

Wasserelektrolyse – Basis einer künftigen Wasserstoffwirtschaft

M. Braun *

BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie, Baden, Schweiz

Die Primärenergien der Zukunft (Kohle, Wasserenergie, Kern- und Sonnenenergie) fallen meist nicht am gewünschten Ort, nicht zur gewünschten Zeit und nicht in der gewünschten Form an. Die Verbindung zwischen Primärenergie und Energieendverbrauchern übernehmen Sekundärenergieträger wie beispielsweise die Elektrizität.

Ein Sekundärenergieträger, von dem viele Fachleute annehmen, dass er in Zukunft neben der Elektrizität und der Fernwärme zur Nutzung der Abwärme von Wärmeenergieanlagen eine wichtige Rolle spielen werde, ist Wasserstoff.

Wasserstoff weist nämlich folgende Vorzüge auf:

- Er ist kompatibel mit den zukünftigen Hauptenergiequellen, d. h., er lässt sich sowohl aus fossilen (Kohle, Teersande) als auch mit Hilfe nicht fossiler (Kernenergie, geothermischen und solaren) Energiequellen aus Wasser herstellen.
- Er ist kompatibel mit andern sekundären Energieträgern, z. B. mit der Elektrizität. Mit ihrer Hilfe kann er durch Elektrolyse aus dem Wasser gewonnen und in Brennstoffzellen oder Gasturbogeneratoren wieder in sie zurückverwandelt werden. Er eignet sich auch als Brennstoff für Heizenergieanlagen.
- Er ist kompatibel mit den meisten Energieendformen, d. h. er lässt sich beim Endverbraucher in elektrische Energie umwandeln. Er kann aber auch direkt in Wärmeenergieanlagen (wie Kolbenmotoren oder Turbinen) oder in Haushalt und Industrie zu Wärmegewinnungszwecken verbrannt werden.

* Dr. M. Braun, Fachbereich Zentrallabor Konzerngruppe Schweiz, BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., CH-5400 Baden

- Wasserstoff ist speicherbar, sowohl im gasförmigen (Druckflasche, Aquiferspeicher) als auch im flüssigen (Kryotanks) oder festen Zustand (Metallhydride).
- Bei der Verteilung von Wasserstoff kann auf bestehende Infrastrukturen zurückgegriffen werden, z. B. auf Erdgasnetze nach geringfügigen Modifikationen.
- Er ist umweltfreundlich. Wasserstoff lässt sich aus Wasser herstellen. Einziges Nebenprodukt ist dabei Sauerstoff. Bei der Verbrennung von Wasserstoff entsteht wieder nur Wasser. Das Verbrennungsprodukt NO_x kann bei richtiger Prozessführung vermieden werden. Wasserstoff ist daher der sauberste chemische Brennstoff überhaupt; seine Verbrennung beeinflusst auch den CO_2 -Kreislauf der Natur nicht.
- Er ist bezüglich Sicherheit im praktischen Einsatz dem Erdgas ungefähr gleichzustellen.

Welche Teile einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft existieren bereits und welche sind noch zu entwickeln?

Schon heute gibt es einen ansehnlichen Markt für Wasserstoff. Damit ist selbstverständlich auch ein breites Know-how für Erzeugung, Speicherung, Transport und Verwendung vorhanden. Dieser Markt hat ein Volumen von über $270 \times 10^9 \text{ m}^3$, entsprechend $25 \times 10^6 \text{ t}$ und wächst mit rund 7% pro Jahr (Tabelle 1).

Tabelle 1: Herkunft und Verbrauch von Wasserstoff heute

Marktvolumen: 1974 $270.10^9 \text{ m}^3 \cong 25.10^6 \text{ t}$

Wachstumsrate: ca. 7% pro Jahr

a) Rohstoffe und Herstellungsverfahren (Welt 1974)

Rohstoff	Verfahren	Prozentanteil
Rohöl	Steam reforming	48
	Partielle Oxidation	
Erdgas	Steam reforming	30
	Cracking	
Kohle	Vergasung	16
	Dampf/Eisen Prozess	
Chloralkali-Elektrolyse		3
Diverse	(z. B. Wasserelektrolyse)	3

b) Verbraucher (Welt 1974)

