher begonnen. Nach der Baustelleneinrichtung trafen sich Maasch & Kirsch, das DLR und der TÜV Süd am 21.09.2022 für die Schweißprobe. Dabei wurde entschieden, die Probe anders als geplant zu machen und daher eine Woche später, am 28.09.2022, durchzuführen.

In dieser Zeit hat Maasch & Kirsch die Reinigung der Unterseite sowie die Vorbereitungen für die Durchführung der Salzraumleckage-Reparaturen durchgeführt. Geplant war es, die Salzraum Leckagestellen auf über 306 °C zu erhitzen, um Salz in der Nähe der Schweißnaht zu schmelzen und rausfließen zu lassen. Danach sollte die Platte aufgewärmt werden, was für Schweißen von 16Mo3 notwendig ist, und eine neue Schweißnaht um jedes leckende Speicherrohr gezogen werden. Als mit der Erhitzung um eine Leckagestelle begonnen wurde, traten bei einer Temperatur von ca. 60-70 °C Flüssigkeitsbläschen aus dem Speicher heraus. Diese sind schwer zu erkennen, aber in Abbildung 7 gezeigt. Darauffolgend hat Maasch & Kirsch nach Absprache mit DLR den Salzauslassflansch leicht geöffnet. Es trat hier eine stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit aus. Die Arbeiten wurden erstmal eingestellt, so dass DLR vor Ort kommen konnte, um die Lage zu analysieren.

Abbildung 7: Gereinigte Schweißfläche wurde erhitzt, wobei Flüssigkeit aus dem Speicher trat.

DLR hat vor Ort Proben entnommen und von der Probe am Salzauslassflansch eine pH-Wert Bestimmung durchgeführt (siehe Abbildung 8). Dieser zeigte eine eindeutige Messung von pH=14, was am oberen Ende der pH Skala ist und somit stark alkalisch. Ein solcher pH-Wert deutet auf eine Flüssigkeit hin, die giftig und gefährlich ist. Zudem wird die Korrosion in einer Nitratumgebung bei diesem pH-Wert sehr begünstigt.

Abbildung 8: Links: Entnahme von Flüssigkeit aus dem Salzauslassflansch und Rechts: pH-Messung dieser Probe, mit stark alkalischem Ergebnis von pH = 14.

Vor Ort wurde eine weitere Leckagestelle in der Wand des Speichers entdeckt. Diese Wandleckagestelle war im Januar 2021 nicht ersichtlich bzw. nicht vorhanden. In Mai 2022 wurde die in Abbildung 9 rechts dargestellte Leckagestelle entdeckt. Eine ähnliche neue Stelle wurde in September ersichtlich. Der Ort dieser Leckage ist in Abbildung 9 links in der Zeichnung eingekreist.

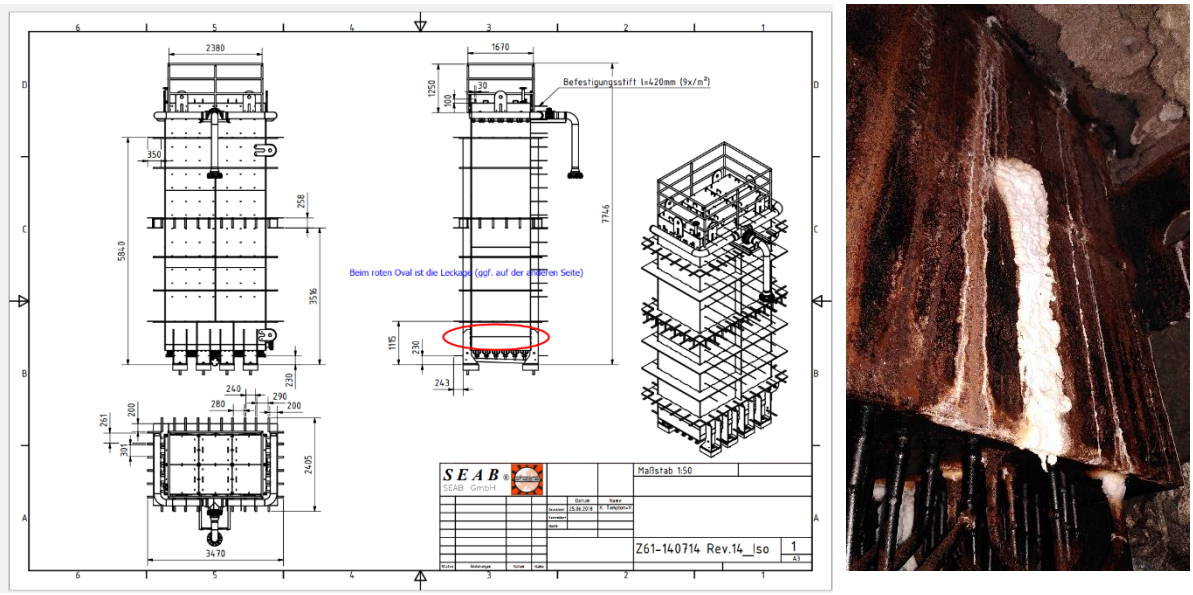


Abbildung 9: In September 2022 entdeckte Wandleckagestelle in der Zeichnung eingekreist in Rot. Zur Veranschaulichung, rechts: Bild der in Mai 2022 entdeckte Wandleckagestelle.

Die Arbeiten an der Reparatur des Speichers wurden vorerst und dann endgültig eingestellt. Erst musste geklärt werden, woher diese Flüssigkeit sowie weiter auftretende Leckagestellen herkommen. Neben den Analysen der Proben im Labor, in AP 8.1 berichtet, wurden Gespräche mit Firmen sowie Angebote eingeholt, um die Flüssigkeit aus dem Speicher zu entnehmen, sowie die Salzfracht aus dem Speicher zu lösen. Um eine wirkungsvolle Reparatur des Speichers zu ermöglichen und im Vorfeld den Stand der Korrosion im Speicher festzustellen, hat sich DLR entschieden, das im Speicher befindliche Salz zu entfernen. Hiernach war angedacht, eine Betrachtung des Druckgeräts durchzuführen, um die Sinnhaftigkeit einer Reparatur der Speichermaterial-Einhausung – sowohl der Rohrdurchführungen durch den Rohrboden als auch der Wandschweißnähte – abwägen zu können.

AP 2.2 Prüfung vor Inbetriebnahme (IE, DLR)

Diese Arbeiten wurden eingestellt und die dafür geplante Ressourcen wurden auf AP 7 umgewidmet. Die erfolgten Arbeiten sind hier berichtet.

Die Auswertung vorhandener Messdaten aus den im Rahmen von TESIN durchgeführten Be- und Entladungen des Speichers haben Diskrepanzen bei der Temperaturerfassung am Speicher selbst ergeben. Eingehende Untersuchungen mit Beteiligung von Iqony Energies, DLR und ABB zeigen auf, dass die installierte Messwerterfassung und die im Speicher eingebauten Thermoelemente zu Abweichungen zwischen der erfassten Temperatur zur Ist-Temperatur führen, die nicht tolerierbar sind. Ursächlich scheint dafür das Messwerterfassungs- und -auswertesystem von ABB verantwortlich zu sein, bzw. eine fehlende galvanische Trennung im System. Ein kleines System aus DLR-Bestandskomponenten, in welchem die Messstellen galvanisch getrennt sind, wurde (u.a.) getestet, und damit sind die Abweichungen nicht mehr vorhanden. Das Thema wurde nicht weiterverfolgt, da der Speicher nicht wieder in Betrieb genommen wurde. Für weitere Installationen sollte auf diesen Aspekt geachtet werden.

AP 2.3 Abschließende Schritte der Inbetriebnahme (IE, DLR)

Diese Arbeiten wurden eingestellt und die dafür geplanten Ressourcen wurden auf AP 7 umgewidmet.

AP 3 Versuchs- und Regelbetrieb der Speicheranlage (DLR, IE)

Die für AP 3 geplanten Aufgaben wurden eingestellt und die ursprünglich dafür vorgesehenen Ressourcen wurden dem neuen AP 8 zugewiesen, das im Rahmen der Projektplanänderung eingeführt wurde.

AP 4 Ausblick für die Integration von Latentwärmespeicher (DLR)

Das AP 4 wurde gestrichen und die ursprünglich dafür vorgesehenen Ressourcen wurden dem AP 9 zugewiesen.

AP 6 Mitarbeit im IEA implementing Agreement ES (DLR)

DLR beteiligte sich als wissenschaftlicher Experte im IEA SHC Task 67/ ES Task 40 Compact thermal energy storage: Materials within components within systems. Hierzu arbeitete DLR im Subtask C: State of Charge sowie im Subtask E: Effective Component Performance with Innovative Materials.

Das Ziel von Subtask C war es, vielversprechende Techniken zu sammeln, zu klassifizieren und zu erweitern, mit denen die Ladezustände (SoC) kompakter Wärmespeicher (CTES) bestimmt werden können. Spezifische Aktivitäten von Subtask C waren

- die Bestandsaufnahme der Materialeigenschaften und Messverfahren, die mit dem Ladezustand in Verbindung gebracht werden können,
- die Entwicklung von Methoden zur Verknüpfung der gemessenen Eigenschaften mit einem numerischen Modell der CTES und
- die Kombination hiervon zur Bestimmung des SoC zu nutzen,
- sowie diese in eigenständigen Speichern und möglicherweise in Speichern, die in ein System integriert sind, zu nutzen.

Die Experten von Subtask C definierten eine thermische Batterie als ein TES-System mit sofortiger SoC-Bestimmung. Daher ist der SoC eine Eigenschaft auf Komponentenebene, und seine Bestimmung erfolgt mit Hilfe von Messverfahren des Materialverhaltens.

Die Materialebene ist typisch für TRL 1-3 und beschreibt die Entwicklung von Messsensoren und Techniken für die Bestimmung des SoC, die in der Lage sind, Daten in Bezug auf eine intrinsische Materialeigenschaft des PCM oder die äußeren Bedingungen, die dem PCM Wärme/Masse zuführen, zu produzieren. Die Komponentenebene beschreibt die Entwicklung von Messverfahren auf Materialebene innerhalb oder außerhalb des PCM, die entweder Daten liefern können für die Bestimmung der Speichermasse oder ein lokaler SoC kalibriert sind (typischerweise TRL 4-6). Die Systemsteuerungsebene beschreibt die Integration der kalibrierten SoC-Bestimmungstechniken auf Komponentenebene in einem CTES-System mit elektronischer Steuerung (lokal oder ferngesteuert) in oder nahe der endgültigen CTES-Konfiguration für die Endanwendung (typischerweise TRL 7-9).

Um auf dieses Ziel hinzuarbeiten, führten die Experten von Subtask C drei Schritte durch. Erstens, eine Bestandsaufnahme vielversprechender Materialeigenschaften und entsprechender Messtechniken. In Bezug auf PCM wurden zwanzig Technikvorschläge gesammelt. Elf von ihnen beschrieben Techniken für die Temperaturmessungen des PCM-Mediums und die Kontrolle des Wärmeaustauschs an der Volumengrenze. In einem zweiten Schritt wurde eine Reihe von experimentellen und numerischen Konzeptbeweisen vorgestellt und näher erläutert. Drittens wurden Beschreibungen der Anwendungsanforderungen von vier Prototypsystemen erstellt, bei denen eine direkte Interaktion zwischen dem Verhalten der Speichermasse und dem Kontrollsystem besteht.

In Subtask E wurden Leistungsindikatoren für PCM-Komponenten (hauptsächlich Wärmetauscher) definiert und vereinbart. Diese Indikatoren ermöglichen einen fairen Vergleich der thermischen Energie von Latentwärmespeichern. Dies war bisher nicht möglich. Zum Beispiel wird ein Vergleich der durchschnittlichen thermischen Leistung stark von den Anfangs- und Randbedingungen während des

Experiments beeinflusst. Drei Methoden wurden von den Task-Teilnehmern entwickelt, um diese Einflüsse zu minimieren und eine vergleichbare Analyse zu ermöglichen. Die Idee hinter der ersten Methode ist, die Wärmeübertragungsrate durch das Volumen und eine Referenztemperaturdifferenz zu normieren, einen Mittelwert zu berechnen und die Ergebnisse über einen normierten Mittelwert des Kapazitätsstroms der Wärmeträgerflüssigkeit darzustellen.

Die zweite Methode, der so genannte Drei-Abschnitte-Ansatz, hilft bei der Suche nach einem geeigneten Stoppkriterium für die Berechnung eines Mittelwerts der Leistung von Latentwärmespeichern. Tangenten werden durch die Wendepunkte gelegt, die in einer charakteristischen Entladeleistungskurve eines Latentwärmespeichers auftreten. Der Entladevorgang wird in mehrere Abschnitte unterteilt und das Ende wird durch deren Schnittpunkte miteinander bzw. mit der Nulllinie bestimmt.

Abhängig von den Betriebsbedingungen kann der tatsächlich nutzbare Wärmeinhalt eines thermischen Energiespeichers deutlich von der theoretischen Speicherkapazität abweichen, die aus den Geometrie- und Materialparametern berechnet wurde. Dies kann die nutzbare Wärmemenge drastisch reduzieren, insbesondere bei hohen thermischen Leistungen.

Die dritte Methode soll diesen Abhängigkeiten Rechnung tragen. Sie basiert auf einer kleinen Anzahl von standardisierten Lade- und Entlademessungen mit konstantem Volumenstrom und konstanter Eintrittstemperatur. Die resultierenden Leistungskurven werden normiert und vom Zeitbereich in den Energiebereich umgerechnet. Die Kurven werden so aufgezeichnet, dass der tatsächlich nutzbare Wärmeinhalt des Speichers für vorgegebene Werte der thermischen Leistung, der Temperatur und des maximalen Volumenstroms bestimmt werden kann.

Diese Arbeiten an der Komponentenebene, sowohl für die Versuchsvergleiche als auch über die SoC Messung, sind wichtig für die Entwicklung der Technologie. Durch die Netzwerkarbeiten ist ein guter Austausch zwischen verschiedenen Forschungsgruppen entstanden, die unbedingt in weiteren Tasks fortgeführt werden sollte.

AP 7 Schadensanalyse: Ammoniakbildung (DLR)

Wie bereits in AP 2.1 berichtet, wurde eine stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit im Speicher bei den Reparaturarbeiten wahrgenommen. Um zu klären, woher dieser Geruch kommt, wurden Proben im September 2022 aus verschiedenen Orten am Speicher entnommen. Flüssigproben wurden am Salzauslassstutzen (Abbildung 10 links), aus dem geöffneten Sammler (Abbildung 10 Mitte), und aus der Wärmedämmung oberhalb vom Speicher (eine aus der oberen Matte und eine aus der unteren Matte, Abbildung 10 rechts, rechts im Bild) entnommen. Diese Wärmedämmung war mit Regenwasser durchtränkt. Auch oben am Speicher herrschte ein starker Ammoniakgeruch. Salzproben wurden aus der Wandleckage und aus dem oberen Salzraum (Abbildung 10 rechts, links im Bild) entnommen.

Abbildung 10: Probeentnahmestellen: Links: Salzauslassflansch, Mitte: geöffneter Quersammler, Rechts: Salzraum sowie mit Regenwasser getränkte obere Wärmedämmung

Diese Proben wurden am DLR mit Differentialthermoanalyse (DSC 204 F1 Phoenix, NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb) sowie Ionenchromatographie (IC, 883 Basic IC plus, Metrohm, Schweiz) und

Säure-Base-Titration (Titrando 905, Metrohm, Schweiz) analysiert, nachdem die gelösten Proben mikrofiltriert wurden. Weitere Analysen für die Bildung von Nitrosaminen werden noch extern durchgeführt. Tabelle 4 zeigt die Gewichts-Anteile von Anionen und Kationen in den verschiedenen Proben, welche mittels IC ermittelt wurden. Für die IC Messung ist der verwendete Eluent für die Kationen eine Lösung aus Salpetersäure (2 mmol/L) und Oxalsäure (0.3 mmol/L), für Anionen eine Lösung aus Na_2CO_3 (4 mmol/L) mit $NaHCO_3$ (1 mmol/L) und einer Suppressionslösung von Phosphorsäure (200 mmol/L). Alle Analysen wurden mit „ultra-pure water“ präpariert, welches mit einem Astacus² Analytical System (MembraPure, Germany) erzeugt wurde.

Die Messwerte zeigen, dass neben einer zum Teil hohen Verunreinigung von Kalium (K^+) auch Ammonium (NH_4^+) gemessen wurde. Weiter wurden in den Chromatogrammen Ionen detektiert, die nicht durch die verwendete Methode abgedeckt sind und dementsprechend nicht zugeordnet werden konnten.

Weiter wurden – aufgrund der hohen pH-Werte der Proben – die beiden Salzproben sowie die Probe aus dem Auslassflansch auf Carbonat (CO_3^{2-}) und Hydroxid (OH^-) mittels Säure-Base-Titration untersucht. Das Vorhandensein von diesen beiden Komponenten kann damit begründet werden, dass Regenwasser in den Tank gelangt ist, aber sie können auch im Zusammenhang mit Korrosionsreaktionen der Tankmaterialien entstehen. Zu dem Thema sind folgende Veröffentlichungen relevant:

[1] A. G. Fernandez and L. F. Cabeza. Molten salt corrosion mechanisms of nitrate based thermal energy storage materials for concentrated solar power plants: A review. Solar Energy Materials and Solar Cells 2019 Vol. 194 Pages 160-165. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.02.012

[2] J. Steinbrecher, A. Bonk, V. A. Sötz and T. Bauer. Investigation of Regeneration Mechanisms of Aged Solar Salt. Materials 2021 Vol. 14 Issue 19. DOI: 10.3390/ma14195664

[3] A. Bonk, D. Rückle, S. Kaesche, M. Braun and T. Bauer. Impact of Solar Salt aging on corrosion of martensitic and austenitic steel for concentrating solar power plants. Solar Energy Materials and Solar Cells 2019 Vol. 203 Pages 110162. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110162

Die Proben „Salz unten aus Leckage“ und „Tropfwasser Auslassflansch“ wurden qualitativ auf Aluminium getestet, mit positivem Ergebnis. Der qualitative Nachweis erfolgte als fluoreszierender Morin-Aluminium-Komplex.

Tabelle 4: Ergebnisse aus den Salzanalysen

Proben		Anionen [wt%]				Kationen [wt%]					Summe [%]	Qualitativ nachgewiesen		
Bezeichnung	Erscheinung	NO_3^-	NO_2^-	Cl^-	SO_4^-	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}		Al	CO_3^{2-}	OH^-
Salz oben	Weißes Salz mit schwarzen unlöslichen Partikeln	70,31	0,02	n.b.	0,07	25,76	0,22	n.b.	0,20	n.b.	96,58	keine Daten	+	-
Salz unten aus Leckage	Weiße Probe mit unlöslichen Anteilen	61,92	0,09	0,05	0,28	20,83	7,49	n.b.	n.b.	n.b.	90,66	+	+	-
Wasser aus Isolations-matten - untere Matte	Flüssigprobe	0,64	n.b.	n.b.	0,02	0,04	0,02	0,15	0,01	n.b.	0,88	keine Daten	keine Daten	keine Daten
Wasser aus Isolations-matten - obere Matte	Flüssigprobe	0,27	n.n.	n.b.	n.b.	0,01	0,00	0,07	0,00	n.n.	0,36	keine Daten	keine Daten	keine Daten
Tropfwasser Auslauf-flansch	Flüssig mit braunen Partikeln	27,89	0,14	0,05	0,43	11,88	3,45	0,93	n.n.	n.n.	44,78	+	+	+

Zusätzlich wurde analysiert, wie sich die stark alkalische Lösung bilden konnte. Prinzipiell wurden zwei Bildungswege erkannt. Der eine ist über einen Eintritt von Speisewasser möglich, der andere über einen kombinierten Korrosionsprozess und Eindringen von Regenwasser bei Raumtemperatur.

Das Speisewasser wird im Prozess zur Sauerstoffreduktion mit einer Wasser-Amin-Mischung namens Amisine 38 versetzt. Die zugesetzte Menge hängt von der Sauerstoffmenge im Speisewasser nach der Aufarbeitung ab, ist aber insgesamt gering. Amisine 38 hat einen pH-Wert von 12,5-13,5. Eingestellt wird ein pH-Wert im Kesselspeisewasser von 9,25. Dies entspricht einem Gehalt von 0,6 mg NH_3/l Kesselspeisewasser. Wenn Speisewasser in den Salzraum eingedrungen wäre, kann das den Anfang für eine Reaktionskette bilden. Theoretisch könnte, über eine Leckagestelle zwischen Wasser-Dampfraum und Salzraum, Speisewasser in den Salzraum eingedrungen sein. Es gibt keine bekannte Leckagestelle zwischen diesen Räumen. Daher wäre entweder ein Eindringen von unterhalb der Rohrplatte durch die Salzraumleckagestellen nach oben möglich, möglich wäre auch eine Rohrbeschädigung im Speicherraum oder aber austretender Dampf kondensiert am oberen Deckel und tropft hinein. Der erste Fall wird als unwahrscheinlich eingeschätzt, da der Dampf an dieser Stelle bereits drucklos ist, er müsste demnach oben im Speicher gegen das Gewicht vom austretenden Salz drücken. Laut Einschätzung von IE ist letzteres auch unwahrscheinlich. IE war während des Schadensfalls im Zeitraum 27.-29.11.2020 vor Ort und es gab keine nennenswert austretende Dampfmenge über dem Speicher. Da zu diesem Zeitpunkt das Salz aufgeschmolzen war, wäre eine Dampfwolke aus dem Speicher ersichtlich gewesen. Der dritte Weg könnte aufgetreten sein durch den ausgetretenen Dampf unterhalb vom Speicher.

