

Kommerzielle Elektrolyseure

Die älteste und am weitesten entwickelte Technologie ist die sog. Wasserelektrolyse, bei der an zwei Elektroden, Kathode und Anode, aus leitfähig gemachtem Wasser direkt die Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt werden. Sowohl der Betrieb mit Säure, z.B. Schwefelsäure, als auch mit Lauge, z.B. Kalilauge, als leitfähiges Medium ist möglich. Aus technischen und Handhabungs-Gründen hat sich der Betrieb mit Kalilauge weitestgehend durchgesetzt. Dies wird als alkalische Wasserelektrolyse bezeichnet. Sie ist im Bereich wenige Kilowatt bis zu einigen Megawatt elektrischer Leistung verfügbar. Momentan sind Elektrolyseure keine Großserienprodukte zu entsprechend geringen Herstellungskosten, sondern werden in Manufakturbauweise und im Megawatt-Bereich als Einzelprodukte hergestellt. Als Anoden und Kathoden können relativ preiswerte Nickel- oder nickelbeschichtete Stahlbleche zum Einsatz kommen. Die Membran kann eine preiswerte laugenfeste Kunststoffmembran sein. Das Wasser wird auf der Kathodenseite (Wasserstoffseite) zugeführt.

Die alkalische Elektrolyse wird sowohl als drucklose sog. atmosphärische Elektrolyse im Bereich von etwa 0,02 – 0,05 bar über Atmosphärendruck als auch als Druckelektrolyseur bei knapp über 30 bar als Seriengerät und bis 120 bar als Versuchssystem betrieben. Abb. 1 zeigt einen atmosphärischen 100 kW Elektrolyseur der Fa. Krebskosmo für den dynamischen Betrieb mit einem Photovoltaikfeld, der im Testfeld der Solar-Wasserstoff-Bayern GmbH (SWB) jahrelang betrieben wurde.

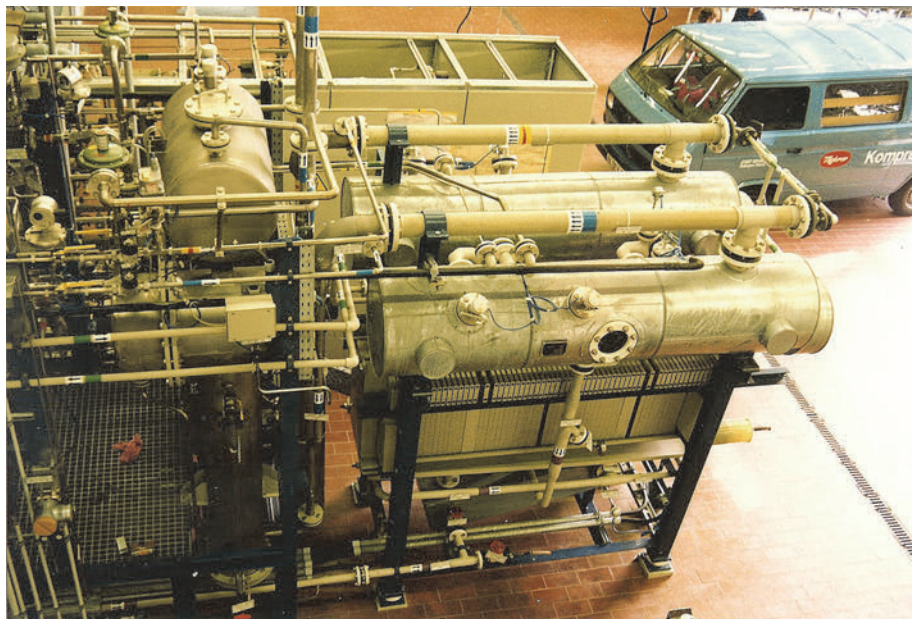


Abb. 1: 111 kW atmosphärischer alkalischer Wasserelektrolyseur; Quelle: A. Brinner, ZSW.

Atmosphärische alkalische Elektrolyseure mit gepumptem und Natur-Elektrolytumlauf sind momentan bis zu einer Leistung im Bereich von 2 Megawatt verfügbar.