Verbraucher	Prozentanteil
Ammoniak	54
Raffinerien	38
- als Hydrierwasserstoff	22
- als Heizgas	16
Methanol	6
Diverses	2

Etwa 95% stammen aus fossilen Quellen, zur Hauptsache aus Naphtha (einem Erdölderivat) und Erdgas. Rund 15% werden aus Kohle erzeugt, nur 1–2% durch Wasserelektrolyse, dem Prozess also, dem man die Hauptaufgabe bei der zukünftigen Wasserstoffherzeugung aus nicht fossilen Energiequellen zuordnet. Der überwiegende Teil des Wasserstoffmarktes ist ein gebundener Markt, d. h. der Wasserstoff wird beim

Verbraucher erzeugt, meist in direkt auf den spezifischen Zweck zugeschnittenen Anlagen. Mehr als 50% der Weltproduktion wird in der Kunstdüngerindustrie (für Ammoniak) gebraucht, rund 40% in Raffinerien. Die Herstellungsverfahren von Wasserstoff aus fossilen Quellen sind seit Jahren kommerziell erprobt; das wichtigste ist die Wasserdampfreaktion mit Naphtha oder Erdgas. Die Wasserelektrolyse ist ebenfalls ein erprobtes Verfahren; in den letzten Jahren sind neue Ideen zu seiner Verbesserung aufgetaucht, von denen hier die Rede sein wird.

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wärme stehen noch im Forschungsstadium. Mit ihrer Kommerzialisierung ist in diesem Jahrhundert nicht mehr zu rechnen.

Dem heutigen Markt entsprechend besteht ein recht grosses Know-how in Transport und Speicherung von kleinen Wasserstoffmengen. Man hat aber auch 40 Jahre Erfahrung mit einem 400 km langen Industrie-rohrleitungsverbandssystem für Wasserstoff im Ruhrgebiet. Die Untertagespeicherung muss hingegen noch praktisch erprobt werden.

Über Transport und Lagerung von flüssigem Wasserstoff hat man im Rahmen des amerikanischen Welt-raumprogramms grosse Erfahrung gewonnen. So wird Wasserstoff heute in kommerziellem Rahmen flüssig in Eisenbahn- und Tanklastwagen transportiert und in grossen Kryotankanlagen gelagert. Grössere Flüssig-gasleitungen sind hingegen noch nicht kommerziell erprobt.

Für automotive Anwendungen steht die Speicherung von Wasserstoff in Form von Metallhydriden im Vordergrund. Erste Versuchsautomobile zeigten sehr ermutigende Resultate mit diesem System.

Anwendungen von Wasserstoff als Chemierohstoff und als Brenngas haben sich schon lange kommerziell bewährt. Wasserstoff hat sich ausserdem als bester Brennstoff für Brennstoffzellen erwiesen; ein kommerzieller Durchbruch dieser Technologie ist aber bis jetzt ausgeblieben. Beim Einsatz von Wasserstoff in Kolbenmotoren und Gasturbinen gibt es keine grossen technischen Hindernisse. Beide Arten von Antrieben wurden bereits erfolgreich mit Wasserstoff getestet. Es waren jeweils nur kleine Modifikationen gegenüber dem Betrieb mit konventionellen Brennstoffen nötig.

Für eine Einführung der Wasserstoffwirtschaft auf der Basis nicht fossiler Energiequellen müssen besonders die Wasserstoffgewinnungs- sowie auch die Transport- und Speichertechnologien noch verbessert werden.

Die Einführung der Wasserstoffwirtschaft kann fliessend erfolgen; das Tempo hängt von der Wirtschaftlichkeit ab.