Auch wenn ungeklärt ist, wie Speisewasser in den Salzraum hätte gelangen können, ist es wichtig zu klären, ob dieser Reaktionsweg zum pH-Wert-Anstieg auf pH 14 hätte führen können. Der Reaktionsweg mit Amisine 38 wäre folgender:

> Durch Kontakt der Aluminiumrippen mit Hydroxid-Ionen, welche sich durch den alkalischen Charakter des Amisins bilden, wird die schützende Oxidschicht aufgelöst. Das nun freigelegte Aluminium reagiert dann entweder mit weiteren Hydroxidionen oder mit Wasser ab und bildet Wasserstoff. Der Wasserstoff reduziert nun Nitrationen zu Ammoniumionen wodurch der pH-Wert weiter steigt. Somit entsteht, solange Wasser vorhanden ist, ein Kreislauf aus alkalischem Angriff des Aluminiums, Wasserstoffbildung, Reduktion des Nitrats zu Ammonium und wieder alkalischem Angriff des Aluminiums.

Der andere Bildungsweg wäre möglich durch ein Eindringen und Verbleiben von Regenwasser über längere Zeit im Speicher. Der Speicher wurde für die iterative Befüllung mit einem provisorischen Dach versehen. Dieses sollte am Ende der Befüllung durch ein wetterfestes Dach ersetzt werden. Allerdings traten die maßgeblichen Leckagen bereits auf, bevor dieses eingesetzt werden konnte. Aufgrund von harten Reiserestriktionen während der Corona-Pandemie sowie einer unklaren Zukunft des Speichers wegen des Schadens wurde noch nicht das endgültige Dach montiert, sondern das provisorische wurde weiterhin genutzt. Noch der Begutachtung des Speichers im Herbst 2022 wurde ersichtlich, dass das provisorische Dach vermutlich bei der letzten Befüllung (welche diesmal aufgrund der Corona-Pandemie nicht durch das DLR durchgeführt wurde, sondern extern vergeben wurde) eine Delle bekam (siehe Abbildung 11, links). Hierdurch war ein Eindringen von Regen- und Schmelzwasser natürlich möglich. Im Salzraum war ersichtlich, dass das Regenwasser Salz nach unten gespült hat und einige tiefe Hohlräume gebildet hat (siehe Abbildung 11, rechts). Diese Hohlräume passen nicht zur Erstarrung des Salzes um die wärmeübertragenden Rohre zusammen und sind lediglich durch das Regenwasser zu erklären. Da die Lücken allesamt unterhalb von Verbindungsstellen im Dach sind, ist es umso wahrscheinlicher, dass sie durch Tropfen oder Rinnen von Wasser geformt wurden.

Abbildung 11: Links: provisorisches Dach des Speichers mit eingetretenem Mittelteil. Rechts: Lücken im Salzraum unterhalb der Delle im Dach.

Das Eindringen von Regenwasser bei gegebenen Temperaturverhältnissen im Freien über eine längere Zeit war nicht in den Lebenslauf des Speichers eingeplant. Es gibt keine Möglichkeit, außer Auskochen oder Austrocknen, um dieses Regenwasser aus dem Speicher zu entfernen. Das Regenwasser bildet mit dem Natriumnitrat eine Salzlösung, wodurch nun eine unbekannte Menge an Salzlösung im Speicher steht. Diese Salzlösung drückt auf die Wände des Speichers und begünstigt weitere Korrosion. Das kann eine Erklärung für bildende Leckagestellen sein, welche im 1. und im 2. Zwischenbericht gezeigt wurden. Das würde zusätzlich begründen, warum das Salz bis auf die Unterkante der Quersammler aufgequollen ist (siehe Abbildung 11, rechts). Nach Ende der 3. Befüllung, vor dem Aufschmelzen, hatte das Salz einen deutlich niedrigeren Füllstand (siehe Abbildung 12). Eigentlich zeigt Abbildung 12 den höchsten Befüllungsgrad vom Speicher. Nach dem Aufschmelzen und Erstarren muss das oberste Niveau vom Speicher unterhalb von diesem liegen.

Abbildung 12: Befüllungsgrad des Speichers nach der 3. Befüllung, vor der 3. Aufheizung.

Der Reaktionsweg für die Bildung von Ammoniak ist eine Kombination aus Rost und Wasser in Verbindung mit Natriumnitrat und wird begünstigt durch das Aluminium, welches ab einem pH von 8,5 angegriffen wird. Rost ist eine Mischung aus Eisen(II) und Eisen(III), genauer dargestellt als:

$$\text{Rost} = x\ \text{Fe(II)O} \cdot y\ \text{Fe}_2\text{(III)O}_3 \cdot z\ \text{H}_2\text{O}$$

Das Eisen(II) reagiert mit dem Nitratsalz in Kontakt mit Wasser bei niedrigen Temperaturen zu Eisen(III), Ammoniak und Hydroxidionen:

$$8\ \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 6\ \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 8\ \text{Fe}^{3+} + \text{NH}_3 + 9\ \text{OH}^-$$

Die entstandenen Hydroxidionen greifen dann seinerseits ab einem pH $\geq$ 8,5 die schützende Oxidschicht auf dem Aluminium an. Dies führ dann wieder zu Wasserstoffentwicklung. Der Wasserstoff reduziert dann wieder das Nitrat was zu mehr Hydroxydionen führt und somit zu einer Beschleunigung des

Schadensprozesses. Außerdem schreitet der Schadensmechanismus so auch weiter fort, wenn kein Rost mehr vorhanden ist, solange der pH-Wert größer 8,5 bleibt.

Diese Reaktion findet nur statt, wenn genügend Wasser vorliegt. D. h. hier muss mehr Wasser vorhanden sein als nur Luftfeuchtigkeit. Wäre dies während des Betriebs des Speichers (Betriebstemperatur 100-350 °C) passiert, wäre eingedrungenes Wasser direkt verdampft, sodass diese Reaktionskette nicht in der Form hätte stattfinden können.

Um diese Reaktionswege zu untersuchen, wurden im Labor Versuche aufgebaut. Hierbei wird unter verschiedenen Bedingungen untersucht, ob ein pH-Anstieg und/oder die Bildung von Ammoniak möglich sind.

Untersuchung der Reaktionswege mit Harnstoff

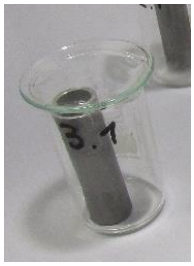
In der ersten Versuchsreihe wurden bei Raumtemperatur in neun Behältern (neun Matrizes) Material-Proben des TESIN-Speichers einer Natriumnitratlösung ausgesetzt und über die Zeit die Salzlösung analysiert (Abbildung 13). Versuchsreihe 1 ist mit einer reinen Salzlösung. In Versuchsreihe 2 wurde Eisen II/III hinzugefügt. In Versuchsreihe 3 wurde Harnstoff hinzugefügt, um das im TESIN-Speisewasser enthaltene Amisine 38 zu imitieren. Amisine 38 war zum Zeitpunkt des Versuchsaufbaus nicht am DLR-Standort in Stuttgart verfügbar.

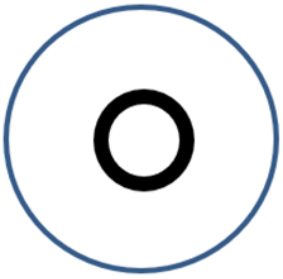
Für jede Versuchsreihe gibt es drei Probenarten. Diese Proben wurden von einem überschüssigen Rippenrohrverbund aus der ursprünglichen Lieferung entnommen. Dieser besteht aus einem Stück Rohr (16Mo3), Aluminium Rippe (EN AW 6060-T6) sowie Federklammern (1.4310). In Probe x.1 (*x* entspricht der Versuchsreihe) ist ein Stück Speicherrohr (Stahl 16Mo3). In Probe x.2 ist ein Stück Aluminium-Rippe. In Proben x.3 ist ein Rippen-Rohr-Klammer-Verbund eingelegt.

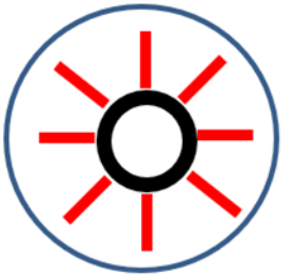
Diese Proben wurden aufgestellt und beobachtet, mit sichtbar optischen (Abbildung 14) und analytisch messbaren Änderungen (Abbildung 15).

Abbildung 13: Analyseproben im Labor: Versuchsreihe 1 ist mit reiner Salzlösung, Versuchsreihe 2 mit hinzugefügter Eisen II/III, Versuchsreihe 3 mit hinzugefügtem Harnstoff. Probe x.1 ist ein Stück original Speicherrohr. Probe x.2 ist ein Stück Rippe. In Proben x.3 ist ein Rippen-Rohr-Klammer-Verbund eingelegt.

Tabelle 5: Aufstellung der Versuchsmatrix mit Abbildungen einer der Aufbauten sowohl als Foto als auch schematisch.







16Mo3 Rohr in NaNO3-Lsg	Aluminiumrippenprofil in NaNO3-Lsg	16Mo3 Rohr mit auf geklemmtem Aluminiumrippenprofil in NaNO3-Lsg
1.1 kein Zusatz	1.2 Kein Zusatz	1.3 kein Zusatz
2.1 Eisen(II)-Sulfat und Eisen(III)-Nitrat	2.2 Eisen(II)-Sulfat und Eisen(III)-Nitrat	2.3 Eisen(II)-Sulfat und Eisen(III)-Nitrat
3.1 Harnstoff	3.2 Harnstoff	3.3 Harnstoff

Abbildung 14: Sichtliche Änderungen der Proben über Zeit. Links: Proben nach 1 Tag. Rechts: Proben nach 5 Tagen.

Tabelle 6: pH-Wert-Änderung über Zeit. ‚Keine Messung' wird mit ‚--' dargestellt.

Datum	*Uhrzeit*	*1.1*	*1.2*	*1.3*	*2.1*	*2.2*	*2.3*	*3.1*	*3.2*	*3.3*
12.10.2022	14:50	5	5	5	1	1	1	5	5	5
13.10.2022	07:40	5	5	5	1	1	2	4	4	4
17.10.2022	08:20	5	5	5	4	3	3	5	5	5
20.10.2022	08:25	4	5	4	3	3	3	4	5	5
24.10.2022	07:30	4	5	4	3	3	3	4	5	5
03.11.2022	07:50	4	5	4	3	3	3	4	X	5
21.12.2022	14:45	--	--	4	--	--	3	--	--	6
23.01.2023	16:15	--	--	5	--	--	3	--	--	6

Überlagerung der Chromatogramme von Reihe 2.x zeigt, dass sowohl Ammonium als auch Kalium einen Anstieg erfährt, was das Verdampfen von Wasser und dadurch resultierende höhere Ionenkonzentrationen nicht ausschließt.

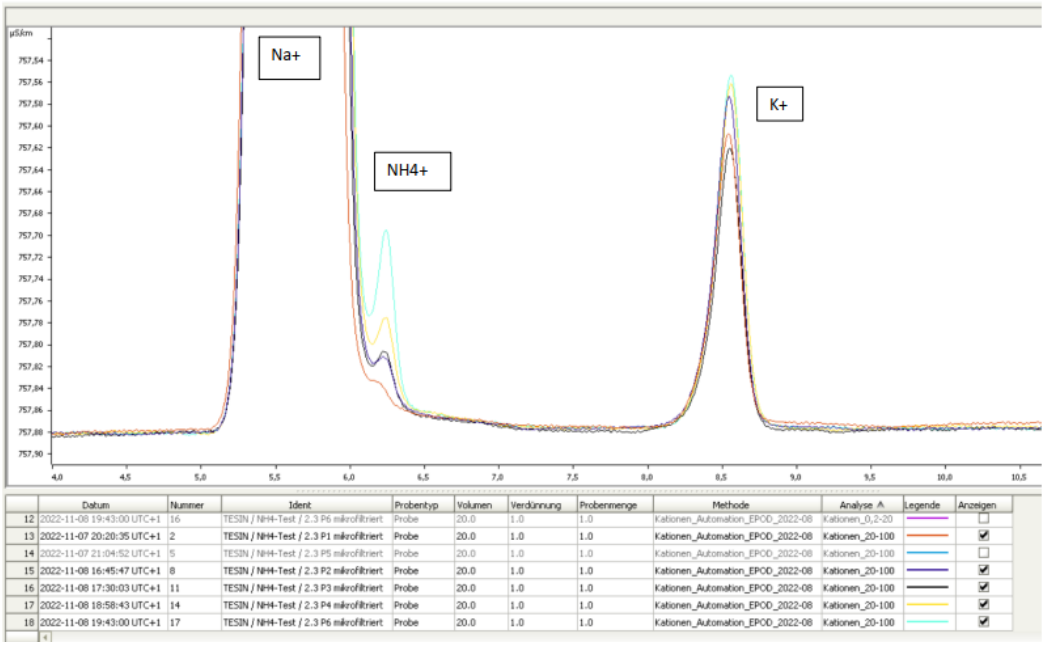


Abbildung 15: Anionen-Chromatogramme Auszug für Probe 2.3.

Diese Versuche wurden nach 6 Monaten beendet. Zuletzt waren einige der Lösungen vollständig eingetrocknet, weswegen keine PH-Messungen mehr durchgeführt wurden. Die Rippe-Rohr-Kombinationen aus den Versuchsteilen X.3 wurden unter fließendem heißem Wasser gewaschen, getrocknet und die Einzelteile gewogen. Anschließend wurden die Einzelteile abgebeizt.

Zum Abbeizen wurden die Teile für 10 Minuten in eine 10%ige Zitronensäure-Lösung gegeben. Anschließend mit Di-Wasser abgespült, 5 Minuten im Ultraschallbad gereinigt, mit Iso-Propanol abgespült und 30 Minuten bei 110 °C getrocknet. Dieser Vorgang wurde 6-mal wiederholt. Nach jedem Abbeizschritt wurden die Teile getrocknet und gewogen.

Abbildung 16: Rippen und Rohr im Ausgangszustand.

Abbildung 17: Rippen (oben) und Rohre (unten) nach der Auslagerung der Versuchsreihen 1, 2 und 3 (von links nach rechts).

Abbildung 16 zeigt Fotos der Rippen und Rohre vor und Abbildung 17 nach der Auslagerung. Die Fotos nach der Auslagerung sind von einzelnen Rippen und Rohre, nachdem diese abgewaschen wurden. Ganz links zeigt die Effekte der Auslagerung in reiner Natriumnitratlösung (Versuchsreihe 1), in der Mitte die Auslagerung mit Eisen(II)/Eisen(III) (Versuchsreihe 2) und rechts die Auslagerung mit Harnstoff (Versuchsreihe 3).

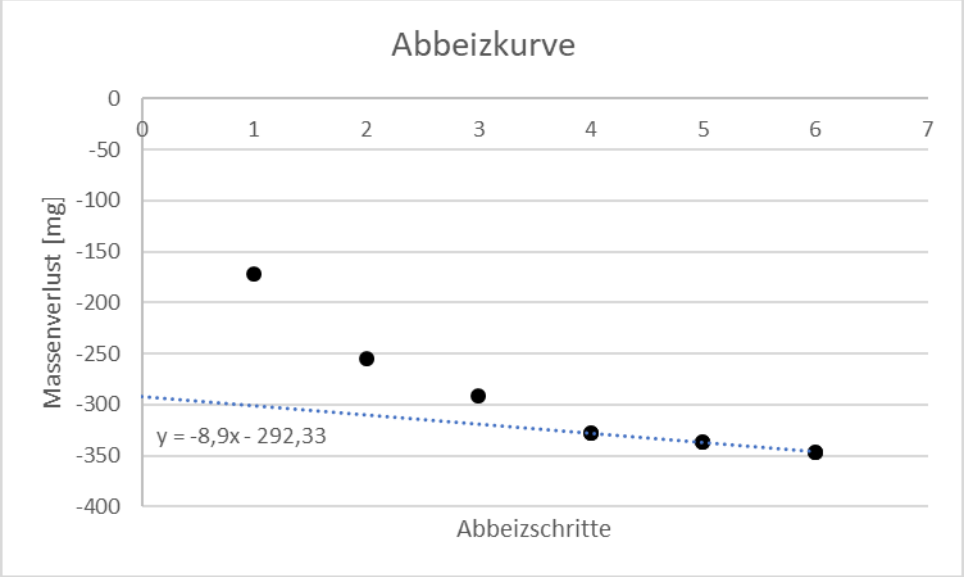


Abbildung 18: Abbeizkurve aus den einzelnen Wägungen nach den Abbeizschritten einer Rippe.

Abbildung 18 zeigt exemplarisch eine der Abbeizkurven die aus den einzelnen Wägungen nach jedem Abbeizschritt gebildet wurden. Aus den letzten Datenpunkten wird eine Regressionsgerade gebildet. Deren Y-Achsenabschnitt gibt den tatsächlichen Massenverlust wieder. In Tabelle 7 sind die so erhaltenen Massenverluste der Rohre und Rippen zu sehen. Die Massenverluste der Rippen sind als Mittelwerte der jeweiligen beiden einzelnen Rippen angegeben.

Tabelle 7: Massenverluste von Rippen und Rohren extrapoliert aus den Abbeizversuchen.

	Massenverluste [mg]		
Versuchsreihe	1	2	3
Rohr	47,37	116,66	53,38
Rippen [Mittelwert]	95,18	311,57	111,11

Die Probenkörper der einzelnen Versuchsreihen sind alle identisch aufgebaut. Daher können die Massenverluste der Rohre und Rippen miteinander direkt verglichen werden. Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen, dass sowohl Rohre als auch Rippen der Reihe 1 (reine Natriumnitrat-Lösung) und Reihe 3 (Natriumnitrat-Lösung mit Harnstoff) sehr ähnlich korrodiert wurden. Hingegen wurden die Materialien in Reihe 2 (Natriumnitratlösung mit Eisen(II)/Eisen(III)-Zusatz) stärker angegriffen, was sich durch eine nahezu doppelten bzw. dreifachen Massenverlust bei Rohren, respektive Rippen ausdrückt.

Bei diesen Ergebnissen ist jedoch zu berücksichtigen, dass der PH-Wert der Eisen(II)/Eisen(III) Lösung aufgrund des eingesetzten Eisen(III)-Nitrats zu Beginn des Versuchs deutlich saurer ist. Außerdem ist der eingesetzte Harnstoff nicht so alkalisch wie das Amisine 38, das, wie bereits erwähnt, zu Beginn der Versuche nicht vorhanden war.

Untersuchung der Reaktionswege mit Amisine 38

Die Ergebnisse deuten auf die Bildung von Ammoniak über einen Reaktionsweg mit Eisen(II) und Eisen(III). Der Einfluss von Amisine 38 auf das Korrosionsverhalten von Aluminiumrippen wurde daher untersucht. Um sicher zu gehen, dass dies nicht mit Amisine 38 stattfand, wurde Amisine 38 vom Kraftwerk Wellesweiler besorgt, um dies in einem 2. Versuchsaufbau zu untersuchen. Diese Klärung ist für die Zukunft dieses Speichers sowie zukünftige Speicherintegrationen wichtig, da Speisewasser oft zumindest im geringen Maße behandelt wird. Falls Amisine 38 zu dem pH-Wert Anstieg beigesteuert haben sollte, müsste für Speicherintegrationen ein Art Überwachungssystem entwickelt werden, um eine Leckage vom Speisewasser zum Salz frühzeitig entdecken zu können.

Ziel des 2. Versuchsaufbaus war es, die Verdampfung von Wasser der Lösungen zu minimieren. Hierfür wurde das nun vorhandene Amisine 38 eingesetzt, ebenso wurde das Eisen(II)/Eisen(III)-System zu Versuchsbeginn pH-seitig neutralisiert. Zur Verringerung der Verdampfungseffekte wurden Schraubdeckelgläser eingesetzt, deren Deckel Membranen beinhalten um einen Druckausgleich zu gewährleisten.

Für diesen 2. Versuchsaufbau wurden 3 Rippe-Rohr-Verbunde in 3 verschiedenen Lösungen ausgelagert. Lösung 1 beinhaltet gesättigte Natriumnitratlösung sowie 5 Tropfen Amisine 38 um den pH-Wert des Speisewassers (pH 9) zu simulieren, sie wurde zu Glas 1 gegeben (Test 1). Während des Versuchs wurde der pH-Wert durch weitere Zugabe von Amisine mehrmals neu eingestellt, da der pH-Wert zwischenzeitlich abfiel. Lösung 2 enthielt gesättigte Natriumnitratlösung sowie 2 Tropfen Amisine (ohne weitere Zugaben über die Versuchszeit), sie wurde zu Glas 2 gegeben (Test 2). Lösung 3 enthielt gesättigte Natriumnitratlösung sowie Eisen(II)-Sulfat und Eisen(III)-Nitrat. Lösung 3 wurde mit Natriumhydroxid initial neutral eingestellt, sie wurde zu Glas 3 gegeben (Test 3). Die Auslagerungsversuche fanden in Gläsern statt, die mit einem Deckel verschlossen wurden. Dies diente dazu, ein Kriechen des Salzes aus dem Behälter zu unterbinden. Weiter waren die Deckel mit einer Membran versehen, um das System trotzdem offen zu halten (nicht hermetisch abgeschlossen). Bei Versuchsbeginn wurden die Flüssigkeitslevel markiert und unmittelbar vor jeder Probennahme wieder mit Reinstwasser auf dieses Level gebracht. So sollten Verdampfungseffekte minimiert werden. Abbildung 19 zeigt den initialen Versuchsaufbau.

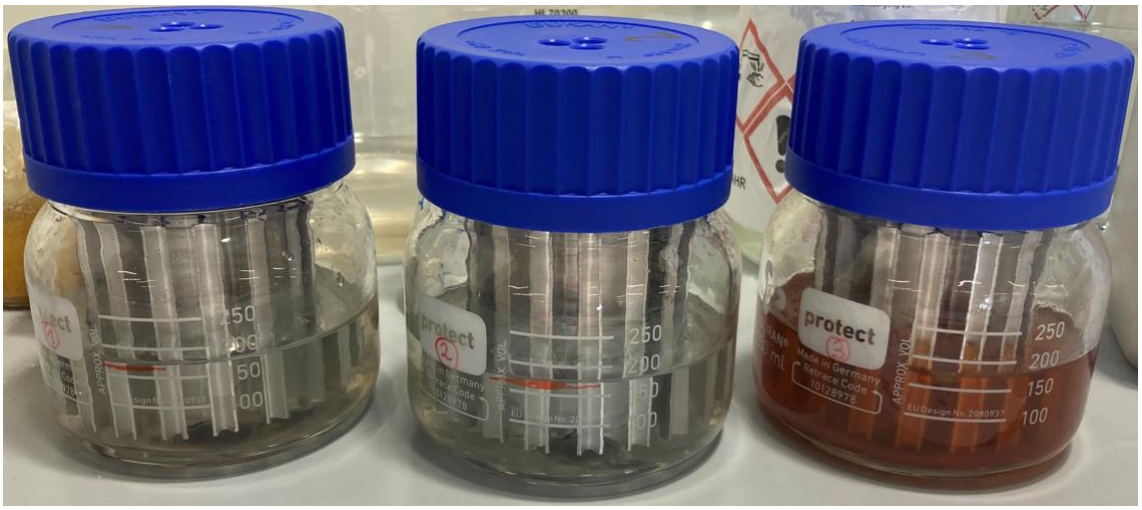


Abbildung 19: Versuchsaufbau 2, Test 1 bis 3 von links nach rechts. Jeweils ca. 200 g gesättigte Natriumnitratlösung in Rippen-Stahl-Verbund mit Zugabe von; Test 1: Amisine 38 bis pH 9; Test 2: Initiale Zugabe von wenigen Tropfen Amisine 38; Test 3: Fe2+/Fe3+, neutral.

In unregelmäßigen Abständen wurden die Gläser geöffnet, um Proben für die chemischen Analysen zu entnehmen. Die Zeit in Stunden ist in Tabelle 8 aufgetragen. Dann wurde zunächst der Flüssigkeitslevel mit Reinstwasser auf den Anfangswert gebracht. In diesem Zuge wurde jeweils der pH-Wert gemessen. Test 1 zeigte dabei einen geringeren pH-Wert als zu Beginn des Experiments, dieser wurde dann durch Zugabe von Amisine 38 wieder auf basisches Niveau gebracht. Weiter war im Verbund der Materialien in Test 1 ein Salzaufblühen zu beobachten. Das ist zu erklären durch Kriechen der Salzlösungen durch den Spalt zwischen den beiden Verbundmaterialien, gefolgt von Verdampfen des enthaltenen Wassers (Austrocknen). Das Aufblühen ist in dem linken Bild von Abbildung 20 nach 5340 h gezeigt. Die braune Verfärbung in Test 1 deutet auf eine Reaktion der Lösung mit dem Stahl im Verbundmaterial hin (Oxidation des Edelstahls und Bildung von rot-braunen Eisenoxiden).

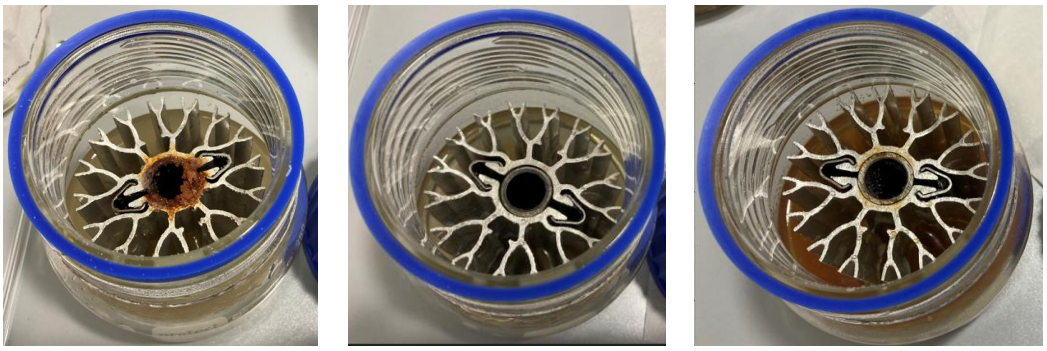


Abbildung 20: Test 1 bis 3 von links nach rechts, nach 5340 h. Besonders Test 1 zeigt ein bräunliches Aufblühen (Kriechen und Verdampfen).

Die genommenen wässrigen Proben wurden auf ihren Nitrit-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse, sowie die pH-Werte sind in Tabelle 8 gezeigt. Für Test 1 ist der pH-Wert unmittelbar vor der Probenahme angegeben. Nach der Probenahme wurde der Wert wieder auf 9-11 eingestellt.

Tabelle 8: Verlauf des Nitritgehalts und pH-Werte der Lösungen in Test 1 bis 3. Nicht nachweisbare Komponenten sind mit n.n. notiert, und nicht bestimmbare mit n.b., wobei gilt n.b.>n.n.

		Test 1	Test 2	Test 3	Test 1	Test 2	Test 3
Proben-Nr.	Nach Stunden	Nitritgehalt [mol%]	Nitritgehalt [mol%]	Nitritgehalt [mol%]	pH-Wert	pH-Wert	pH-Wert
1	0	n.n.	n.n.	n.n.	9	-	>7
2	1200	n.b.	n.b.	n.b.	7	7	4
3	2880	n.b.	0,22	n.b.	6	5-7	3-4
4	3180	n.b.	-	-	-	-	-
5	4080	n.b.	0,26	0,20	6	6	4
6	5340	n.b.	0,31	0,31	8	7	4
7	9240	0,15	0,53	0,55	8	7	7

In allen 3 Tests zeigt sich ein leichter Anstieg des Nitritgehalts innerhalb der Versuchsdauer. Dabei ist der Anstieg bei Test 2 und 3 vergleichbar und geringfügig höher als bei Test 1. Da der Nitritgehalt auf eine Zersetzung des ursprünglich vorhandenen Nitratsalzes zurückzuführen ist, kann in Verbindung mit der sichtbaren Niederschlagsbildung (siehe Abbildung 21) angenommen werden, dass eine Reaktion der Lösungen mit dem Verbundmaterial in allen 3 Tests stattfindet. Dies würde erklären, warum die pH-Werte vom basischen ins saure Milieu über die Versuchsdauer geschwankt haben. Erstaunlicherweise zeigt jedoch der Test 1, wo kontinuierlich Amisine 38 zugegeben wurde, entgegen der Erwartung einen geringeren Nitritgehalt, jedoch einen höheren End-pH-Wert. Da Test 2 und 3 einen gleichwertigen Anstieg und End-pH-Wert zeigen, werden der Einfluss von Amisine 38 und von Rost (Eisenoxide, typischerweise Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) auf eine beschleunigte Alterung bekräftigt. Abbildung 21 zeigt dies auch jeweils durch die optische Veränderung der jeweils ersten und letzten Probe von allen 3 Tests.

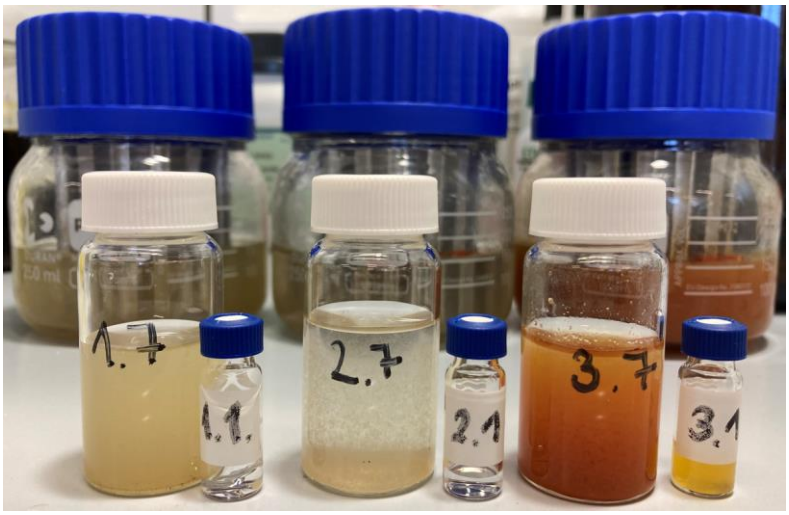


Abbildung 21: Gegenüberstellung von jeweils erster (1.1 bis 3.1) und letzter (1.7 bis 3.7) Probe. Es zeigt sich bei allen Tests eine deutliche Veränderung durch farbigen Niederschlag.

Untersuchung der Reaktionswege bei erhöhter Temperatur

Als weiterer Untersuchung wurden die Komponenten vom Speicher bei höherer Temperatur ausgelagert und anschließend untersucht. Der Speicher wurde in den Zügen der iterativen Befüllung drei Mal auf über 300 °C erhitzt, um das Natriumnitrat zu schmelzen. Dieser Aspekt wurde in den bisherigen Experimenten, um den Reaktionsweg im Speicher nachzubilden, nicht berücksichtigt. Mit folgendem Experiment wurde untersucht, ob solche erhöhten Temperaturen die Bildung von Ammoniak beschleunigen könnten.

Dazu wurde eine STA 449 C (Simultaner Thermoanalyse) mit gekoppeltem Wasserdampfgenerator der Firma Netzsch Gerätebau GmbH verwendet. Diese ermöglicht es, bei erhöhter Temperatur Wasserdampf über die Probe zu leiten. Somit wurde die Untersuchung an einer Mischung aus $NaNO_3$, Aluminium (Draht aus einem neuen Projekt) und Eisen II/III bei 300 °C über 10 h mit 200 mbar Wasserdampfdruck durchgeführt, um einen möglichen Einfluss von Wasser auf Reaktionen zwischen den Speicherkomponenten zu forcieren. Dies konnte bei diesen Bedingungen, wahrscheinlich durch die limitierte Zeit, nicht beobachtet werden.

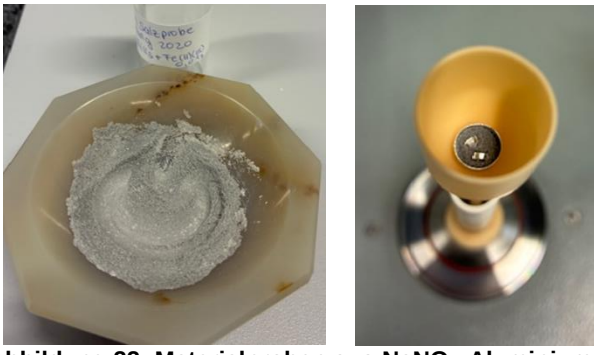


Abbildung 22: Materialproben aus $NaNO_3$, Aluminium und Fe(II)/Fe(III). Gezeigt ist die Probe nach dem Mörsern (links) und der Tiegel auf dem Probenträger der TG (rechts).

Nach der Auslagerung über 10 h bei 300 °C und 200 mbar Wasserdampfdruck wurde die Probe mittels Ionenchromatographie auf Veränderungen der Gehalte an Natrium, Ammonium und Kalium untersucht. Die Analyse (siehe Abbildung 23) zeigt, dass die Auslagerung keinen signifikanten Unterschied verursacht hat.

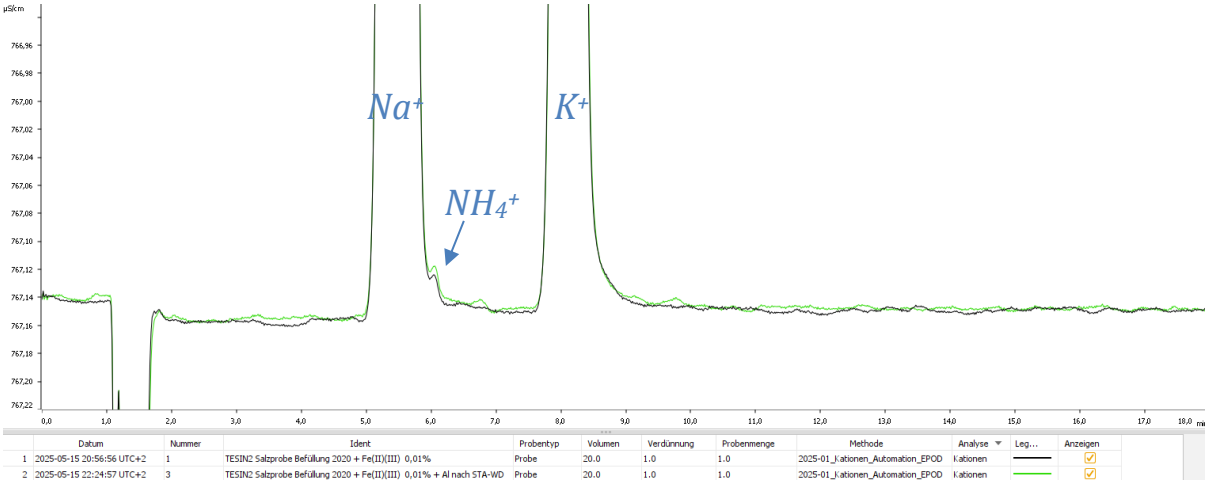


Abbildung 23: Ionenchromatogramme der Kationen zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den ausgelagerten Proben (grün) und Proben, die nicht den genannten Bedingungen ausgesetzt waren (schwarz).

Untersuchung der Entnahmeproben auf Nitrosamine

Komplementär zu den Versuchen am DLR um den Schadenshergang zu reproduzieren, wurden Messungen in Auftrag gegeben, um ein mögliches Eindringen von Speisewasser in das Speicherinventar abzuklären. Das Speisewasser selbst ist gereinigtes Wasser, welches keine messbaren Rückstände im Salz hinterlassen würde. Die im Amisine 38 enthaltenen Amine, welche dem Speisewasser zugesetzt werden, sind selbst relativ leicht flüchtig und instabil, weswegen sie nach so langer Standzeit ebenfalls nicht mehr nachweisbar sind. Allerdings können sekundäre Amine mit Nitrit, welches im Speicherinventar vorhanden ist, zu Nitrosaminen reagieren. Diese sind stabiler und weniger flüchtig und könnten daher noch nachgewiesen werden. Hierzu wurden die oben bereits erwähnten Proben „Salz oben“, „Salz unten aus Leckage“ und „Tropfwasser Auslassflansch“ auf Nitrosamine extern bei dem TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser/Abteilung Wasserchemie untersucht. Dabei wurde im „Tropfwasser Auslassflansch“ N-Nitrosomorpholin (NMOR) sowie in Spuren N-Nitrosodimethylamin (NDMA) nachgewiesen. Aus dem Sicherheitsdatenblatt des Amisine 38 geht hervor, dass dieses Morpholin enthält, den Ausgangstoff zum N-Nitrosomorpholin. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass tatsächlich Speisewasser in den Salzraum eingedrungen sein muss, welches aus dem Auslassflansch wieder ausgetreten ist. Es wurden keine Nitrosamine in den anderen zwei Proben gemessen.

AP 8 Materialanalyse (DLR, IE)

AP 8.1 Begleitung zur Entleerung vom PCM-Speicher (DLR, IE)

Neben den Analysen der Proben im Labor wurden Gespräche mit Firmen geführt sowie Angebote angefragt, um die Flüssigkeit aus dem Speicher zu entnehmen, sowie die Salzfracht aus dem Speicher zu lösen. Um eine wirkungsvolle Reparatur des Speichers zu ermöglichen und im Vorfeld den Stand der Korrosion im Speicher festzustellen, wurde entschieden, dass das im Speicher befindliche Salz entfernt werden soll. Hiernach sollte eine Betrachtung des Druckgeräts möglich sein, sowie eine Reparatur der Speichermaterial-Einhausung – sowohl der Rohrdurchführungen durch den Rohrboden als auch der Wandschweißnähte. Nach der Entleerung des Speichermaterials sollte begutachtet werden, ob eine weitere Reparatur möglich und sinnvoll wäre und mit welchem Aufwand diese durchführbar wäre.

Entleerung des Speichers (IE)

Die Entleerungsarbeiten wurden von Iqony Energies beauftragt. Die Firma MineralPlus war einziger Anbieter und so für diese Arbeiten zuständig. Diese wurden durch die Firma Lenatec ausgeführt.

Um den Speicherinhalt zu entleeren, wurden zunächst 5 Fahrten durchgeführt, in dem ein Pumpwagen mittels Spezialflansch am Speicher angeschlossen wurde. Kaltes Wasser wurde von unten in den

Speicher eingespült und dann wieder abgesaugt. Zusätzlich wurde Wasser mit einem Feuerwehrschlauch von oben in den Speicher geleitet, um gezielt die Salzmasse von oben nach unten zu spülen. Durch die starke alkalische Lösung führte die Wasserzufuhr im Speicherraum zu einer Wärmeentwicklung und die Masse im Speicher fing kurz nach Beginn der Wasserzufuhr an zu kochen. Da der Tankwagen nicht für erhöhte Temperaturen ausgelegt ist, führte diese Reaktion zu Verzögerungen.

Bei der Spülung wurde erkannt, dass zumindest im oberen Bereich des Speichers die chemischen Reaktionen zu einer Auflösung der Aluminium-Rippen geführt hatte. Es wurden auch Klammern mit dem Speichermaterial ausgespült. Die Salzmasse hat sich mit dieser Reaktion zu einer nicht wasserlöslichen Substanz verwandelt. Somit wurde die Masse aus dem Speicher gespült und nicht gelöst.

Vom 6. bis 9. Februar 2024 spülten nochmals Mitarbeiter der beauftragten Firma den Speicher, indem die in die Auffangwanne eingeleitete Flüssigkeit immer wieder (ggfs. verdünnt) oben in den Speicher eingeleitet wurde. Danach sollten alle im Wasser löslichen Bestandteile aus dem Speicher abgeleitet sein.

Materialanalyse zur Begleitung der Entleerung vom PCM-Speicher (Januar – Juni, 2024) (DLR)

Im Rahmen der Aufgaben zur Begleitung des Rückbaus des Speichers hat das DLR Proben entnommen und Analysen der im Speicher gefundenen Materialien durchgeführt, damit Iqony Energies und seine beauftragte Firma, MineralPlus, Entscheidungen über das weitere Vorgehen bei der Entleerung des Speichers treffen könnten.

Im September 2023 fand der erste Versuch statt, um den Speicher zu entleeren. Aufgrund eines kurzfristigen Problems konnte das mit der Entleerung beauftragte Unternehmen nicht termingerecht in Wellesweiler eintreffen. Das DLR nutzte den Vor-Ort-Termin, um eine Probe der Flüssigkeit aus dem unterhalb des Speichers gesammelten Volumens zu nehmen. Die in dieser Lösung enthaltenen Ionen wurden mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) analysiert und die in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 9: Darstellung nach klassischer IC-Analyse.

Konzentration [mg/L] , TESIN Probe 14.09.2023 Wellesweiler Auffangwasser beim Auspumpen									
Nitrit	Nitrat	Chromat	Chlorid	Sulfat	Natrium	Kalium	Ammonium	Calcium	Magnesium
~200	~28 000	-	~65	~190	~11 000	~2 400	udl*	~10	udl*

*udl = under determination limit

In den Proben vom September 2023 sind Nitrat-, Nitrit-, Chlorid- und Sulfatverbindungen vorhanden und es konnten die wasserlöslichen Begleitkationen wie Natrium, Kalium, Ammonium (gering), Calcium und Magnesium nachgewiesen werden.

Im Oktober 2023 wurden Proben des Speichermaterials an Stahlklammern (Abbildung 24 links) und mit Spuren von Rost (Abbildung 24 rechts) genommen.

Abbildung 24: Materialproben aus dem Speicher. Links: Speichermaterial an Stahlklammer. Rechts: Speichermaterial mit Spuren von Rost & (C) Lösung aus dem Speicher mit Niederschlag.

Die Löslichkeit der Proben wurde mit Proben von ca. 5 g getestet, stufenweise mit insgesamt ca. 600 mL Wasser filtriert, dabei wurde Filterpapier mit 8-12 µm Poren verwendet, die Analyse erfolgte mit warmen (70 °C) und kalten (22 °C) Wasser. In beiden Fällen ist die Löslichkeit mit einem wasserlöslichen Anteil von 18-19 % der Probenmasse vergleichbar. Auch die Löslichkeit in Säuren hat sich nicht maßgeblich verbessert. Getestet wurden verdünnte sowie konzentrierte Säurearten: Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure.

Dies deutete darauf hin, dass das Auflösen des Speichermaterials in seinem Zustand vom Oktober 2023 schwieriger sein würde als das Auflösen des ursprünglich enthaltenen Materials, $NaNO_3$.

Das DLR hat im Februar 2024 Proben aus dem Speicher entnommen, um den aktuellen Zustand der Speicherfüllung zu überprüfen (s. Abbildung 25). Bis zu diesem Zeitpunkt wurden fünf Verdünnungsvorgänge mit Wasser durchgeführt, um den Inhalt des Speichers zu entleeren. Die entnommenen Proben wurden mittels EDX-Analyse an einem Rasterelektronenmikroskop (REM, Zeiss Crossbeam 350) qualitativ untersucht, um das Vorhandensein der Ionen festzustellen.

Abbildung 25: Entnahme von Proben aus dem Speicher im Februar 2023

Die Analyse weist im Rückstand (unlöslich) der Probe auf Aluminium- und Silizium- und Magnesiumoxide hin. Je nach pH-Wert lagen sie (bei hohem pH-Wert) als Hydroxide vor.

Die Abbildungen der EDX-Analyse zeigen maßgeblich die Identifizierung der Bestandteile Aluminium und Sauerstoff zusammen mit Natrium und Magnesium (s. Abbildung 26). Die Ergebnisse weisen auf eine unlösliche Aluminiumoxidschicht hin.