Entwicklungsschwerpunkt bei BBC auf dem Gebiet der Wasserstoffwirtschaft ist die Wasserelektrolyse, und zwar aus drei Gründen:

1. liegt sie BBC als einem Elektrokonzern am nächsten;
2. ist die Entwicklung einer verbesserten Elektrolyse-

technik Bedingung für den Durchbruch der Wasserstoffwirtschaft;

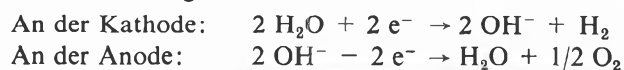
3. blickt BBC auf eine 75jährige Tätigkeit auf diesem Gebiet zurück. Dies macht das Unternehmen zu einem der erfahrensten Hersteller von Wasserelektrolyseanlagen. Für das Kunstdüngerwerk KIMA in Assuan baut BBC eine der grössten Wasserelektrolyseanlagen der Welt. Dabei handelt es sich um den Ersatz einer älteren Anlage anderer Herkunft, der 1980 abgeschlossen sein wird. Bei einem Elektrizitätsverbrauch von rund 160 MW wird die Kapazität 32400 m³ Wasserstoff pro Stunde betragen.

Neben der laufenden Entwicklung zur Verbesserung der bestehenden Technik laufen zur Zeit Forschungs- und Entwicklungsarbeiten an der sogenannten 2. Elektrolyseurgeneration.

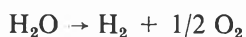
Doch zunächst zum Prinzip der Wasserstoffelektrolyse.

Prinzip der Wasserelektrolyse

Bei der Wasserelektrolyse wird Gleichstrom an eine elektrochemische Zelle mit inerten Elektroden angeschlossen (Abb. 1). Der Elektrolyt muss so beschaffen sein, dass nur die Wasserzersetzung stattfinden kann. Bei der heutigen Elektrolysetechnik wird eine wässrige Kalilauge verwendet. An den Elektroden laufen dann folgende Reaktionen ab:



Dies ergibt als Bruttoreaktion die Zersetzung des Wassers nach



Dazu ist theoretisch eine elektrische Mindestspannung E_{th} notwendig, die der freien Energie ΔG dieser Reaktion entspricht.

Weitere Forderungen an den Elektrolyseur

Von einem Wasserelektrolyseur ist selbstverständlich auch zu fordern, dass er die Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff vollständig getrennt herstellt, da sonst das explosive Knallgas entstehen würde. Wasserstoff bildet mit Luft bei Konzentrationen zwischen 4 und 75 Vol. % H₂ bzw. mit reinem Sauerstoff zwischen 4 und 94 % H₂ Knallgas. Ist der Wasserstoffgehalt kleiner als 4 oder grösser als 75 bzw. 94%, so kann das Gemisch nicht explodieren, wohl aber verbrennen. Die Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff wird im Elektrolyseur durch ein flüssigkeitsdurchlässiges, aber gasundurchlässiges Diaphragma aus Asbestgewebe bewirkt, das Anoden- und Kathodenraum voneinander trennt.

Entscheidend aber ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Dabei muss zwischen der Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu Konkurrenzverfahren einerseits und zur verfahrenseigenen Optimierung der Wirtschaftlichkeit andererseits unterschieden werden. Da die elektro-

lytische Wasserstoffgewinnung zu Energiezwecken gegenüber den fossilen Verfahren erst beim Auslaufen der Vorräte an Erdöl und Erdgas wirtschaftlich konkurrenzfähig wird, soll hier nur die Optimierung von Betriebs- und Investitionskosten der Wasserelektrolyse besprochen werden.

Bei konstanter Stromdichte ist die produzierte Wasserstoffmenge der Elektrodenfläche proportional. Die spezifischen Investitionskosten, das sind die Investitionskosten pro m² Elektrodenfläche, hängen sehr wesentlich von der Konstruktionsart und der Auswahl der verwendeten Materialien ab. Von BBC wird dabei die raumsparende sogenannte Bipolarbauweise angewendet, bei der bis zu 80 Zellen elektrisch in Serie geschaltet sind, der Strom aber nur an die beiden Endzellen angeschlossen wird. Die übrigen Zellwände wirken als Spannungsteiler. Die Bipolarbauweise ermöglicht eine sehr rationelle Fertigung, weil viele identische Teilstücke zum Einsatz gelangen. Abb. 2, 3 und 4 zeigen das Bauschema eines heutigen BBC-Elektrolyseurs sowie Montage und Einsatz.