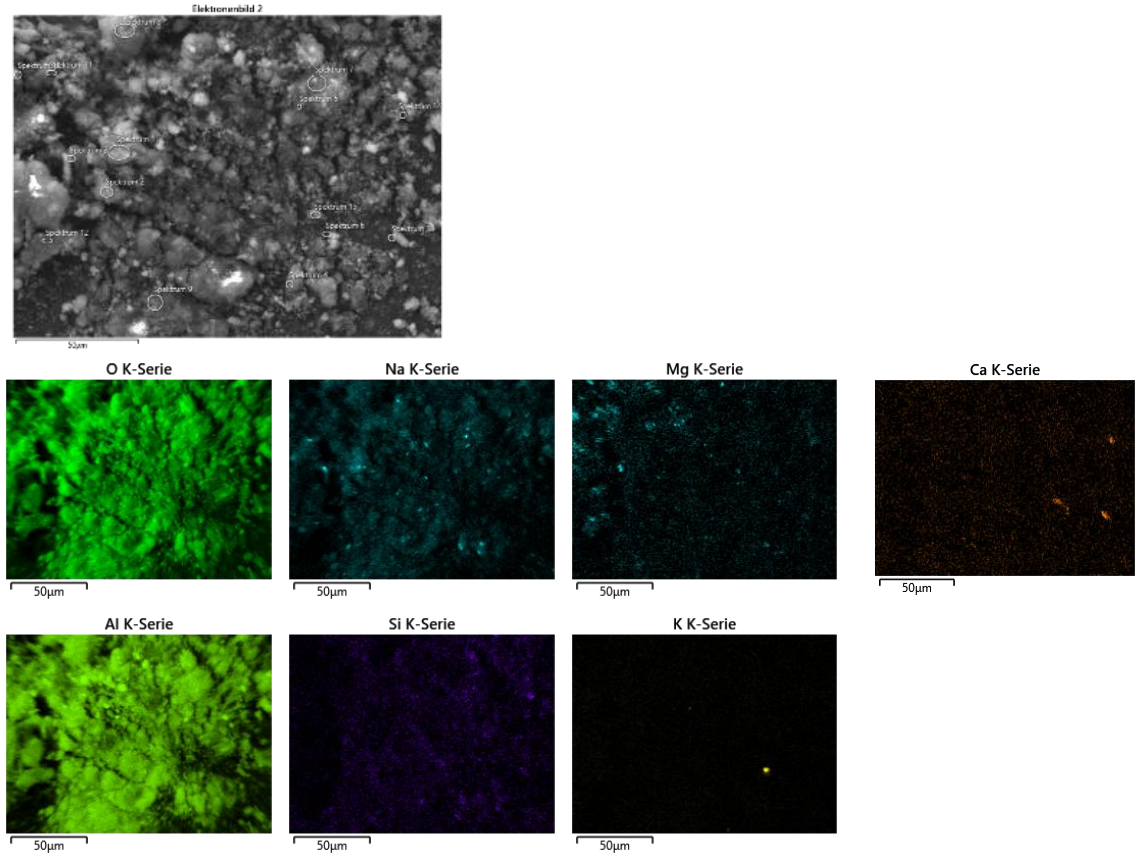


Abbildung 26: Ergebnisse REM mittels EDX - Analyse

AP 8.2 Begleitung des Rückbaus vom PCM- Speicher (DLR, IE)

Rückbau des Speichers (IE)

Im August 2024 wurde zuerst die äußere Blechummantelung der Isolierung und sodann die eigentliche Isolierung des Speichers demontiert und entsorgt (s. Abbildung 27). Dem vorausgegangen war die verfahrenstechnische Trennung der Speicheranlage vom Rohrsystem des Heizkraftwerks. Die Arbeiten waren deshalb so zügig aufgenommen worden, damit die Isolierung in trockenem Zustand – ohne eindringendes Regenwasser – entfernt werden konnte. Für diese Arbeiten war anfangs ein Gerüst um den Speicher aufgestellt.

Abbildung 27: Demontage Isolierung

Im Oktober wurde der Speicher zurückgebaut. Zuerst konnte die Radarsonde unbeschadet aus dem oberen Teil des Speichers entfernt werden; dann wurde die vordere Wand des Speichers aufgetrennt. Nach dem Entfernen der Rohrpakete und der anderen Wände wurde der Speicherinhalt, bestehend aus mit dem restlichen Salzinventar reagierten Aluminiumprofilen, in Container gebaggert und abgefahren. Parallel hierzu fand die Demontage der peripheren Leitungen außerhalb des Gebäudes statt. Ende des Jahres erfolgte der Rückbau der leittechnischen und elektrotechnischen Anlagen. Die beschriebenen Vorgänge sind in Abbildung 28 zu sehen.

Abbildung 28: Rückbau Speicher.

Das Fundament wurde durchbohrt und verfüllt und die vorhandene Messtechnik vom System entfernt, wie in Abbildung 29 dargestellt.

Abbildung 29: Rückbau vom Fundament und Herstellung Planum.

Im 1. Quartal 2025 erfolgte die leitechnische Entkopplung (Software) der für den Speicherbetrieb vorgenommenen Programmierungen und die Abnahme des TÜV im Zusammenhang mit den Regularien der Betriebssicherheitsverordnung.

Probeentnahme beim Rückbau des Speichers (DLR)

Kurz vor Beginn des Rückbaus vom Speicher und während der Demontage war das DLR an drei Terminen in Wellesweiler vor Ort. Beim ersten Termin wurde definiert, welche Proben aus dem Speicher entnommen werden sollten. Beim zweiten Termin wurde den Rückbau beobachtet und geklärt, ob die Anzahl der ursprünglichen angeforderten Proben für die Materialanalyse ausreichen ist. Beim dritten Termin wurden die Proben gesammelt, nachdem der Speicher abgebaut und entsorgt worden war.

Beim ersten Besuch wurden die Proben am Speicher, wie in der Abbildung 30 (links) dargestellt, strategisch markiert, so dass sie vom Entsorgungsunternehmen geschnitten werden konnten. Abbildung 30 (in der Mitte und rechts) zeigt die von der Firma zerschnittenen Stücke, die sich nun zur Analyse im DLR befinden.

Abbildung 30: Speicher beim Rückbau mit den Markierungen für die Probeentnahme (links). Entnommene Proben 2 und 3 vom Speicher (in der Mitte und rechts)

Um den Endzustand der Rohre im Inneren des Speichers analysieren zu können, wurde das Entsorgungsunternehmen angewiesen, eines der Rohre aus dem mittleren Teil des Speichers zu entnehmen, wie im Abbildung 31 (links und in der Mitte). Außerdem sollten möglichst vollständige Proben entnommen werden, einschließlich der Rippen und des Speichermaterials, was weitestgehend realisiert werden konnte. Dieses Rohr wurde in drei Teile zerschnitten, um den Transport zum DLR zu erleichtern, eines der drei Segmente ist in der Abbildung 31 (rechts) dargestellt.

Abbildung 31: Darstellung der Festlegung der erforderlichen Rohrprobe aus der Mitte des Speichers (links und in der Mitte). Segment der Rohrprobe (rechts)

Zuletzt wurde das Entsorgungsunternehmen angewiesen, eine Probe des unteren Sammlers mit einem Teil des Behälterbodens und verschweißten Rohrstücken vom Rohrbündel zu entnehmen. Diese wurde entsprechend zugeschnitten und ist auf der Abbildung 32 zu sehen.

Abbildung 32: Probe aus dem Sammlerbereich

Probenvorbereitung und -analyse (DLR)

Die Materialanalyse der Proben wurde zuerst am DLR durchgeführt, und anschließend wurde die Materialprüfungsanstalt (MPA) Stuttgart hiermit beauftragt, da die MPA Stuttgart in Schadensanalyse von metallischen Bauteilen eine hohe Kompetenz aufweist. In diesem Abschnitt werden die DLR-Arbeiten erläutert, und im nächsten die der MPA.

Am DLR wurden zunächst Proben geschnitten und angeschaut, anschließend für eine Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) präpariert. Abbildung 33 zeigt die zugeschnittenen Proben aus dem Rohr sowie Teile aus dem Sammler (siehe Abbildung 31 für das Rohrstück sowie Abbildung 32 für das Sammlerstück).

Abbildung 39 zeigt einen Schnitt von der Ecke des Sammlers, welche metallografisch aufgearbeitet und geätzt wurde.

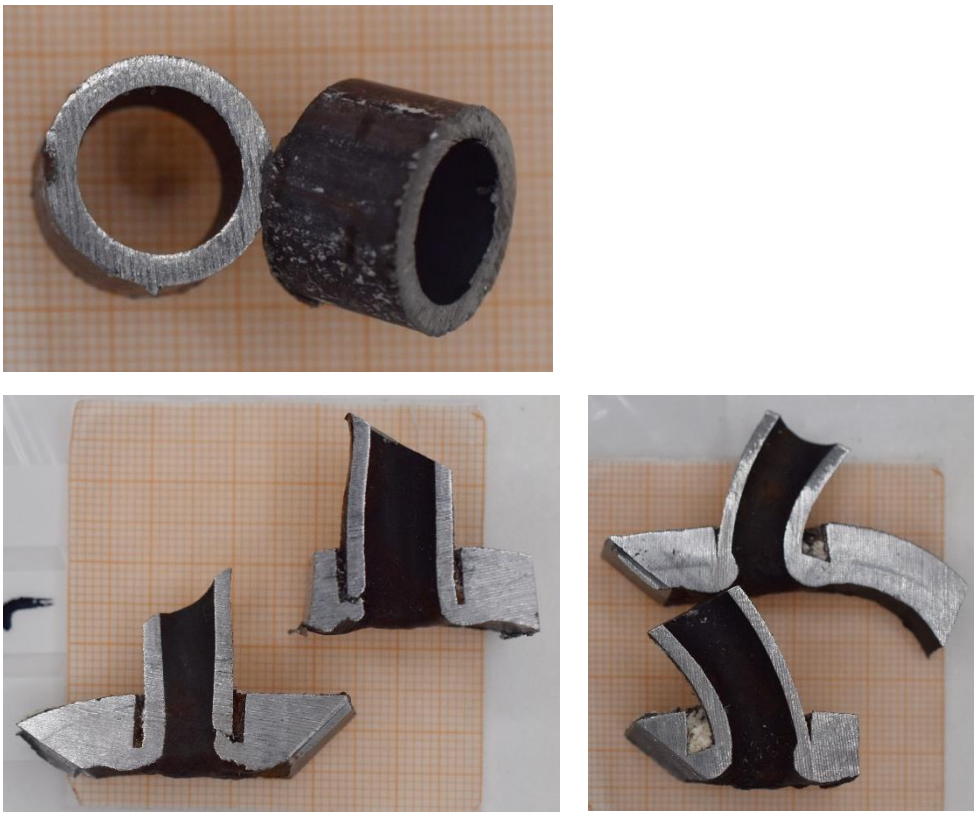


Abbildung 33: Rohrstücke (oben) sowie Ausschnitte aus dem Sammler (unten).

Mit bloßem Auge ist erkennbar, dass Rohr und Sammler nicht vollständig miteinander verbunden sind. Dies wird in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 34:) deutlich. Hier sind weitere Risse in den Verbindungsstellen zu vermerken.

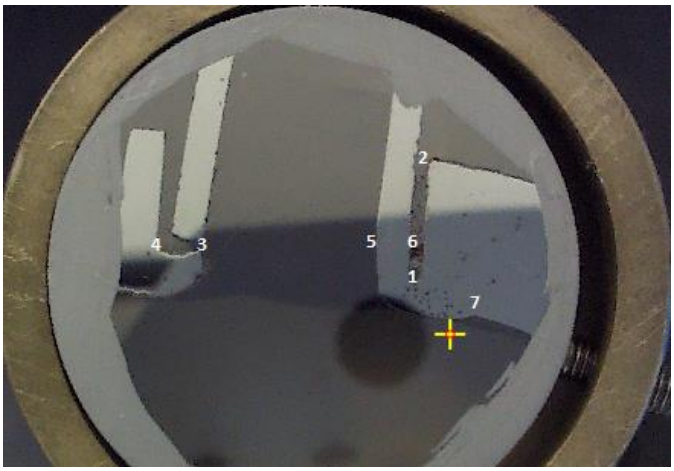


Abbildung 34: Ausschnitt aus dem Sammler (links unten in Abbildung 33), präpariert im Schliff für die REM-Untersuchung.

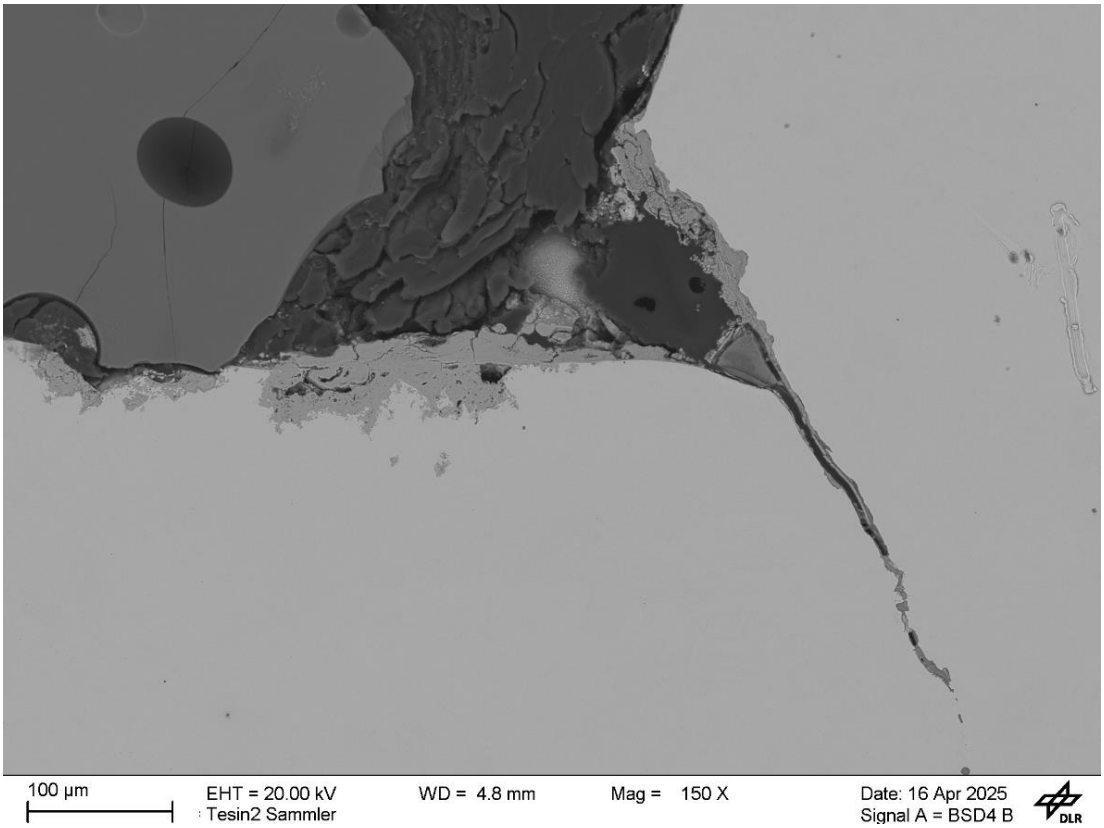


Abbildung 35: Bereich 1 aus Abbildung 34 zeigt einen Riss der Naht zwischen Rohr und Sammler, welcher mit einer Oxidschicht belegt ist (mittelgrau). Grundmaterial (hellgrau). Einbettmittel (dunkelgrau).

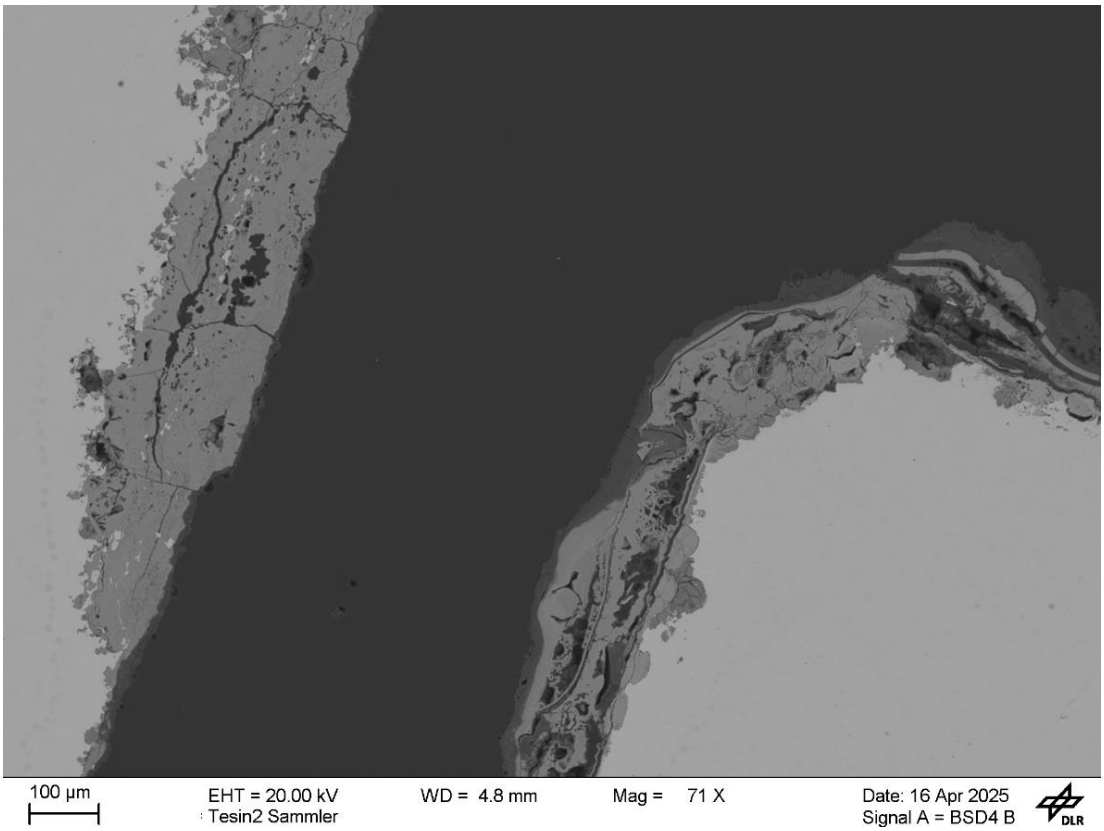


Abbildung 36: Bereich 2 aus Abbildung 34 mit einer Oxidschicht.

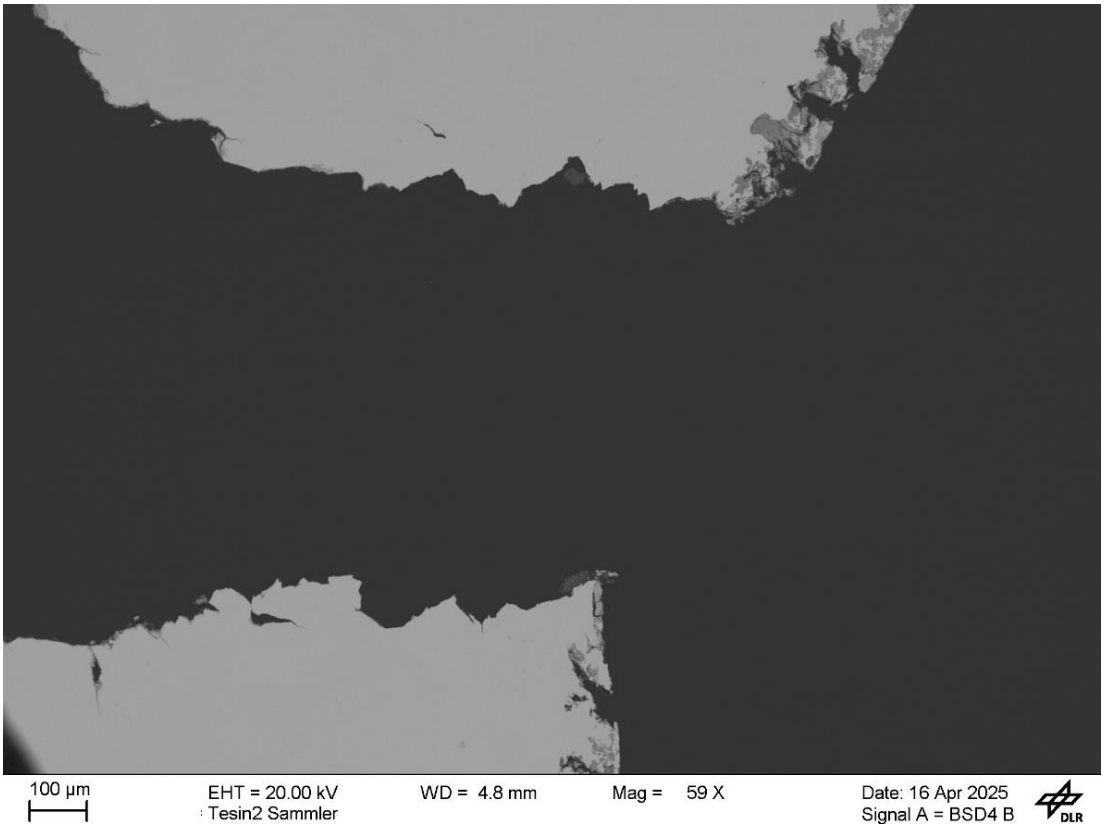


Abbildung 37: Bereich 3 aus Abbildung 34, gut zu sehen ist, dass kein Kontakt zwischen Rohr und Sammler besteht.

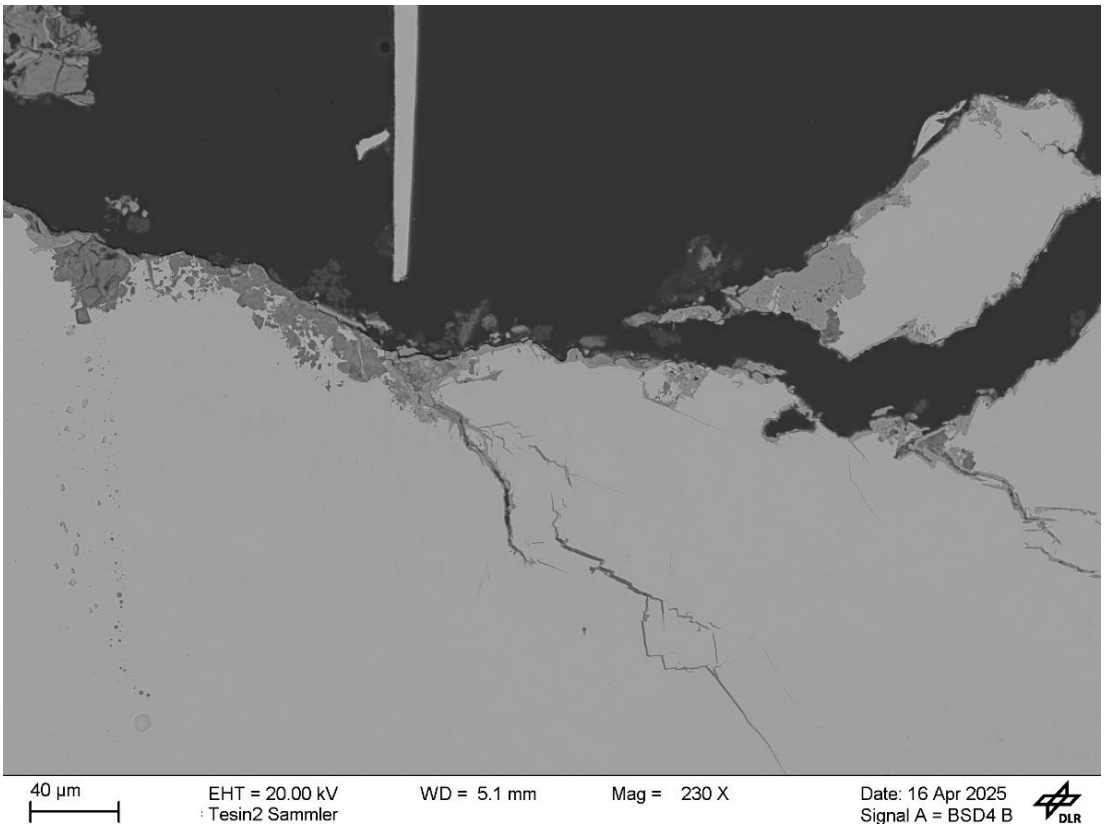


Abbildung 38: Bereich 4 aus Abbildung 34, deutliche Risse von oben nach unten gewachsen und oxidierte Bestandteile.

Diese Schliffbilder zeigen eine Oxidschicht, sowie Risse. Die Oxidschicht ist zu erwarten, da der Speicher nach bzw. während der Leckage vier Jahre einer undefinierten, durch Umwelt und Witterung feuchten Atmosphäre ausgesetzt war, bevor der Abbau mit darauffolgender Analyse stattfand. Die Risse, in Abbildung 35 und Abbildung 38 zu sehen, sind beide im Schweißbereich zwischen Rohr und Sammler. Diese Örtlichkeit der Risse passt zum analysiertem Schadensbild aus AP 1.1.

Zusätzlich zum Sammler wurde auch die Tank-Ecke untersucht, wie in Abbildung 39, Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt.

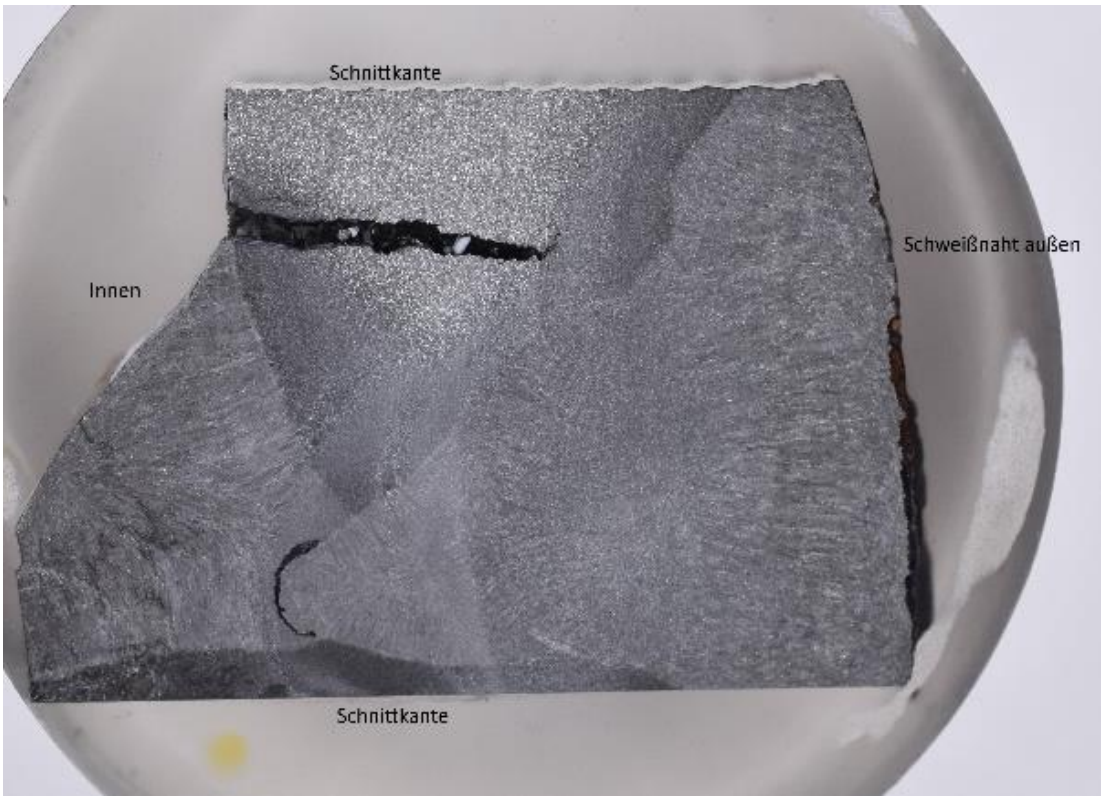


Abbildung 39: Zugeschnittene Probe der Tank-Ecke (siehe Abbildung 30) eingebettet, geschliffen und geätzt.

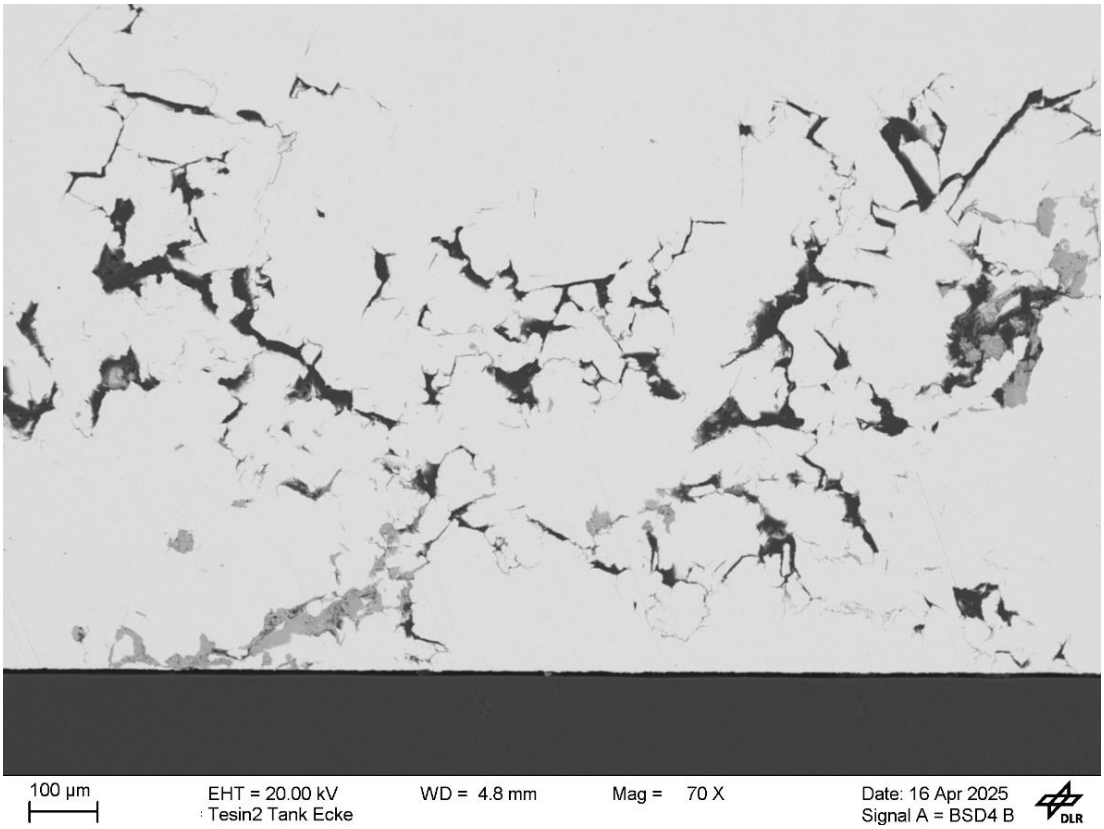


Abbildung 40: untere frische Schnittkante aus Abbildung 39 mit deutlichen Rissen, zum Teil korrodiert.

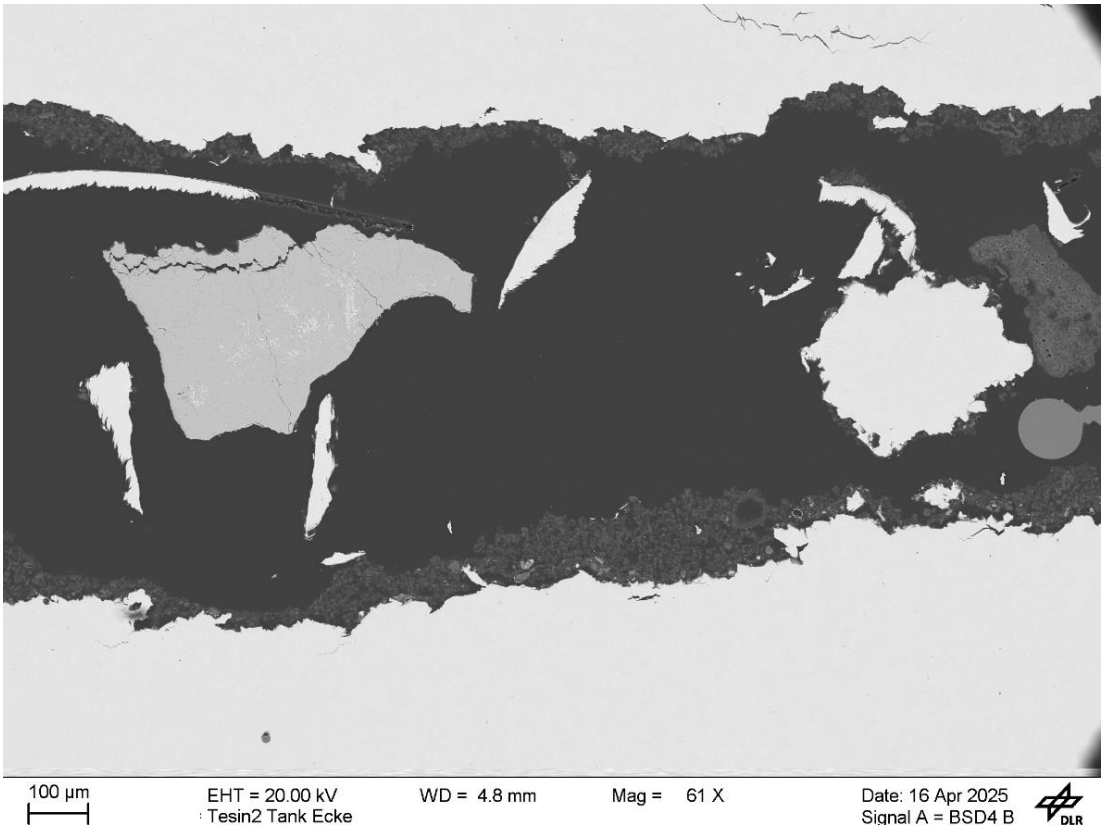


Abbildung 41: Aufnahme des Spalts aus Abbildung 39 mit oxidischen Bestandteilen aus Eisen und Aluminium.

Ein Riss in der Tank-Ecke wurde in dem aus dem Speicher-Tank geschnittenen Teil gefunden. Hier war keine Leckage in der Außenwand ersichtlich. Der Riss ist an der Innenseite mit Wachstumsrichtung nach außen. Aluminiumbestandteile sind im Riss vorhanden, was mit der Reaktion des Salzes mit dem Aluminium, diskutiert in AP 7 übereinstimmt. Hier ist ebenfalls eine Korrosion ersichtlich in den Schliffbildern.

Weitergehende Probenanalyse (DLR)

Um die Schadensbildung weiter zu verstehen, wurde das MPA Stuttgart seitens DLR beauftragt, die Risse im Sammler zu analysieren. Die Hauptergebnisse dieser Arbeiten sind hier zusammengefasst.

Die MPA der Universität Stuttgart wurde beauftragt, eine Schadensuntersuchung an den gerissenen Komponenten des Teilstücks durchzuführen, um die Ursache für die Rissbildung zu finden. Im Teilstück des Sammlers mit Rohrabschnitten inkl. Rohrbodenblechstück waren schon mit dem Auge Risse in den Schweißverbindungen sichtbar. Zur detaillierten Schadensuntersuchung bzw. Untersuchung der Rissentstehung wurden an der MPA:

- Magnetpulverprüfungen,
- fraktographische und
- metallographische Untersuchungen mit Härteprüfungen durchgeführt.

In den anfangs durchgeführten Magnetpulverprüfungen stellte sich heraus, dass in den Schweißverbindungen zwischen Sammer und Rohrzuleitung, zwischen Rohrplatte und Rohr und in den Bögen der Rohre wiederholt Risse vorhanden sind – insgesamt wurden hier 13 Risse gefunden. In diesem Sammlerstück waren 10 Rohre, die ein Stück vom Quersammler mit der Lochplatte verbunden hatte. Abbildung 42 zeigt diesen Sammlerstück während der zerstörungsfreien Prüfung.

Abbildung 42: Zerstörungsfreie Prüfungen am Sammlerstück, oben, mit fluoreszierenden Mitteln.

Zusätzlich zum Sammler wurde ein rissbehafteter Kundenschliff aus einer Behälterecknaht metallographisch dokumentiert, wie zuvor am DLR analysiert und in Abbildung 39, Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt.

Anhand der Prüfungen an den übergebenden Utensilien wurden insgesamt vier rissbehaftete Bereiche definiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser vier Bereiche sind in der Tabelle 10 zusammengefasst. Abgesehen von dem dualem Risswachstum in der Schweißverbindung zwischen Rohrplatte und Rohre wuchsen verzweigte Risse von der Außenseite in die Rohre oder in die Wärmeeinflusszonen hinein. Die vorliegenden verzweigten Risse mit trans- und interkristallinen Rissverlauf sind typisch für Spannungsrisskorrosion.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Ergebnisse der beauftragten Rissanalyse.

	1.	*2.*	*3.*	*4.*
	Schweißnaht zwischen Sammler und Rohrzuleitung	Bogen	Schweißnaht zwischen Rohrplatte und Rohre	Ecknaht des Behälters vermutlich Mantelbleche
Werkstoffe	16Mo3 und SG* (1.5424)	16Mo3	16Mo3 und SG (1.5424)	16Mo3 und SG (1.5424)
	zeiliges Gefüge aus Ferrit und Perlit	zeiliges Gefüge aus Ferrit und Perlit	zeiliges Gefüge aus Ferrit und Perlit	n. u.*
	114 HV10 (366 MPa) 154 HV10 (492 MPa)	160 HV10 (510 MPa)	153 HV10 (489 MPa) 160 HV10 (510 MPa)	156 HV10 (498 MPa)
Medium	außen: Luft innen: Dampf/Wasser	außen: Luft innen: Dampf/Wasser	außen: Luft oder Natriumnitrat innen: Dampf/Wasser	außen: Luft innen: Natriumnitrat
ZfP Befunde	4, 7, 9, 12	3, 6, 11	1, 2, 5, 8, 10, 13	n. u.
	Risse	Risse	Risse	
Freigelegte Rissflanken	4	3, 6	8	n. u.
	belegte Rissflanken fortgeschrittene Korrosion außen Risswachstum von außen nach innen	belegte Rissflanken elliptisches Risswachstum von außen nach innen	dunkelgrau belegte Rissflanken elliptisches Risswachstum von außen nach innen	
Schliffe	B4 und D1	B6	B8	D2
	Riss im Bereich der Grobkornzone (WEZ*) Oxidprodukt verzweigte Risse Risswachstum von außen nach innen	verzweigte Risse mit trans- und interkristallinen Rissverlauf Risswachstum von außen nach innen	verzweigte Risse mit interkristallinem Rissverlauf in der Grobkornzone Risswachstum von außen nach innen und ausgehend von der Salzbehälter-innenseite in der WEZ	Riss (innen), Lagenbindefehler und Erstarrungsrisse
Härte	max. 243 HV10	max. 258 HV10	max. 227 HV10	
REM	n. u.	n. u.	8 oxidische Fe- u. Al-Verbindungen	n. u.
Schadens-mechanismus	Spannungsrisskorrosion	Spannungsrisskorrosion	Spannungsrisskorrosion	Schweißfehler und sekundäre Last

* n.u.: nicht untersucht, SG: Schweißgut, WEZ: Wärmeeinflusszone

Abbildung 43 zeigt das elliptische Risswachstum, das im Rohrbogen sowie im Riss in der Verbindung zwischen Rohrplatte und Rohr beobachtet wurde. Dieses deutet auf ein Risswachstum von außen nach innen hin. In Abbildung 44 sind Risse in der Wärmeeinflusszone in der Schweißnaht zwischen Sammler und Rohrzuleitung (Befund 4) dargestellt, die ebenfalls die Risswachstumsrichtung von außen nach innen und in der Schweißnaht zeigen. In Befund 6, einer der Rohrbögen, ist der Riss durch den Grundwerkstoff zu sehen, ebenfalls von innen nach außen (Abbildung 45). Die Härteprüfungen zeigten Härten, die in Bezug auf eine Heißrissbildung unkritisch sind.

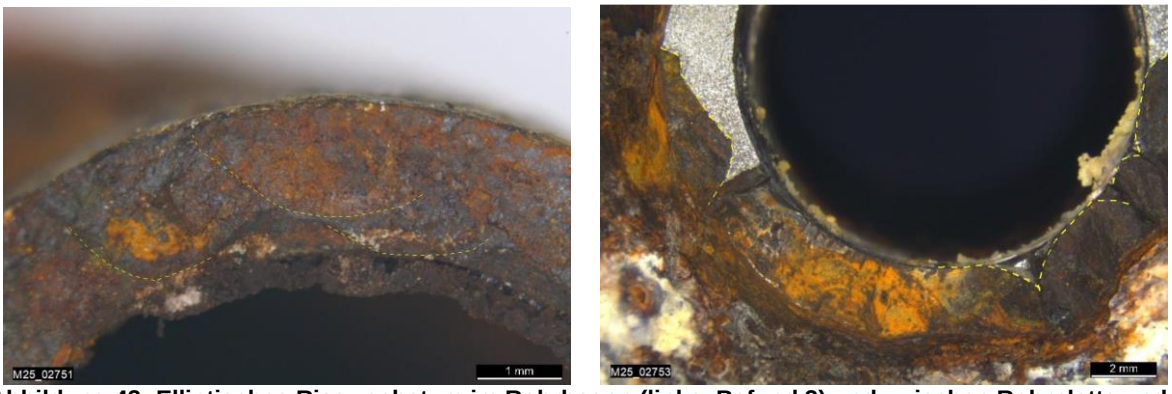


Abbildung 43: Elliptisches Risswachstum im Rohrbogen (links, Befund 3) und zwischen Rohrplatte und Rohr (Befund 8).

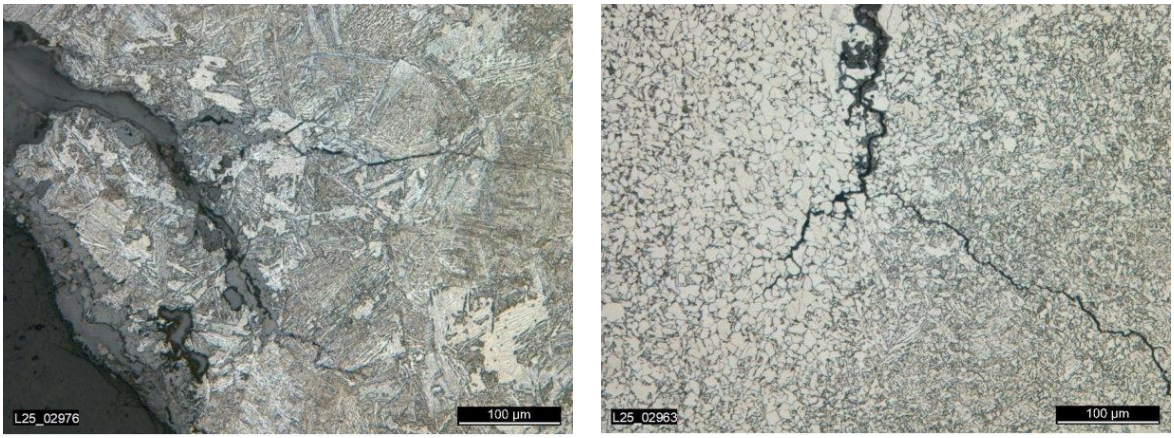


Abbildung 44: Risse mit interkristallinem Verlauf in der Grobkornzone der Wärmeeinflusszone (Befund 4) und verzweigte Risse mit korrodierten Körnern (Befund 8).

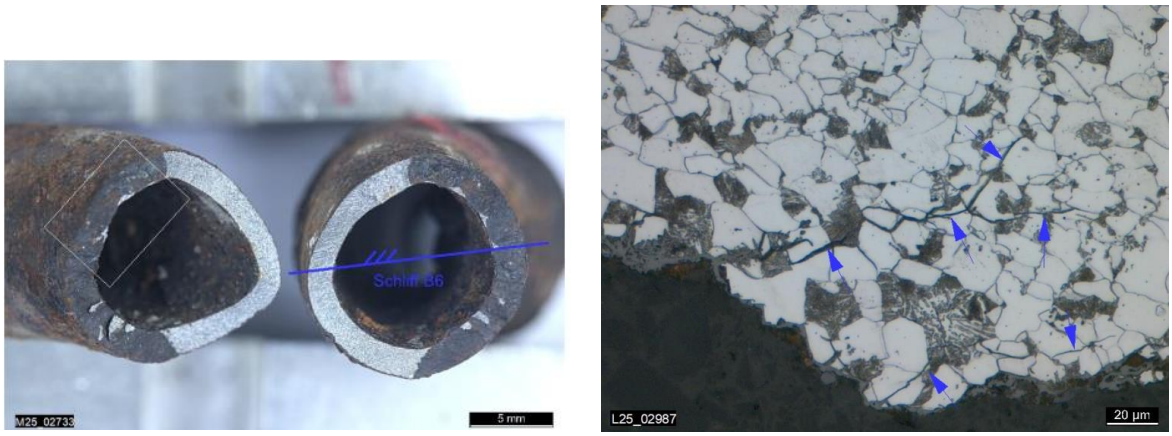


Abbildung 45: Risse mit interkristallinem Verlauf im Grundwerkstoff in einem Rohrbogen. Links die aufgebrochene Rissflanken (hellgrau – Laborgewaltbruch, braun – Rissflanke) mit eingezeichnetem Schliffort sowie, rechts, der interkristalliner Rissverlauf mit blauen Pfeilen hervorgehoben (Befund 6).