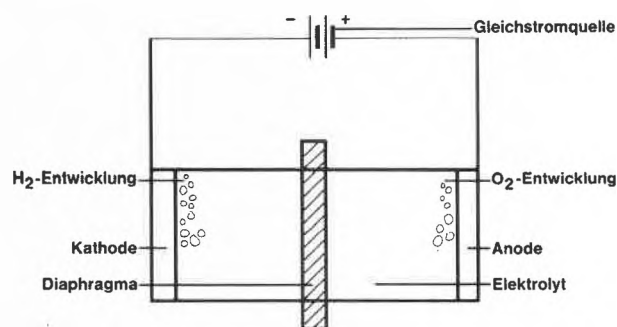


Abb. 1: Prinzipschema der Wasserelektrolyse.

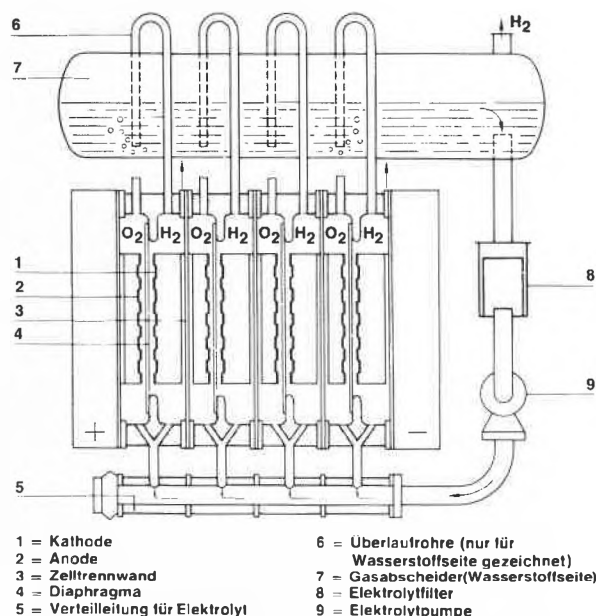


Abb. 2: Schnittbild eines heutigen BBC-Elektrolyseurs (schematisch).

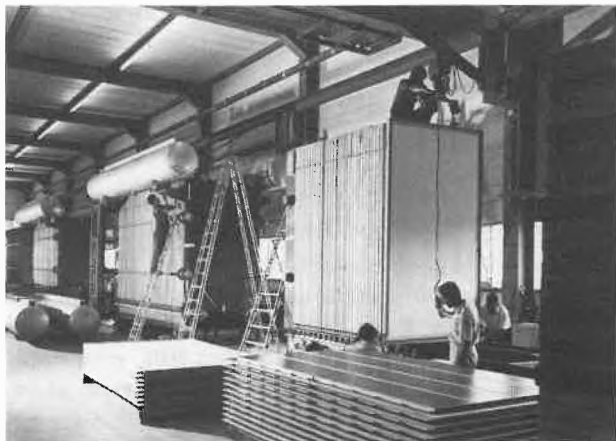


Abb. 3: Montage von Elektrolyseuren.

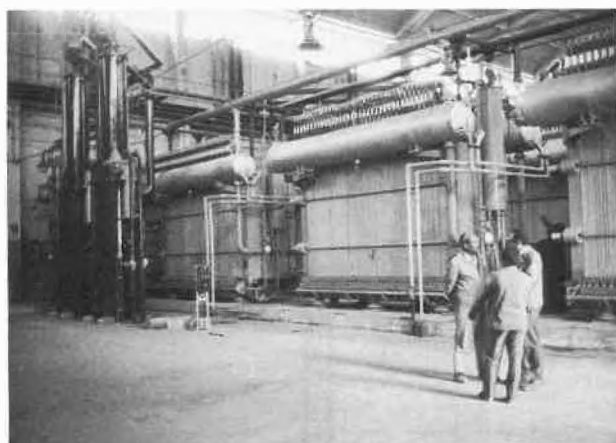


Abb. 4: Wasserstoffproduktion mit BBC-Elektrolyseuren in der Grossanlage KIMA in Assuan, Ägypten.

Links im Bild: Ein Doppelaggregat für Gaswaschung und Kühlung.

Das zentrale Problem: die Zellspannungscharakteristik

Die Betriebskosten eines Wasserelektrolyseurs sind vor allem eine Funktion des Wirkungsgrades und damit der Zellspannung; Überwachung und Unterhalt gehen bei guten Elektrolyseuren nämlich nicht wesentlich in die Betriebskosten ein.

Der Wirkungsgrad der Wasserelektrolyse ist gegeben durch:

$$\eta_{el} = \frac{1,48}{\text{Zellspannung [V]}}$$

Die Reduktion der Zellspannung bildet daher die wichtigste Aufgabe bei der Verbesserung der Elektrolysetechnik. Die Zellspannung U_z setzt sich im wesentlichen additiv aus vier Termen zusammen:

$$U_z = E_{th} + \eta_a + \eta_k + iR$$

wobei:

E_{th} = theoretisch notwendige Zersetzungsspannung

η_a = anodische Überspannung (materialbedingt)

η_k = kathodische Überspannung (materialbedingt); die beiden Überspannungen werden vom Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt verursacht.

iR = Ohmsche Verluste beim Durchgang des Stroms durch den Elektrolyten

i = Stromdichte

R = flächenbezogener Ohmscher Widerstand. Er hängt hauptsächlich von der Leitfähigkeit und dem Gasgehalt des Elektrolyten, von der Durchlässigkeit des Diaphragmas und vom Abstand der Elektroden ab.

Bei 25°C beträgt E_{th} 1,23 V und nimmt mit steigender Temperatur um 0,82 mV/°C ab, bei einer Verzehnfachung des Druckes um 44,4 mV zu. Auch η_a und η_k nehmen mit wachsender Temperatur leicht ab.

Aus der Gleichung für die Zellspannung ist ersichtlich, dass diese mit der Stromdichte ungefähr linear ansteigt. Ferner verläuft die Stromdichte nahezu umgekehrt proportional zu den Investitionskosten, d. h. ein Apparat mit hoher Stromdichte produziert viel Gas pro m² Elektrodenfläche und umgekehrt. Das entspricht der in der Technik häufigen Situation, dass bei stärkerer Belastung der Apparatur (d. h. bei höherer Stromdichte) die spezifischen Investitionskosten abnehmen, die spezifischen Betriebskosten (wegen des sinkenden Wirkungsgrades) dagegen steigen.

Für jede Anlage muss daher individuell das wirtschaftliche Optimum zwischen diesen beiden Kostenanteilen ermittelt werden, zumal dieses Optimum natürlich sehr stark vom Strompreis und von der Anzahl Betriebsstunden pro Jahr abhängt. BBC hat zur Berechnung dieses Optimums Rechenprogramme ausgearbeitet.

Bei konstanter Stromdichte kann die Zellspannung reduziert und damit der Wirkungsgrad gesteigert werden, durch:

- Erhöhung der Betriebstemperatur,
- Verwendung sogenannter aktivierter Elektroden, d. h. Elektroden mit besonders kleiner Überspannung,
- Reduktion des flächenbezogenen Ohmschen Widerstandes R .

Diese technischen Möglichkeiten wurden für die bestehende Elektrolyseurgeneration in einem dreijährigen Entwicklungsprogramm voll ausgeschöpft (Tabelle 2).

Tabelle 2: Erreichter Stand der konventionellen, kommerziellen BBC-Elektrolysetechnik

Zellspannung	2,05 V bei 2 kA/m ² Stromdichte ohne aktivierte Elektroden entsprechend 72% Wirkungsgrad
Stromdichte	1,5–2,5 kA/m ²
Betriebstemperatur	80°C
Wasserstoffreinheit	99,8%
Sauerstoffreinheit	99,6%
Produktionskapazität pro Einheit	5 bis 260 m ³ H ₂ /h, ab Ende 1978 bis zu 500 m ³ H ₂ /h
Druck der Gase	atmosphärisch
Verfügbarkeit der Anlage	98%
Standzeit	20 bis 40 Jahre, mit Generalrevision nach jeweils 8 bis 12 Jahren

Das Programm wird in diesem Jahr auslaufen. Trotz der grossen Fortschritte zeigten sich aber auch klare Grenzen dieser Technik. Deshalb arbeitet BBC heute

auch an neuen Wasserelektrolysetechniken. Die oben beschriebenen Gesetze und Abhängigkeiten bleiben dabei selbstverständlich gültig, doch machen es einige prinzipiellen Neuerungen möglich, die Grenzen der heutigen Elektrolysetechnik zu überschreiten. Die neuen Techniken, man spricht auch von der 2. Wasserelektrolysegeneration, befinden sich allerdings alle noch im Laborstudium. Man erwartet von ihnen einen Wirkungsgrad von mehr als 80% bei bis 2–3 mal kleineren spezifischen Investitionskosten. Die ersten Resultate sind erfolversprechend.