Befund 8, ein Riss in einer Schweißnaht zwischen der Rohrplatt und Rohre, wurde zusätzlich per REM untersucht. Neben Wasserrückständen und Elementen des Werkstoffs wurden Sauerstoff und Aluminium nachgewiesen. Aluminium und Sauerstoff sind vor allem im Korrosionsbelag enthalten. Es handelt sich vermutlich um oxidische Eisen- u. Aluminiumverbindungen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt.

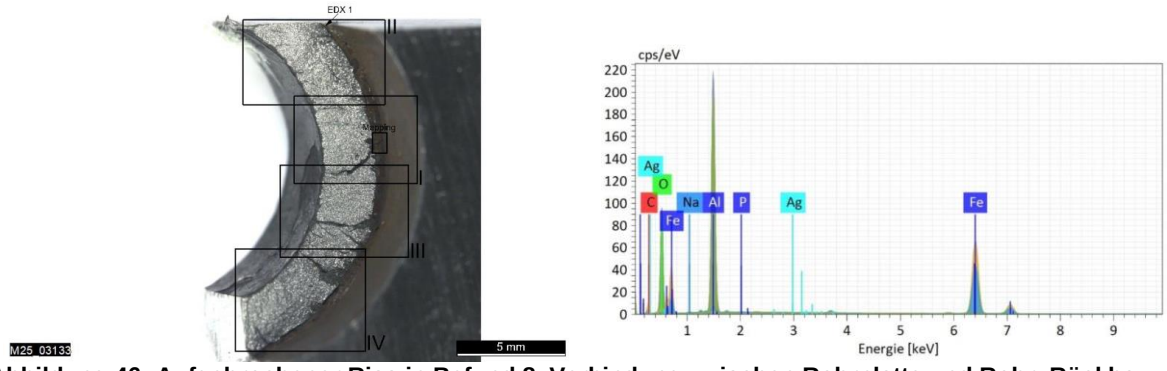


Abbildung 46: Aufgebrochener Riss in Befund 8, Verbindung zwischen Rohrplatte und Rohr, Rückbau Speicher, mit eingezeichneten REM-Analysedetails mit Analyse der Komponenten in Abschnitt III rechts dargestellt.

Für das Auftreten von Spannungsrisskorrosion sind drei Bedingungen nötig. Ein korrosives Medium, ein anfälliger Werkstoff und das lokale Vorliegen von Zugspannungen. Das Medium war die Umgebungsluft. Gegebenfalls lag nach dem Zeitpunkt der Leckage noch ein Reaktionsprodukt aus Wasser, Natriumnitrat und der Wärmetauscher - Aluminiumlegierung vor. Der verwendete Grundwerkstoff und das Schweißgut sind geläufige Werkstoffe für den vorliegenden Einsatz. Spannungen treten durch behinderte Wärmedehnungen im Betrieb in der gesamten Behälterkonstruktion auf. Berechnungen dazu liegen vor. Auffällig ist, dass die Risse im Bereich der Schweißverbindungen und im umgeformten Material der Rohrbögen vorhanden sind. Diese Bereiche sind prädestiniert für fertigungsbedingte Eigenspannungen. Eigenspannungen überlagern sich mit den thermischen Betriebsspannungen. Sie wirken jedoch auch während der Standzeiten und könnten so, in den vier Jahren Stillstand, zu einem weiteren Risswachstum geführt haben. Fertigungsbedingte Eigenspannungen können durch Spannungsarmglühen weitestgehend abgebaut werden.

Die Interaktion unter Spannung zwischen dem vorliegenden korrosiven, natriumnitrathaltigen Medium und den Grobkornzonen in den Wärmeeinflusszonen von Schweißverbindungen sollte in Versuchen, begleitet mit metallographischen Untersuchungen, detaillierter erforscht werden.

AP 9 Ableitung von Designempfehlung für zukünftige Latentwärmespeicher / Lessons learned (DLR, IE)

In diesem Arbeitspaket sind die Arbeiten zum Projekt TESIN und TESIN2 zusammengefasst, um Designempfehlungen daraus abzuleiten. Im Projekt TESIN waren drei Projektpartner und zwei assoziierte Projektpartner involviert und mit den folgenden Aufgaben bewilligt:

- DLR – Koordination, Projektpartner – wissenschaftliche Betrachtung, Auslegung, Auftraggeber Speicher
- Iqony Energies (ehem. Steag New Energies) – Projektpartner – Projektteil Heizkraftwerk, Betrieb
- Badische Stahl Engineering – Projektpartner – Projektteil Elektrostahlwerken, Engineering
- Knauf Interfer (ehem. F.W. Brökelmann) – assoziierter Projektpartner – Projektteil Heizkraftwerk, Fertigung
- Badische Stahlwerke – assoziierter Projektpartner – Projektteil Elektrostahlwerk, Betrieb

Im Projekt wurden zwei Aufgabenbereiche bearbeitet, die über gemeinsame Arbeitspakete miteinander verbunden waren. Im ersten Aufgabenbereich wurden Untersuchungen zu Integrationsmöglichkeiten von Hochtemperaturspeichern in einem Elektrostahlwerk durchgeführt. Der zweite Aufgabenbereich umfasste die Auslegung, Bau, Integration und Betrieb eines Hochtemperaturlatentwärmespeichers im Heizkraftwerk Wellesweiler. Bei den Arbeiten zum ersten Bereich konnte keine wirtschaftlich attraktive Option zur Integration eines Wärmespeichers identifiziert werden. Diese Arbeiten umfassten

Messungen, Analysen und daraus abgeleitet theoretische Analysen zu Implementierungen eines Hochtemperaturspeichers im vorhandenen Prozess und wurden plangemäß durchgeführt.

Für den zweiten Aufgabenbereich sind verschiedene wesentliche Aspekte im Projektverlauf in Abschnitt 1 erläutert und in Abschnitt 2 ist die Chronologie der Arbeiten detailliert dargestellt. Nachfolgend in Abschnitt 3 sind direkte Empfehlungen aus dem Vorhaben erläutert.

Im Projekt TESIN wurde der Bau eines Hochleistungs-Speichers für den Einsatz in einem laufenden Kraftwerk realisiert. Das Projekt beinhaltet eine Hochskalierung der Leistung im Vergleich zum im ITES (FKZ 03UM0064) Projekt gebauten „Carboneras“ Speicher um den Faktor 8,5, eine Hochskalierung der Speicherkapazität, ebenfalls im Vergleich zum „Carboneras“ Speicher um den Faktor 2, sowie die erstmalig gezielte Produktion von überhitztem Dampf in einem laufenden Prozess und nicht in einer kontrollierten Laborumgebung. Dazu waren folgende Punkte notwendig:

1. die Speichergröße und -geometrie durch Simulationen und Berechnungen zu erörtern
2. geeignete Sicherheitsfaktoren zu berücksichtigen bzgl. Leistung, Kapazität und in der Planung bzgl. Zeit und Finanzen, soweit dieses in der Antragphase und mit dieser Hochskalierung möglich war
3. einen Speicherhersteller, nicht im Projektkonsortium dabei, über eine Ausschreibungsverfahren zu finden, zum beantragten Budget
4. die Schnittstellen im Projekt zwischen dem Betreiber sowie Projektpartner Steag New Energies (inzwischen und ab jetzt in der Dokumentation Iqony) und seine Auftragnehmer (Rohrleitungsbau, Anbindung, Wärmedämmung, Salzlieferung) und DLR bzw. DLRs Auftragnehmer (für den Speicher, Seab GmbH, ab jetzt Seab) sowie dem assoziierten Projektpartner Brökelmann Aluminium (inzwischen und ab jetzt in der Dokumentation Knauf Interfer) in der Antragsphase zu definieren und im Projekt zu quantifizieren
5. die Bau- und Betriebsgenehmigungen sowie Zulassungen von benannten Stellen zu beantragen und bekommen
6. ein geeignetes System zu bauen und in Betrieb zu nehmen.

Im Projekt TESIN ist ein Schaden am Speicher aufgetreten. Das Projekt TESIN2 wurde beantragt und bewilligt, um diesen Schaden zu beheben und den Speicher zu betreiben und ausführlich zu untersuchen und analysieren.

1. Erläuterung der wesentlichen Aspekte im Projekt

Das Projekt TESIN wurde im Rahmen des 6. Energiespeicherprogramms der Bundesregierung, Förderbereich „Energieeinsparung und Energieeffizienz“ des BMWi, zwischenzeitlich BMWK und inzwischen BMWE, finanziert. Hier war es die Vorgabe, innerhalb von einem Projekt sowohl die Erforschung der notwendigen Auslegungsparameter als auch den Bau- und die Integration dieser unterzubringen. Hierfür war ab Mai 2013 eine Projektdauer von 3 Jahre vorgesehen.

Verschiedene Aspekte und Probleme (die in den folgenden Abschnitten des Dokuments im Detail beschrieben werden) haben dazu geführt, dass der Speicher bzw. das Speichersystem erst im Sommer 2020 für die Befüllung und Inbetriebnahme bereit waren. Als Hilfestellung für zukünftige Projekte, werden im Nachfolgenden diese Aspekte erläutert. Im Anschluss sind die Schritte chronologisch dargestellt und Empfehlungen für zukünftige Arbeiten abgeleitet.

1. Speichergröße und -geometrie

Am DLR wurde für die Abbildung der Dynamik eines Latentwärmespeichers ein Softwaretool in der Simulationssprache Modelica entwickelt, das bei der Analyse des Carboneras-Speichers gute Ergebnisse gezeigt hat. Im Projekt TESIN wurde das Modell für die hier eingesetzten Längsrippen angepasst. Dieses angepasste Modell wurde auf Plausibilität geprüft, eine Validierung war jedoch aufgrund fehlender experimenteller Daten nicht möglich. Die Komponentensimulation wurde mit einer Detailsimulation der Rippe in Ansys Fluent gekoppelt. Es wurden im Projekt TESIN nur wenige experimentelle

Betriebsergebnisse produziert. Diese zeigen jedoch gute Übereinstimmungen mit den entwickelten Modellen.

2. Sicherheitsfaktoren, Puffer

In diesem Projekt wurde eine Speichertechnologie über die bisherigen Grenzen weiterentwickelt. Leistung und Kapazität wurden signifikant gesteigert, es wurde überhitzter Dampf erzeugt, erstmals war die Integration in einem laufenden Industrieprozess vorgesehen. Da eine Validierung des eingesetzten Auslegungstools nicht möglich war, wurde das System überdimensioniert, um die Erfüllung der Systemanforderungen zu gewährleisten. Die Ergebnisse des Projekts zeigen, dass die Modelle zuverlässig sind und der Puffer in diesem Sinne nicht unbedingt notwendig war.

3. Ausschreibungsverfahren für Speicherherstellung

Es gab in 2012 und 2013 wenig Marktimpetus für Hersteller, so dass kein Hersteller im Projektkonsortium war. Im Projekt wurde erkannt, dass die Komponente „Speicher“ ausgeschrieben werden musste, was die Zeitpuffer in der Planung direkt aufbrauchte. Es ging nur ein regelkonformes Angebot ein, so dass die Möglichkeiten zur Klärung und Verhandlung eingeschränkt waren. Die Firma, die den Speicher baute – Seab mit Sitz in Kleinostheim, Bayern – hat klar kommuniziert, das Engineering in-Haus zu machen und den Bau an eine 100%ige Tochter, Seab Umwelttechnik GmbH (ab jetzt nur Seab Umwelttechnik) mit Sitz in Laucha, Thüringen, zu vergeben. Seab produziert nur Edelstahlprodukte, und konnte sein Werk nicht mit Karbonstahl verunreinigen.

Die Bewerbungsunterlagen bzw. die abgelieferten Zeichnungen waren nicht sehr detailliert, und die Personen, die zum Klärungsgespräch gekommen sind, waren nicht diejenigen, die die Auslegung durchgeführt haben. Daher war es nicht feststellbar, ob die Angaben in der Ausschreibung auch zur Gänze in die Planung für das Angebot eingeflossen sind. Es hat sich im Verlauf herauskristallisiert, dass einige Aspekte in den Ausschreibungsunterlagen übersehen worden sind.

Der Hauptansprechpartner bei Seab für dieses Projekt hat die Firma während der Detailauslegungsphase verlassen, und wurde ab dann vom Geschäftsführer vertreten. Es waren mehrere Iterationen im Design nötig, bis das Design den Bedingungen für den Einsatz entsprach. Spannungsanalysen wurden für frühe Iterationen der Auslegung durchgeführt, aber nicht für die Endauslegung.

Die Kommunikation zwischen – und unterschiedlichen Bedürfnisse von – Seab und Seab Umwelttechnik erschwerten die Arbeiten. Nachdem der Speicher zu circa 80 % gebaut war, hat Seab Umwelttechnik Insolvenz angemeldet und Seab musste den Speicher aus der Insolvenzmasse lösen, transportfertig machen und zu Seab im halb-gebauten Zustand transportieren, was wiederum viel Zeit und Energie in Anspruch genommen hat.

Es waren im Projekt keine Ausweichmöglichkeiten vorhanden, und das DLR verfügte über kein Druckmittel gegenüber dem Auftragnehmer. Die Mitarbeit während der behördlich notwendigen Zulassung des Speichersystems war sehr eingeschränkt, und die Zusammenarbeit in der Endphase deutlich weniger als befriedigend. Nach der Errichtung des Speichers im September 2018 hat es über anderthalb Jahre gedauert, bis das System angeschlossen und gedämmt war, und die Fragen der Zulassungsstellen geklärt waren. In dieser Zeit wurde die Geschäftsführung von Seab geändert, so dass es bei der Herstellerfirma keine Ansprechpartner mehr mit Kenntnissen über das Projekt und insbesondere den Speicher gab.

4. Schnittstellen

Im Projektantrag wurden Schnittstellen aus Finanzierungsgründen gesetzt, die für die Finanzierung, jedoch nicht unbedingt für den Projektablauf geeignet waren. Der Speicherbehälter (also die Stahlkomponenten inklusive Aluminium Berippung) war im Verantwortungsbereich des DLRs. Das Fundament, die Dämmung der Anlage, das Speichermedium sowie die Auslegung und Bau des Anschlusssystems waren im Verantwortungsbereich des Projektpartners Iqony. Die berippten Rohre wurden von dem zum DLR assoziierten Projektpartner Knauf Interfer geliefert. Diese Schnittstellen führten zu Klärungsbedarf.

Klärungen zu Geometrie, Lasten, Materialien, Zeiten und Verfahrenstechnik mussten über die Schnittstellen erfolgen, was Zeit und Energie gekostet hat. Zum Beispiel war die Aufhängung der Wärmedämmung am Speicher eine ungeklärte Schnittstelle, die zwischen den Auftragnehmern Seab und dem Auftragnehmer von Iqony geklärt werden musste, und viele Iterationen benötigte. Eine weitere kritische Schnittstelle war die Übertragung der Lasten und Befestigung des Speichers mit dem Fundament, inklusive Wärmedämmung. Die Bestimmung dieser Befestigung seitens Speicherhüllenhersteller und Klärung der Anbringung im Fundament mit dem Projektpartner Iqony und dem Auftragnehmer für das Fundament hat auch viel Kommunikation und Zeit benötigt.

Das Fundament und die sonstigen baulichen Anpassungen müssen beim Betreiber bleiben, allein schon wegen der Genehmigungsbeantragung. Die Schnittstellen zum System – verfahrenstechnisch sowie Lasten – bleibt ebenfalls eine kritische Schnittstelle. Letztendlich waren diese Schnittstellen projekttechnisch notwendig, und wären mit einem motivierteren Hersteller (zumindest am Ende der Bauzeit) einfacher zu klären gewesen.

Bei den berippten Rohren war problematisch, dass die genaue Behandlung und Spezifizierung der Stahlrohre, inklusive Genauigkeit der Endlängen, seitens Hersteller (Auftragnehmer vom DLR) kommen musste, diese aber dann vom Aluminiumexperten (assoziierter Partner) bestellt worden sind. Hier hat es zu Fehlbestellungen und -behandlungen der Rohre geführt, womit es zwangsweise zu Neubestellungen von ca. 900 Rohren á 6 m Länge kam. Damit gingen ca. 6 Monate im Projekt „verloren“. Diese verlorene Zeit führte weiter zu Planungsunzulänglichkeiten seitens Hersteller und Betreiber, da es unklar blieb, wie es weitergehen könnte.

Eine weitere Schnittstelle, die anfangs im Projekt nicht sichtbar war, waren die Zulassungsstellen. Der Hersteller hat eine Zulassungsstelle (TÜV Hessen), mit der er bevorzugt arbeitet. Der Betreiber des Kraftwerks hat eine Zulassungsstelle, die für den Kraftwerksbetrieb zuständig ist (TÜV Süd). Nach der Errichtung des Speichers gab es Fragestellungen der Betreiber-Zulassungsstelle an die Hersteller-Zulassungsstelle, ohne dass eine direkte Kommunikation zwischen diesen stattfand. Diese Klärungen haben dem Projekt ca. 6 Monate Zeit gekostet.

5. Bau- und Betriebsgenehmigungen sowie Zulassungen von benannten Stellen

Dieses Thema wurde zum Teil im Bereich „Schnittstellen“ behandelt. Da der Speicher ein Druckgerät ist und in einem laufenden Kraftwerk integriert wird, sind Genehmigungen und Zulassungen von verschiedenen Stellen notwendig. Im Projekt waren Genehmigungsverfahren für Bau und Betrieb der Anlage über Iqony (Landesamt für Umwelt und Arbeitsschutz in Saarland, Landesbauordnung), eine Bau- sowie Betriebserlaubnis vom Besitzer des Grundstücks, auf dem das Kraftwerk steht (Treofan Germany GmbH & Co. KG, auch der Dampfkunde mit den größten, aber auch kritischsten Ansprüchen), sowie Freigaben von der Zulassungsstelle für die Inbetriebnahme des Systems (TÜV Süd) und der Zulassungsstelle für die CE-Kennzeichnung des Druckgeräts seitens Seab (TÜV Hessen) notwendig.

Die Wartezeiten für diese Genehmigungen und Zulassungen sind nicht kalkulierbar und waren im Projektplan nicht vorgesehen. Verständlicherweise sind diese Stellen nicht Teil des Projekts. Große Latentwärmespeicher sind weiterhin unbekannte Geräte für Zulassungsstellen und Genehmigungsbehörden, so dass erhöhter Klärungsaufwand notwendig ist.

6. Bau und Inbetriebnahme

Ein wichtiger Schritt in diesem Projekt ist der Bau- und der Betrieb der Anlage. Der Bau des Speichers hat deutlich länger gedauert als vom Hersteller prognostiziert – statt 12 Wochen waren es insgesamt circa 50 Wochen. Das hatte mit der falschen Rohrlieferung, falscher Ablängung der gelieferten Rohre, sowie schlechtes „Klima“ zwischen Seab und der Tochterfirma Seab Umwelttechnik und dann der Insolvenz der Tochterfirma zu tun, aber auch schlicht wegen der Planung seitens des Herstellers.

Der Speicher wurde im Sommer und Herbst 2020 mit Speichermaterial – beschafft von Iqony – seitens DLR befüllt. Diese Befüllung erfolgte während der Hochzeiten der Corona Pandemie, was zu Reisebeschränkungen führte. Damit wurde diese Phase natürlich erschwert, aber es war möglich.

Dadurch, dass die Arbeiten im Freien stattfanden, dürften die DLR-Mitarbeiter diese unter Auflagen durchführen.

Im November 2020, nach der 3. Befüllung, wurde eine Leckage am Speicher erkannt und die Anlage heruntergefahren. Nach Abkühlung der Anlage konnte diese im Januar 2021 inspiziert werden, und es wurde klar, dass der untere Sammler falsch ausgelegt war. Die Abwägung und dann neue Beantragung vom Folgeprojekt für den Umbau haben ca. 1 Jahr gedauert. In dieser Zeit drang durch ein verbogenes Blech am Deckel des Speichers Regenwasser in nicht vernachlässigbarer Menge in den Speicher ein. Damit wurde eine chemische Reaktion in Gang gesetzt, welche der Fachgruppe am DLR bis dahin nicht bekannt war (Eisen II, Eisen III, Nitratsalz, Aluminium → Ammoniak, siehe hierzu die Berichte zu Arbeitspaketen 7 und 8), und ein Zersetzungsprozess des Salzes und des Aluminiums erfolgte. Dieses wurde erkannt, als die Speicherumbaufirma Maasch & Kirsch im September 2022 anfing, den Sammler umzubauen. Die Arbeiten wurden aufgrund des Ammoniaks gestoppt und es wurde ab dann versucht, den Speicher von der Salzfracht zu entleeren, um eine mögliche Rettung des Speichers zu ermöglichen. Dadurch, dass es sowohl zum chemischen Prozess im Speicher als auch zur Entleerung eines solchen Geräts wenig Wissen gab und es wenige Firmen gibt, die hierfür in Frage kommen, dauerten diese Arbeiten bis September 2023, um mit der Entleerung anzufangen und bis Januar 2025, bis der Speicher letztendlich komplett abgebaut und vom Kraftwerksbetrieb entkoppelt war.

2. Chronologie des Projekts

Das Projekt TESIN wurde März 2012 beantragt, und bewilligt vom Mai 2013 bis April 2016. TESIN wurde kostenneutral verlängert bis Juli 2017, dann aufgestockt und verlängert bis Januar 2018, erneut kostenneutralverlängert bis Januar 2020 und dann Juli 2021. TESIN2 wurde beantragt im September 2021 und bewilligt mit einem Zeitraum von Januar 2022 bis Dezember 2024, und kostenneutral verlängert bis Juni 2025. Diese Förderpunkte sind in Abbildung 47 dargestellt.