Gegenwärtig stehen drei neue Verfahren, jedes mit andern technischen Problemen, miteinander im Wettstreit:

Die wässrige alkalische Hochdruckelektrolyse (HDE)

Dabei wird, wie bei der heutigen Technik, eine wässrige alkalische Lösung erhöhter Konzentration bei einer Temperatur bis zu 160°C elektrolysiert. Um ein Sieden und zu hohe Wasserverluste durch Verdampfen zu verhindern, wird die Elektrolyse unter erhöhtem Druck durchgeführt. Durch die erhöhte Temperatur erhält man eine Reduktion der Zellspannung. Abb. 5 zeigt eine für Druckwerte bis 100 bar und Temperatur bis zu 200°C ausgelegte Versuchsanlage, mit der zur Zeit spezielle Probleme dieser Technik abgeklärt werden, die vor allem die chemische Beständigkeit von Diaphragma- und Dichtungsmaterialien betreffen.

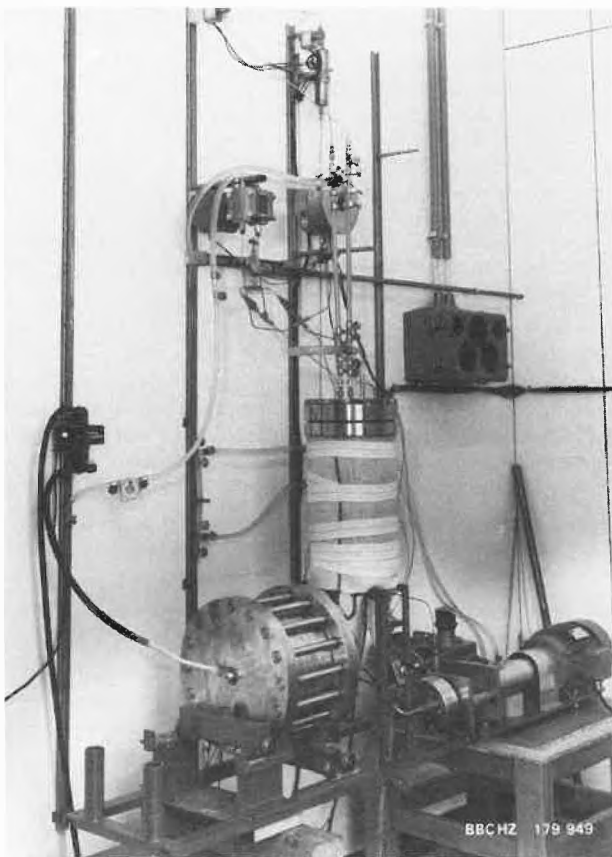


Abb. 5: Versuchsanlage zur Entwicklung der Hochdruckwasser-elektrolyse.

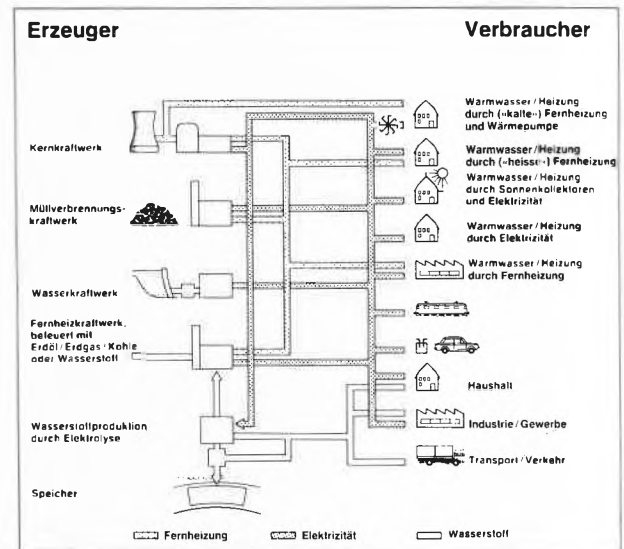


Abb. 6: Energiekonzept mit teilweiser oder totaler Substitution des Erdöls.