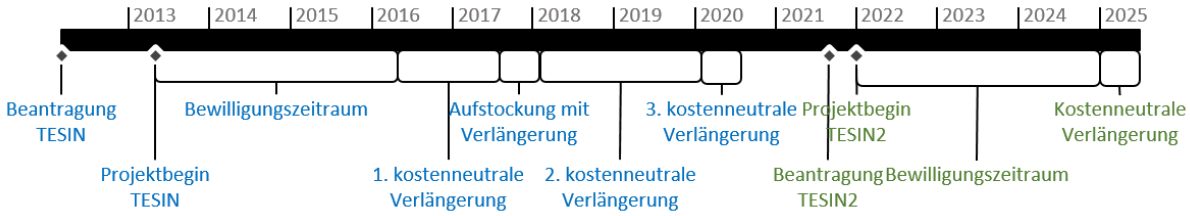


Abbildung 47: Zeitstrahl für die organisatorischen Punkten in den Projekten TESIN und TESIN2.

Mit dem Beginn des Projekts im Mai 2013 wurden parallel zu den Auslegungsarbeiten auch rechtliche Arbeiten angefangen, so dass ein Gestattungsvertrag zwischen DLR und Iqony vereinbart wurde. Dieser war notwendig, da ein Speicher vom DLR im Kraftwerk von Iqony integriert wurde. Zusätzlich zum Gestattungsvertrag war es sinnvoll und notwendig, ein Lastenheft zwischen Iqony und DLR abzustimmen. Hiermit ist eine quantitative Beurteilung des Speichers nach der Inbetriebnahme feststellbar, sowie quantitative Auslegungsziele wurden vereinbart.

1. Speicher

Die Auslegungsarbeiten begannen sofort nach Projektbeginn mit Simulationen und Kalkulationen seitens DLR, und waren im Juni 2014 abgeschlossen, so dass ein Hersteller für den Speicherbehälter gesucht werden konnte. Das nationale Ausschreibungsverfahren (vom Juni bis September 2014) hat, wie oben beschrieben, nur einen Anbieter ergeben. Mit diesem Anbieter konnte gleich mit der Detailauslegung des Speichers losgelegt werden, so dass ein detailliertes Design bis September 2015 fertig war. Bereits im Juni 2015 konnten die Rohrangaben weitergegeben werden, so dass diese bestellt werden konnten.

In dieser Phase waren einige Iterationen notwendig, um die verschiedenen Anforderungen des Speichers zu erfüllen, so dass es nach der 1. Version der Zeichnung, die zum TÜV ging, noch sieben weitere nennbare Anpassungen samt ausgelieferter Zeichnungen erfolgten, bevor die letztendlich verwendete

Zeichnung entstand. Hier gab es zusätzlich Unstimmigkeiten zwischen Seab und Seab Umwelttechnik über die tatsächliche Fertigbarkeit und Schweißbarkeit von verschiedenen Auslegungen, was alles zu Mehraufwand in der Auslegung geführt hat, und auch später im finanziellen, sowie in der Herstellungszeit des Speichers eine Rolle gespielt haben. Der Hauptansprechpartner bei Seab verließ die Firma Dezember 2015. Hiernach war der Geschäftsführer der einzige Ansprechpartner bei Seab.

Als die Bauzeit des Speichers anfing, konnte DLR mit Seab Umwelttechnik in Laucha mehr Kontakt haben, um Details und den Ablauf klären zu können. Diese waren aber Unterauftragnehmer vom Auftragnehmer, was zu Unklarheiten über Zuständigkeiten geführt hat.

Die Chronologie für die Auslegung und Bau des Speichers ist folgend in Abbildung 48 graphisch dargestellt. Der Speicher wurde erbaut aus Rohren, bestimmt vom Druckgerätehersteller Seab und von der Firma Knauf Interfer bestellt und mit Rippen von Knauf Interfer produziert und bestückt. Diese berippten Rohre wurden dann an Seab Umwelttechnik geliefert, dass dieser den Speicherbehälter zusammenschweißen konnte.

Eine erfolgreiche Probepressung der Rippen wurde im Dezember 2014 in Ense, Deutschland durchgeführt, womit die Machbarkeit gezeigt wurde. Die notwendigen Rippen (über 10 km) für den Speicher wurden in 3 Batches am 03.06., 10.06. und 17.06.2015 gepresst. Diese wurden für die Montage an den Rohren anschließend nach Opole, Polen transportiert.

Die Rippenrohre wurden bestimmt durch den Druckgerätehersteller Seab, aber bestellt durch den assoziierten Projektpartner Knauf Interfer. Im September 2015 wurden Rohre in Opole, Polen geliefert. Hier ist ein Tochterwerk der Firma Knauf Interfer, der die Rippen montieren kann. Die 900 Rohre waren mit einer Schutzschicht beschmiert, womit die Rippen nicht montiert werden konnten. Diese Rohre wurden in einem ungeeigneten Tauchbad gereinigt, womit die Rohre nicht mehr verwendet werden konnten. Die korrekten Rohre wurden am 25.01.2016 in Opole, Polen angeliefert.

Nach der Anlieferung der korrekten Rohre hat Knauf Interfer sich sehr bemüht, die Rohre schnell mit Rippen zu bestücken und hat diese in zwei Fuhren von Opole, Polen nach Laucha, Deutschland über 520 km gebracht. Dort wurden einige Rohre von DLR aus mit Thermoelementen versehen, und gleichzeitig konnte Seab Umwelttechnik mit dem Bau des Speichers anfangen.

Die Umplanungen und Verwerfungen der Pläne durch die Rohrbestellungen waren für die Arbeitspläne und Auslastungen der Halle sowie die Mitarbeiter von Seab Umwelttechnik sehr schwierig zu verkraften.

Bis zu diesem Zeitpunkt war die Aussage vom Auftragnehmer, dass die Bauzeit des Speichers 12-16 Wochen dauern würde. Mit Abschluss der Detailauslegung gingen die Pläne an den Unterauftragnehmer, der auf Nachfrage bestimmte, dass die Bauzeit circa doppelt so lange mit 27 Wochen dauern würde. Dieses wurde begründet durch die schwierige Personalplanung mit Fachkräften wie Schweißer und die Verschiebungen durch die Rohrlieferungen, sowie durch die vielen Schweißnähte und komplizierteren Sammlerausführungen, welche notwendig waren, um die in den Ausschreibungsunterlagen kommunizierten Bedingungen zu erfüllen.

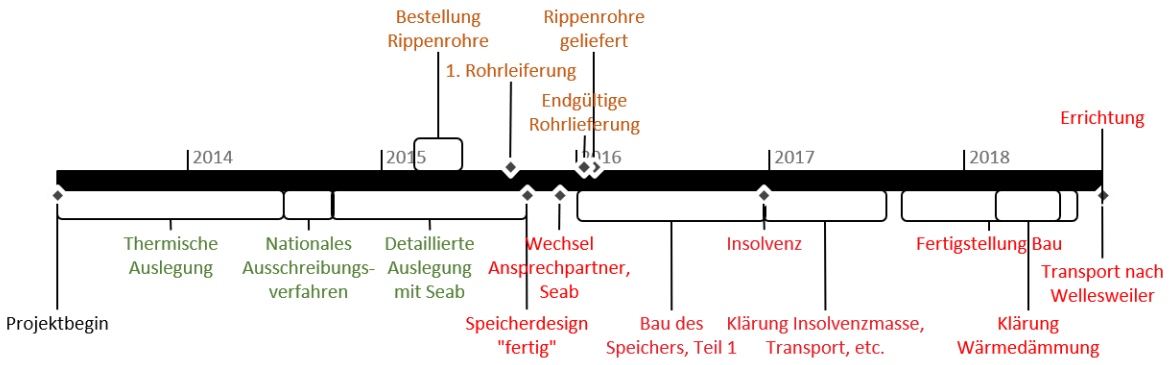


Abbildung 48: Zeitstrahl für die Auslegung und Bau vom Speicher.

Seab Umwelttechnik hat im Januar 2016 mit dem Bau des Speichers angefangen. Erst wurden Mantel und Rohrplatte vorbereitet, da die berippten Rohre noch nicht vorhanden waren. Nach der Lieferung der Rohre in Laucha im Februar 2016, konnte der Bau des Speichers fortgesetzt werden. Dieser wurde auch vom Konsortium im März 2016 besichtigt. Die Bauzeit war zu diesem Zeitpunkt anvisiert bis Ende Juli 2016. Der Bau des Speichers war aufwendiger als gedacht und erforderte erfahrene Schweißer. Erfahrene Schweißer sind schon länger unter der Rubrik „Fachkräftemangel“ einzustufen. Somit war der Speicher ca. 80 % fertig Ende 2016.

Die Firma Seab Umwelttechnik hat Ende 2016 Insolvenz angemeldet, und der Speicher gehörte zur Insolvenzmasse. Im Mai 2017 konnte der Speicher rechnerisch an die Firma Seab übertragen werden. Der Speicher war zu diesem Zeitpunkt weiterhin ca. 80 % gebaut und nicht transportfähig. Eine zusätzliche Transportsicherung musste entworfen und im Speicher in Laucha integriert werden, so dass dieser auf eine andere Seite als für den späteren Transport geplanten Seite über 330 km transportiert werden konnte. Der Speicher wurde im August 2017 nach Kleinostheim transportiert und in ein nahe liegendes Werk gebracht und dort fertig geschweißt. Eine Prüfung vom TÜV Hessen hat ergeben, dass viele Schweißnähte überarbeitet werden müssten, so dass die restliche Fertigstellung des Speichers lange dauerte.

Im März 2018 wurde die Klärung zur Aufhängung der Wärmedämmung am Speicher, eine Schnittstelle im Projekt zwischen DLR und Iqony, durchgeführt von den jeweiligen Auftragnehmern, angefangen. Diese Klärung hat aus verschiedenen Gründen – Kommunikationswege, Ausschreibungsdauer, etc. – bis Juni gedauert. Da die Aufhängung mit Schweißen am Speicher verbunden war, konnte der Speicher ohne dieses nicht vom TÜV abgenommen werden. Der Speicher wurde damit im August 2018 fertiggestellt und vom TÜV abgenommen. Eine Druckprüfung des Speichers mit Luft erfolgte in Kleinostheim.

Während der Bauzeit vom Speicher war dieser nicht immer in einer Halle gelagert, sondern auch im Freien. Damit wurde der Speicher im Inneren sowie außen Regen und anderen Witterungsbedingungen ausgesetzt.

Nach der Druckprüfung wurde der Speicher von Kleinostheim nach Wellesweiler über 200 km im September 2018 transportiert und auf dem bereits 2016 fertiggestellten Fundament errichtet. Die Dokumentation des Speichers, notwendig für die Freigabe des TÜV, wurde am 21.12.2018 geliefert.

2. Einbindung im Kraftwerk

Parallel zum Bau des Speichers wurde die Anlage in Wellesweiler um die Speicheranlage erweitert. Die Baugenehmigung wurde am 18. Dezember 2014 erteilt. Entsprechend dem Projektfortschritt wurde im März 2016 mit dem Bau des Fundaments, der Auffangwanne und der baulichen Aufständerung (Stützen) für den Speicher begonnen, was im April 2016 abgeschlossen war. Parallel hierzu wurden die Rohrleitungsarbeiten für die Anbindung des Speichersystems im Inneren des Heizkraftwerks durchgeführt – dazu gehörten auch die verschiedenen Absperr- und Regelarmaturen, Messstellen und Sicherheitseinrichtungen. Somit war Ende April 2016 verfahrenstechnisch alles vorbereitet, dass, sobald der Wärmespeicher vor Ort ist, nur noch die letzten im Freien zu verlegenden Anschlüssen an das Gesamtsystem durchzuführen sind. Dementsprechend wurde der Rohrleitungsbau außerhalb des Gebäudes, soweit möglich, fertiggestellt. Mit der für die Isolierung des Wärmespeichers angefragten Firma wurden Konzepte zur Umsetzung der Aufgabe diskutiert, die daraufhin ein Angebot zur Isolation des Speichers erstellte. Weiterhin wurde im Herbst 2018 die Statik des Gebäudes geprüft, da für die Wärmespeicheranlage mehrere Schalldämpfer vorgesehen waren. Diese waren aufgrund einer Auflage der Genehmigungsbehörde notwendig und wurden Ende 2019 auf dem Dach des Kraftwerks installiert. Daneben sollte eine weitere Bühne innerhalb des Gebäudes angebracht werden (gebaut Mai 2019), um die Zugänglichkeit aller Armaturen und die für die Wärmespeicheranlage installierten Rohrleitungssysteme zu ermöglichen. Der Antrag auf Erlaubnis nach BetrSichV wurde gemeinsam mit dem TÜV-Süd erarbeitet und bei dem Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz (LUA) Saarland im Oktober 2016 eingereicht und im Januar 2017 positiv beschieden.

Durch Verzögerungen in der Herstellung des Speichers, an die sich sodann die Insolvenz der Firma Seab Umwelttechnik anschloss, mussten die weiteren Arbeiten länger aufgeschoben werden, als mit der Rohrleitungsfirma vereinbart. Iqony hat noch eine gewisse Zeit für die vorgehaltene Baustelleneinrichtung gezahlt, bis absehbar war, dass sich die Anlieferung des Speichers auf unbestimmte Zeit verzögern wird. Erst Anfang 2018 war absehbar, ob und wann der Speicher an den Standort des Heizkraftwerks Wellesweiler angeliefert werden konnte. Dementsprechend fanden zu diesem Zeitpunkt Abstimmungsgespräche der Firma Lindner, Auftragnehmer von Iqony, zur Montage der Isolierung (Fertigung und Schweißung der Unterkonstruktion) mit Seab statt. Erste Gespräche zwischen Lindner und Iqony fanden bereits August 2016 statt. Außerdem musste noch ein entfernbares Geländer auf dem Speicher vorgesehen werden (Juli 2018), damit der Speicher von Personen befüllt werden konnte.

Im November 2018 wurden sodann Kernbohrungen an der Außenwandung des Abhitzekesselhauses angefertigt, um die „Innenverrohrung“ nach außen zum mittlerweile angelieferten und aufgestellten Speicher zu führen. Bis Jahresende waren alle Rohrleitungsanbindungen fertig gestellt. Im Januar 2019 wurde die Isolierung angebracht und die leittechnische Anbindung des Speichersystems im Wesentlichen durchgeführt. Da prüffähige Unterlagen von Seab, die der TÜV benötigte – zur Beurteilung der durch die korrosive Füllung des Speichers und der somit notwendigen Zuschläge in der Dimensionierung – erst 15.10.2019 geliefert wurden, konnten erst dann mit der Abnahme durch den TÜV Prüffristen und Prüfmaßnahmen festgelegt werden. Vom TÜV wurde die Betriebserlaubnis im Juni 2020 erteilt.

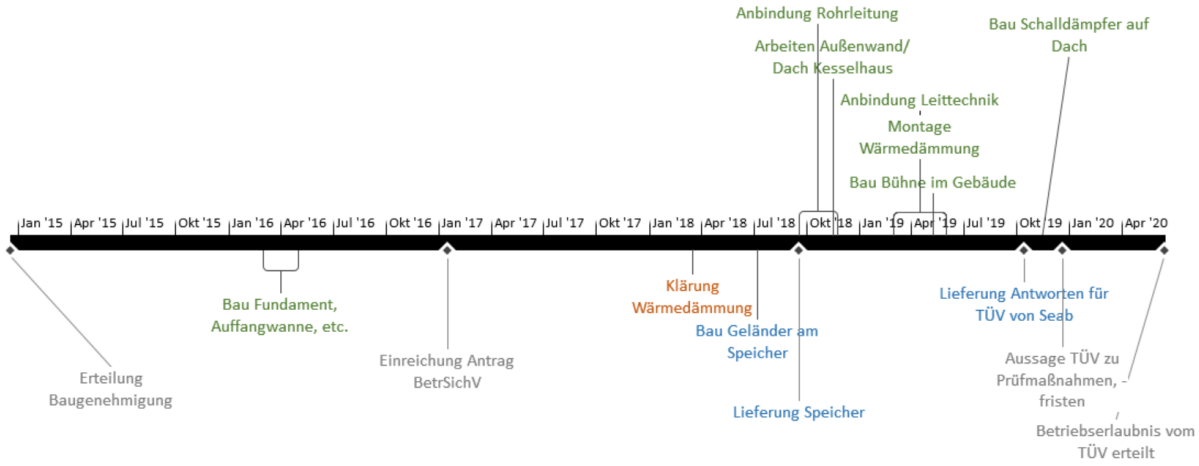


Abbildung 49: Zeitstrahl für die Integration im Kraftwerk, von 2015 bis 2020.

3. Kalte und heiße Inbetriebnahme

Nach der Freigabe vom TÜV-Süd konnten die kalten und heißen Inbetriebnahmen erfolgen, ab Juni 2020. Diese Arbeiten haben hauptsächlich im Freien stattgefunden, so dass diese trotz der herrschenden Corona Pandemie stattfinden konnten. Allerdings musste deutlich mehr Planung und Absprache erfolgen, als ohnehin für diese Arbeiten notwendig war. Zuerst wurden, soweit möglich ohne Wasser oder Dampf im Speichersystem zu haben, alle Aggregate im System von der Leitwarte aus gesteuert. Die Daten vom Speicher wurden über einen FTP-Server dem DLR täglich bereitgestellt.

Um die entsprechende Reinheit des auszuspeichernden Dampfes zum Schutz der Kundenanlagen zu gewährleisten, musste das Speichersystem in beide Richtungen ausgeblasen werden. Auch hierzu war die Freigabe des TÜV als Grundlage für die Genehmigungsbehörde, sowie Ordnungsamt, Feuerwehr und Polizei erforderlich. Denn zu diesem Zwecke waren temporäre Umbauten notwendig unter anderem die Umgehung des Sicherheitsventils. Auch war mit erheblicher Lärmbelästigung zu rechnen. Die notwendigen Arbeiten wurden im Frühjahr 2020 durchgeführt. Das Ausblasen fand in mehreren Durchgängen Anfang Juli 2020 erfolgreich statt; die Erfolgskontrolle erfolgte hier über Einschläge an eingehängten Spiegeln in der Reinigungsleitung. Das erfolgte im Beisein vom DLR am 10.07.2020.

Danach wurden die hierfür erforderlichen Umbauten rückgängig gemacht. Der TÜV hat sodann die Inbetriebnahme freigegeben.

Anschließend konnte der Speicher mit Salz befüllt werden. Die erste Charge Speichermedium wurde am 27.07.2020 geliefert und die erste Befüllung wurde durchgeführt. Dieser Vorgang dauerte bis zum 29.07.2020. Wegen eines Schadens an der Gasturbine wurde das erste Aufheizen vom 12. auf den 17.08.2020 verschoben.

Der Speicher musste nach der aktiven Kühlung noch passiv abkühlen, bis eine Arbeitstemperatur von 60 °C erreicht wurde. Diese konnte dann, mit der zweiten Lieferung von Speichermedium und entsprechender Organisation der Arbeitsgeräte, am 25.09.2020 erfolgen. Anschließend wurde der Speicher erneut am 28.09.2020 aufgeheizt und am 01.10.2020 aktiv gekühlt. Anschließend erfolgte eine passive Kühlungsphase.

Da die dritte Beladung keine technischen Arbeitsschritte beinhaltete und die Bewegungseinschränkungen wegen der Corona Pandemie im Herbst 2020 wesentlich waren, wurde eine Firma beauftragt, die dritte Befüllung durchzuführen. Das wurde durch ARB am 18.11.2020 durchgeführt.

Am 26.11. wurde die dritte Aufheizphase eingeleitet. Am 29.11.2020 wurde Wasser unterhalb vom Speicher gesehen, und das aktive Kühlen wurde eingeleitet.

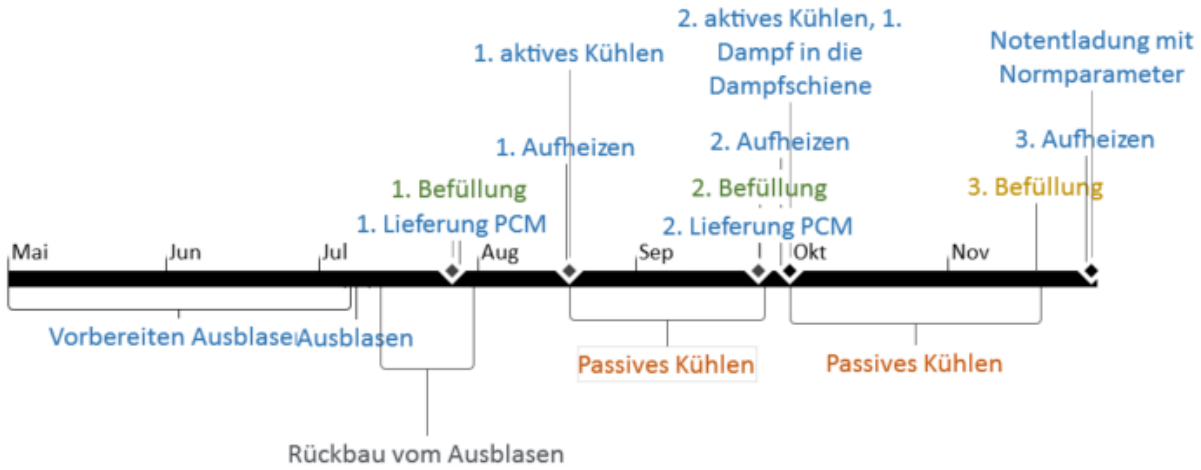


Abbildung 50: Zeitstrahl für die Inbetriebnahme vom Speichersystem in 2020.