Die Elektrolyse mit einem Solid Polymer Elektrolyte (SPE)

Das Verfahren, ursprünglich von der amerikanischen Firma General Electric für Brennstoffzellen von Raumschiffen entwickelt, ist dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt an Stelle der Lauge eine Ionenaustauschermembran verwendet wird. Diese Membran wirkt gleichzeitig als Diaphragma. Die Membran kann sehr dünn (z. B. 0,1 mm) gehalten werden, was die Ohmschen Verluste stark reduziert. Auch diese Elektrolyse wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur (120 bis 150°C) und erhöhtem Druck (bis zu 200 bar) betrieben.

Das technische Hauptproblem ist die chemische Beständigkeit des Anodenmaterials, das mit der sauren Membran in Berührung kommt und damit starken Korrosionseinflüssen ausgesetzt ist.

Die Hochtemperaturelektrolyse (HTE)

Wasserdampf kann bei hohen Temperaturen (600 bis 1000°C) in einer Zelle elektrolysiert werden, die eine Zirkonoxidkeramik als Elektrolyt enthält. Die Keramik leitet Sauerstoffionen und wirkt gleichzeitig als Diaphragma und Elektrolyt. Der Vorteil dieser Elektrolysetechnik besteht darin, dass bei so hohen Temperaturen keine Überspannungen mehr auftreten und auch die Ohmschen Verluste klein sind.

Eine technische Schwierigkeit liegt darin, dass bei der Betriebstemperatur von ca. 800°C immer ein Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf anfällt. Dieses Gemisch kann heute nur durch Abkühlen und Auskondensieren getrennt werden, ein verfahrenstechnisches Handicap dieser Technik. Daneben treten die üblichen Materialprobleme von Hochtemperaturtechniken auf. Da bis jetzt noch nicht entschieden werden konnte, welche der drei Techniken die vorteilhafteste ist und

bei welcher die technischen Schwierigkeiten am leichtesten überwunden werden können, hat man bei BBC bis Ende 1977 alle parallel verfolgt. Die Arbeiten werden dezentral durchgeführt und zwar

- im Zentrallaboratorium der Konzerngruppe Schweiz in Baden
- in der Konzerngruppe Frankreich
- im Konzernforschungszentrum Dättwil
- im Zentrallabor Heidelberg

Ab 1978 wird jedoch die HTE-Technik nunmehr in reduziertem Rahmen verfolgt. Sie wird ihre Marktreife voraussichtlich viel später erreichen als die beiden andern, mit denen in den frühen Achtzigerjahren gerechnet werden kann.

Zusammenfassung

Es sind also die Voraussetzungen geschaffen worden, elektrolytisch gewonnenen Wasserstoff als wichtigen Sekundärenergieträger – neben Elektrizität und Fernwärme – allmählich auf dem freien Energiemarkt einzuführen. Der folgende Zeitplan erscheint nicht unrealistisch.

1. Stufe (ab ca. 1985): Allmähliche Substitution von fossil hergestelltem Wasserstoff für die chemische Industrie durch solchen, der auf der Basis von nuklearer Schwachlastenergie oder entfernten Wasserkräften durch Elektrolyse gewonnen wird.

2. Stufe (nach 2000): Allmähliche Substitution von Erdgas und Erdöl durch nicht fossil erzeugten Wasserstoff für reine Energiezwecke. Dabei kann dem Erdgas in einer ersten Phase bis zu 10 % Wasserstoff zugemischt werden, ohne dass die Gasinstallationen geändert werden müssten.

Der zeitliche Ablauf der Marktdurchdringung von Wasserstoff wird vor allem von der relativen Entwicklung der Preise von Elektrizität und fossilen Brennstoffen bestimmt werden.

Abb. 6 zeigt, wie man sich ein Energiekonzept mit teilweiser oder totaler Substitution von Erdöl und Erdgas vorstellen könnte.