4. Arbeiten nach der Notentladung

Nach einer passiven Abkühlung konnte von Iqony aus die Wärmedämmung am Speicher im Dezember 2020 entfernt werden. DLR hat mit Iqony den unteren Bereich vom Speicher am 05.01.2021 besichtigen können. Wie bei der Befüllung des Speichers waren diese Arbeiten trotz herrschender Corona Pandemie mit erhöhtem Aufwand und unter Auflagen möglich, weil der Speicher im Freien stand. Hier wurde klar, dass es mehrere Risse im Speicherboden an den Rohrdurchführungen gab. Diese Risse waren an den äußeren vier Rohrreihen von den Quersammler vom Speicher angeordnet, so dass es die Vermutung gab, dass diese Spannungsrisse aufgrund von thermomechanischen Spannungen wegen Temperaturwechsel waren. Daher wurde gleichzeitig mit dem Projektträger geklärt, dass das Projekt TESIN2 beantragt werden sollte, sowie eine Firma beauftragt, diese Spannungen mittels Finite-Elemente-Methode (FEM) zu simulieren.

Währenddessen wurden die Daten von den Entladungen während der Inbetriebnahme analysiert. Hierbei ist aufgefallen, dass ein systematischer Fehler bei den angezeigten Temperaturen gemessen wurde, da die ausgewerteten Schmelztemperaturen alle circa 25 K zu hoch waren. Durch einige Analysen wurde erkannt, dass die Messumwandler im Schaltschrank des Speichers die Ursache hierfür waren. Diese Elemente hatten keine galvanische Trennung. Das führt bei den sehr empfindlichen Spannungsmessungen in Thermoelementen zu Fehlern. Bisher hatte DLR immer selber die Schaltschränke aufgebaut und Messumwandler verwendet, die ausschließlich für Thermoelemente sind und entsprechend einer galvanischen Trennung haben.

Die Ausarbeitung und folgende Bewilligung vom Antrag haben vom August bis Dezember 2021 gedauert, mit Einreichung im September (siehe Abbildung 47). Anschließend konnten die Arbeiten am Projekt weitergeführt werden.

Die FEM-Arbeiten wurden in Absprache mit dem Projektträger bereits vor Beginn des Anschlussprojekts TESIN2 begonnen. Die Firma TÜV-Süd und deren Kontakt, die Firma Fem-TECH, wurden im März 2021 hierzu beauftragt. Die Ergebnisse der Simulationen über den ursprünglichen Bau wurden im Juli 2021 diskutiert und geliefert, und zeigten, dass die langen Quersammler eine zu hohe thermische Kontraktion erfuhren, so dass die Verbindung zur Rohrplatte diese Bewegung nicht schadensfrei mitgehen konnte. Verschiedene Umbaumethoden wurden bis Juli 2022 im Projekt TESIN2 erarbeitet, und ein Lösungsvorschlag mit Kompensatoren in den Rohrreihen führte zu deutlich geringeren Spannungen mit gleichzeitig wenig Verlust an durchflossenen Rohren, was zu Kapazitätsverlust im Speicher führt.

Bei weiteren Besichtigungen vom Speicher im Mai 2022 wurden Risse in den Seitenwände vom Speicher durch durchdrückendes Salz erkannt. Weitere Risse wurden dann im August 2022 mit Anfang der Reparaturen gesehen. Diese Risse sind inzwischen erkannt worden als Zeichen des Aufquellens vom Salz und der stattfindenden chemischen Reaktion. Gleichzeitig wurde mit diesen Rissen klar, dass der gesamte Behälter inzwischen geschwächt war.

Mit dem Anfang vom Projekt TESIN2 konnten die Umbauarbeiten am Speicher im April 2022 ausgeschrieben werden. An dem nationalen Ausschreibungsverfahren hat aus Kapazitätsgründen nur eine Firma teilgenommen, die auch dann den Zuschlag im Juli 2022 bekam – Maasch & Kirsch. Maasch & Kirsch hat nach Erhalt des Zuschlags verschiedene Planungsarbeiten durchgeführt und verschiedene Materialien und Bauteile auch bestellt.

Am 11.08.2022 wurden die Arbeiten am Speicher mit einem Kickoff vor Ort begonnen. Ende September wurde nach der Baustelleneinrichtung und anderen Absprachen der Speicher aufgeschnitten, um eine Schweißprobe herzustellen. Hierbei trat eine ätzende nach Ammoniak riechende Flüssigkeit aus und die Arbeiten wurden erstmal eingestellt. Zunächst wurde DLR-seitig versucht im Labor zu klären, welche chemische Reaktionen im Speicher erfolgten. Zum einen wurden Proben vom Speicher untersucht, und zum anderen wurden mit ähnlichen oder gleichen Materialien Vorgänge im Labor nachsimuliert. Diese Arbeiten wurden Oktober 2022 angefangen.

Um eine wirkungsvolle Reparatur des Speichers zu ermöglichen und im Vorfeld den Stand der Korrosion im Speicher festzustellen, wurde entschieden, das im Speicher befindliche Salz zu entfernen. Hiernach wäre eine Betrachtung des Druckkörpers möglich, sowie eine Reparatur der Speichermaterial-Einhausung – sowohl der Rohrdurchführungen durch den Rohrboden als auch der Wandschweißnähte – mit Endoskopen gut machbar gewesen. Angebote für die Entleerung des Speichers vom Speichermaterial sowie der alkalischen Lösung wurden bereits im November 2022 angefragt. Wegen hoher Auslastungsgrade der angefragten Firmen wurden diese Arbeiten dann erst im Oktober 2023 angefangen, nach einem ersten Versuch im September 2023, der aber kurzfristig abgesagt worden war.

Die Entleerungsarbeiten wurden von Iqony beauftragt. Die Firma MineralPlus als einziger Anbieter war für diese Arbeiten zuständig. Diese wurden durch die Firma Lenatec durchgeführt.

Um den Speicherinhalt zu entleeren, wurden zunächst 5 Fahrten durchgeführt, in dem ein Pumpwagen mittels Spezialflansch am Speicher angeschlossen wurde. Wasser bei Raumtemperatur wurde von unten in den Speicher eingespült und dann wieder abgesaugt. Zusätzlich wurde Wasser mit einem Feuerwehrschlauch von oben in den Speicher geleitet, um gezielt die Salzmasse von oben nach unten zu spülen. Durch die starke alkalische Lösung führte die Wasserzufuhr im Speicherraum zu einer Wärmeentwicklung und die Masse im Speicher fing kurz nach Wasserzufuhr an zu kochen. Da der Tankwagen nicht für erhöhte Temperaturen ausgelegt war, führte dieser Vorgang zu Verzögerungen.

Bei der Spülung wurde erkannt, dass zumindest im oberen Bereich des Speichers die chemischen Reaktionen zu einer Auflösung der Aluminium-Rippen geführt hat. Es wurden auch Klammern mit dem Speichermaterialvolumen ausgespült. Die Salzmasse hat sich mit dieser Reaktion zu einer schmierigen Masse verwandelt, die nicht wasserlöslich ist. Somit wurde die Masse aus dem Speicher gespült und

nicht gelöst. Vom 6. bis 9. Februar 2024 wurde durch Mitarbeiter der beauftragten Firma nochmals der Speicher durchspült, indem die in die Auffangwanne eingeleitete Flüssigkeit immer wieder (ggfs. verdünnt) oben in den Speicher eingeleitet wurde. Danach sollten alle im Wasser löslichen Bestandteile aus dem Speicher abgeleitet worden sein.

Zwischenzeitlich war in Rücksprache mit dem Zuwendungsgeber entschieden worden, dass eine Reparatur des Speichers keinen Sinn macht und er so zurückgebaut werden soll, dass Materialproben an verschiedenen Stellen des Speichers entnommen werden können, um detailliert Schadensforschung betreiben zu können.

Im Juli 2024 hat die Firma A.AB-RE-TRANS den Zuschlag zur Demontage und Entsorgung erhalten. Im August 2024 wurde zuerst die äußere blecherne Ummantelung der Isolierung und sodann die eigentliche Isolierung des Speichers demontiert und entsorgt. Dem vorausgegangen war die verfahrenstechnische Trennung der Speicheranlage vom Rohrsystem des Heizkraftwerks. Für diese Arbeiten war anfangs ein Gerüst um den Speicher aufgestellt. Im Oktober 2024 wurde sodann der Speicher demontiert. Zuerst konnte die Radarsonde unbeschadet aus dem oberen Teil des Speichers entfernt werden; dann wurde die vordere Wand des Speichers aufgetrennt. Nach dem Entfernen der Rohrpakete und der anderen Wände wurde der Speicherinhalt, bestehend aus mit dem restlichen Salzinventar reagierten Aluminiumprofilen, in Container gebaggert und abgefahren. Parallel hierzu fand die Demontage der peripheren Leitungen außerhalb des Gebäudes statt. Ende des Jahres erfolgte der Rückbau der leittechnischen und elektrotechnischen Anlagen.

Im Januar 2025 erfolgte die leittechnische Entkopplung (Software) der für den Speicherbetrieb vorgenommenen Programmierungen und die Abnahme des TÜV im Zusammenhang mit den Regularien der Betriebssicherheitsverordnung. Der ordnungsgemäße Rückbau wurde der Genehmigungsbehörde am 20. Januar 2025 schriftlich mitgeteilt.

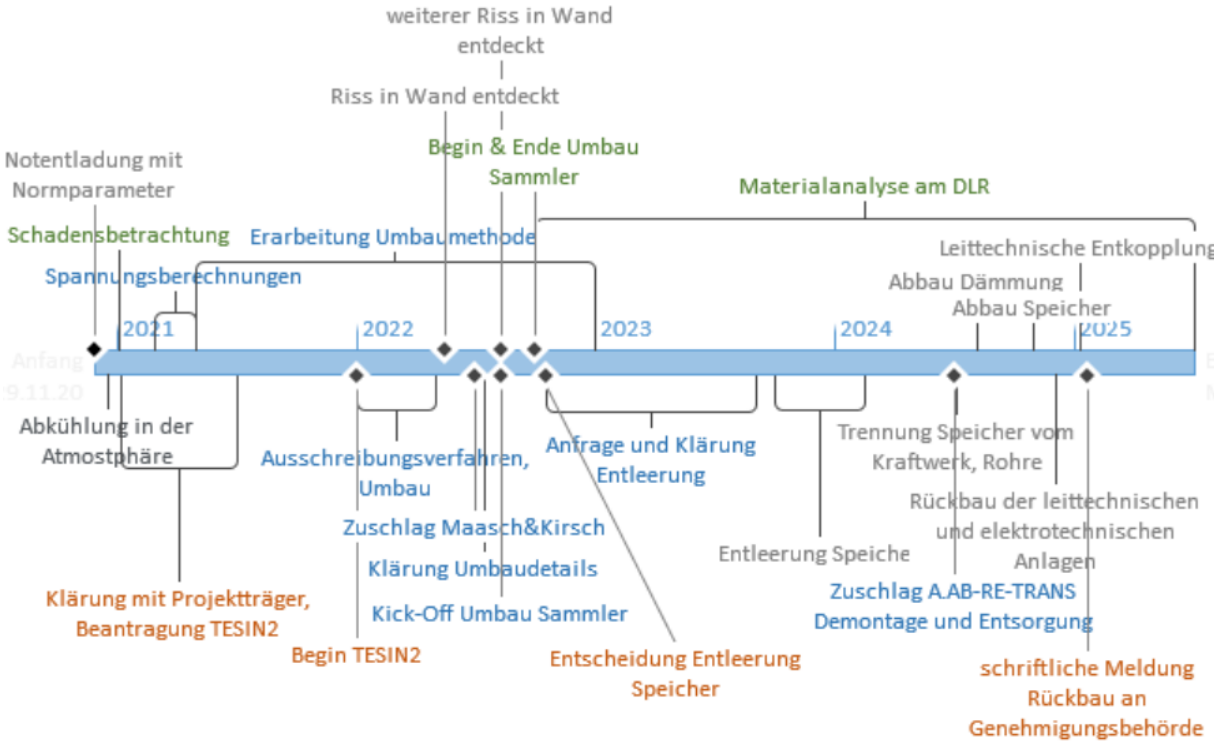


Abbildung 51: Zeitstrahl für die Vorgänge nach der Schadenserscheinung.

3. Empfehlungen (Lessons learned)

Die Empfehlungen umfassen sowohl technische als auch organisatorische Aspekte und sind hier entsprechend gegliedert. Im Projekt gab es einen signifikanten Erkenntnisgewinn bezüglich der Auslegung und Integration von Latentwärmespeichern im Megawatt-Bereich und deren Integration in

Industrieprozesse. Letztendlich entscheidend für den Verlauf des Projektes waren organisatorische Aspekte und externe Faktoren. Aus diesen Erfahrungen können Handlungsempfehlungen für zukünftige Projekte abgeleitet werden.

5. Speicherauslegung

Der wichtigster Lessons Learned aus den Projekten TESIN und TESIN2 ist, dass die **Hochtemperatur-Latentwärmespeicher Technologie überhitzten Dampf im Megawatt-Bereich produzieren kann**. Die Arbeiten haben gezeigt, dass die Auslegung nach den Modellen gut übereinstimmt, so dass ggf. mit weniger Sicherheitsfaktoren zukünftige Speichern gebaut werden können.

In der Analyse hat sich als kritischster Punkt der Beginn der Entladung erwiesen. Zu diesem Zeitpunkt ist der gesamte Speicher inklusive Bodenplatte und Wandung bei Maximaltemperatur. Im Moment der Beginn des Entladens wird der untere noch heiße Sammler mit Speisewasser geflutet und kühlt sich schnell auf Speisewassertemperatur ab, während die Rohrplatte durch das darüber befindliche Speichermaterial länger die hohe Temperatur behält. Somit finden unterschiedliche thermische Ausdehnungen bzw. Kontraktionen vom Material statt. Bei dieser Integration war die Temperaturdifferenz ca. 240 K. Wir sehen im Projekt MoWiE ähnliche Temperaturdifferenzen, so dass nicht pauschal gesagt werden kann, dass solche hohe Temperaturdifferenzen einmalige Parameter von dieser Integration sind. Je schneller die Reaktionszeit des Speichers sein soll, umso filigraner muss der Sammler ausgeführt werden, und umso größer ist die Gefahr von unzulässigen Spannungen.

Durch diese hohen Temperaturdifferenzen am Anfang der Entladung kommt es zu maximalen Spannungen auf Rohre, Sammler und Bodenplatte, und durch die Auslegung für die schnelle Reaktionszeit waren die Anbindungsrohre sehr kurz und dünn. Eine FEM-**Spannungsanalyse** des fertigen Designzustandes hat gezeigt, dass die Spannungen mit diesen Betriebsbedingungen unzulässig hoch waren, weswegen Risse zu erwarten waren. Mit einem Umbau vom Speicher wären diese Risse nicht aufgetreten. Daher wird klar empfohlen, die Spannungen aufgrund von thermomechanischen Belastungen bei kritischen Betriebsbedingungen zu betrachten bzw. berechnen und durch bauliche Maßnahmen zu verringern.

Falls möglich, ist eine weitere Variante die **Reduzierung der großen Temperaturdifferenzen** durch bspw. eine Wassereinspritzung vor Eintritt im Speicher. Weitere Möglichkeiten in der Prozesseinbindung sollen betrachtet werden, um diese Belastung für einen Speicher zu reduzieren.

Die Materialuntersuchungen zu den chemischen Reaktionen im Speicher haben gezeigt, dass das Eindringen von (viel) Regenwasser zu einer sehr ungünstigen chemischen Reaktionskette führt. Dennoch können aufgrund von Bewilligungs-, Bau- und Genehmigungsphasen, oder auch im Betrieb vom Speicher Stillstände auftreten. Daher wird strengstens empfohlen, dass zu jeder Zeit gewährleistet ist, dass der Speicher **vor unkontrolliertem Wassereintritt geschützt** ist. Auch ein provisorisches Dach muss so ausgeführt werden, dass sichergestellt wird, dass nur geringfügig Wasser in den Speicherraum eindringen kann. In Wärmedämmung ist diese Eindringung auch zu minimieren, da gängige Wärmedämmmaterialien deutlich schlechter dämmen, sobald diese nass werden. Durchführungen von Sensoren und sonstigen Leitungen sind konstruktiv so auszuführen, dass Wassereindringen minimiert wird, z.B. durch einen 90° Bogen nach unten.

Die aufgenommenen Messwerte haben einen Messfehler aufgezeigt, da die Messaufnehmer im Schaltschrank keine interne galvanische Trennung haben und somit ein Störsignal mit umgewandelt wird. Es wird empfohlen, **Messstellenwandler mit galvanischer Trennung** im Schaltschrank zu nutzen.

Zusammen zeigen diese Lessons Learned, dass eine Hochskalierung in der Größe und in der Leistung Risiken mit sich bringt, so dass die Entwicklung von dieser Technologie in höheren TRLs (technology readiness levels) erst durch **Förderprojekte ermöglicht** wird.

6. Projekt bzw. Konsortium

Als das Projekt TESIN beantragt wurde (2012), war der Markt anders als jetzt, so dass es nicht möglich war, Hersteller mit im Projekt zu integrieren. Ohne dieses Interesse vom Markt ist es schwieriger, den

Fortschritt in der Technologie zu ermöglichen. Gleichzeitig hat, trotz Projektverlauf, das Projekt TESIN und vor allem die Genehmigung und Erstbetrieb vom Speicher ermöglicht, dass weitere Förderprojekte (MoWiE/FKZ 03EN4090, PCM-Grid/FKZ 03EN4078) mit Industrieinteresse und -beteiligung beantragt werden konnten. Trotz Projektverlauf ist die Empfehlung daher, **Mutiges zu wagen**.

Letztendlich ist die Motivation für einen erfolgreichen Projektabschluss deutlich höher, wenn ein Projektpartner die Herstellung übernimmt statt eines Auftragnehmers. Das erleichtert auch die Klärung der Schnittstellen, da diese teilweise durch direkte Kommunikation zwischen Hersteller und Betreiber einfacher wären, als über das DLR. Das DLR hat als Auftraggeber deutlich mehr Kontrolle – und Verantwortung – über den Auslegungsprozess, wenn der Hersteller ein Auftragnehmer ist anstelle eines Projektpartners, und DLR hatte bis zu diesem Projekt auch gute Erfahrungen mit der Auftraggeber-Rolle beim Speicherbau. In dieser spezifischen Zusammenarbeit war es aber eher ein Nachteil als ein Vorteil. Es wird empfohlen, **Hersteller von den Speichersystemkomponenten als Projektpartner** zu integrieren.

Es wurde in den Ausschreibungsunterlagen versucht deutlich zu klären, wie die Schnittstellen im Projekt sind, aber diese dann im Verlauf zu quantifizieren und definieren erforderte viel Aufwand. Es wird empfohlen, die **Anzahl an Schnittstellen gering zu halten**, und diese mit Verantwortlichkeiten im Antrag oder in der Ausschreibung so früh wie möglich zu klären.

Es wurde bei der Ausschreibung vom Speicher ein sehr schlichtes Angebot geliefert, womit es nicht möglich war zu klären, ob der Hersteller die Details der Ausschreibung verstand. Der **Detailierungsgrad in den Angeboten zur Ausschreibung muss möglichst hoch sein**, so dass eventuelle Fehler in der Planung erkennbar sind. DLR hat nach dem Projekt TESIN in anderen Ausschreibungen die Handhabung angepasst.

In diesem Projekt wurde zum ersten Mal ein Hochtemperatur-Latentwärmespeicher in einem laufenden Industrieprozess integriert. Somit waren Genehmigungsverfahren notwendig, die mit unbekanntem Zeitaufwand durchführbar sind. Zeitpuffer für solche Verfahren waren nicht im Zeitplan des Projekts vorgesehen. Es wird empfohlen, genügend **Zeit für behördliche Verfahren** in Projekten mit einzuplanen, sowie die **benannten Stellen und Behörden frühzeitig mit einzubinden**. Weiterhin, wenn möglich, ist es sinnvoll, die benannten Stellen zu reduzieren – d.h. nur eine für den Speicher sowie für das System, bzw. dafür zu sorgen, dass eine gute Kommunikation zwischen diese Stellen ermöglicht wird.

3. Voraussichtlichen Nutzen

Im Rahmen des geförderten Projekts TESIN2 wurde der aus dem Projekt TESIN gebaute Latentwärmespeicher weiter analysiert und Schritte für eine Reparatur durchgeführt. Diese Arbeiten haben hauptsächlich zu einer Lessons-Learned Erfahrungssammlung geführt, welches derzeit in den Förderprojekten MoWiE und PCM-Grid berücksichtigt werden.

Dadurch, dass der Speichersystem abgebaut werden musste, wurden keine Energieersparnisse durch diesen Speicher ermöglicht. Das gebaute Speichersystem hätte zu einer Verminderung des jährlichen Brennstoffbedarfs um 5.000 MWh eine CO_2 Einsparung von ca. 2.200 t/a sowie eine Reduzierung der Brennstoffkosten von 75 T€/a führen sollen. Die tatsächliche Einsparung wäre abhängig von der Betriebsweise insbesondere der Abnehmer des Dampfes, deren Sommerstillständen und der Witterung sowie der Verfügbarkeit des von der Gasturbine befeuerten Abhitzekessels gewesen.

4. Veröffentlichungen

Die Arbeiten wurden lediglich einmal vorgestellt im Rahmen des Projekts. Die Arbeiten von TESIN wurden zusätzlich noch veröffentlicht während diese Projektlaufzeit. Die Ergebnisse werden veröffentlicht im Rahmen der Veröffentlichungen der Folgeprojekte PCM-Grid und MoWiE, in dem die Umsetzung der Lessons Learned verdeutlicht werden.

A. Dengel, M. Johnson: Inbetriebnahme eines Hochtemperatur-Latent-Wärmespeichers und aufgetretene Probleme, Tagungsband zum 30. Symposium REGWA, 8. – 10. November 2023, DOI 10.18453/rosdok_id00004481, Seiten 18 - 24

Johnson, Maike (2024) Development of a high temperature and high power PCM storage for standby operation. Dissertation, University of Stuttgart. doi: 10.18419/opus-14038.

Johnson, Maike und Fiss, Michael (2023) Superheated steam production from a large-scale latent heat storage system within a cogeneration plant. Communications Engineering. Nature Publishing Group. doi: 10.1038/s44172023001200. ISSN 2731-3395.