Um die Investitionskosten und gleichzeitig die Betriebskosten einer elektrolytischen Wasserstofferzeugungsanlage senken zu können, wurde die atmosphärische Elektrolyse zur Druckelektrolyse weiterentwickelt. Für den stationären Betrieb ohne oder nur geringen elektrischen Leistungsschwankungen sind bereits sehr große Druck-Elektrolyseanlagen bis zu knapp 3,5 Megawatt Leistung realisiert worden. Abb. 2 zeigt zwei nebeneinander aufgestellte Großelektrolyseure für den Betrieb bei einem Druck von 30 bar, die jeder eine Produktionskapazität von über 480 Nm³/h Wasserstoffgas haben.



Abb. 2: 2 alkalische Druckelektrolyseanlagen nach dem Lurgi-Prinzip; Quelle: ELT; www.elektrolyse.de

Noch in der Entwicklung befindlich und industriell nur in kleiner Leistung verfügbar ist die sog. trockene Wasserelektrolyse, bei der das Wasser auf der Anodenseite eingespeist wird und der Ionentransport zwischen Anode und Kathode ohne leitfähige Flüssigkeit von einer ionenleitenden Membran, auf der die beiden Elektroden direkt aufgebracht sind, übernommen wird. Diese Elektrolysetechnologie PEM-Elektrolyse (engl.: **P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane) genannt, ist funktionell und materialeseitig mit der PEM-Brennstoffzellentechnik verwandt. Das Wasser wird bei der PEM-Elektrolyse auf der Anodenseite zugeführt. Die wesentlichen Vorteile dieser Elektrolyseart gegenüber der alkalischen Elektrolyse sind der Wegfall des Laugenkreislaufs und die Möglichkeit der enormen Erhöhung der Stromdichte, also der Gasproduktionsrate pro Elektrodenfläche.

Aufgrund der Vorteile der PEM-Elektrolysetechnologie gegenüber der alkalischen Technik sind intensive Entwicklungsanstrengungen im Gange, die Fertigungsentwicklung der Basistechnologie und die Skalierung in den industriell interessanten Leistungsbereich weit oberhalb 100 kW Leistung schnell voranzutreiben.

Im apparativen Aufbau gleicht ein PEM-Elektrolyseur einem alkalischen Druckelektrolyseur stark. Abgesehen vom Blockaufbau sind viele externe Subsysteme für beide Elektrolysearten identisch.

Aufbau von Elektrolyseuren

Bei beiden Elektrolysetypen ist der Block die zentrale Funktionskomponente. Er benötigt jedoch eine Reihe von peripheren Kreisläufen, Komponenten und Subsystemen, die die Nachspeisung von Speisewasser, Zufuhr der elektrischen Leistung, Abfuhr von Wärmeenergie, Sammlung und Trennung der Produktgase, Stickstoff-Intertisierung im Fehlerfall und weitere Anlagenfunktionen übernehmen. Die Zusammenfassung aller Subsysteme zu einer Funktionseinheit ist der Elektrolyseur.

Der atmosphärische Elektrolyseur mit externen Elektrolytsammelkanälen und Einzelzell-Gasabgabe in einen gemeinsamen Gasseparator ist ein sehr einfacher Apparat, der schon vor einigen Jahrzehnten entwickelt wurde. Hergestellt aus modernen Materialien und ausgerüstet mit katalytisch aktiven Elektroden, ist dieses Basisgerät aber auch heute noch ein kostengünstiger, hocheffizienter Wasserstofferzeuger. Das beschriebene Elektrolyseurkonzept sowohl mit Naturumlauf als auch mit gepumptem Elektrolyt-Kreislauf wird in weiterentwickelter Form heute noch bis in die Leistungsklasse knapp über 2 MW hinein gebaut.

Abb. 3 zeigt einen Elektrolyseur nach BAMAG-Prinzip mit 70 Zellen und einer elektrischen Anschlussleistung von ca. 1 MW.

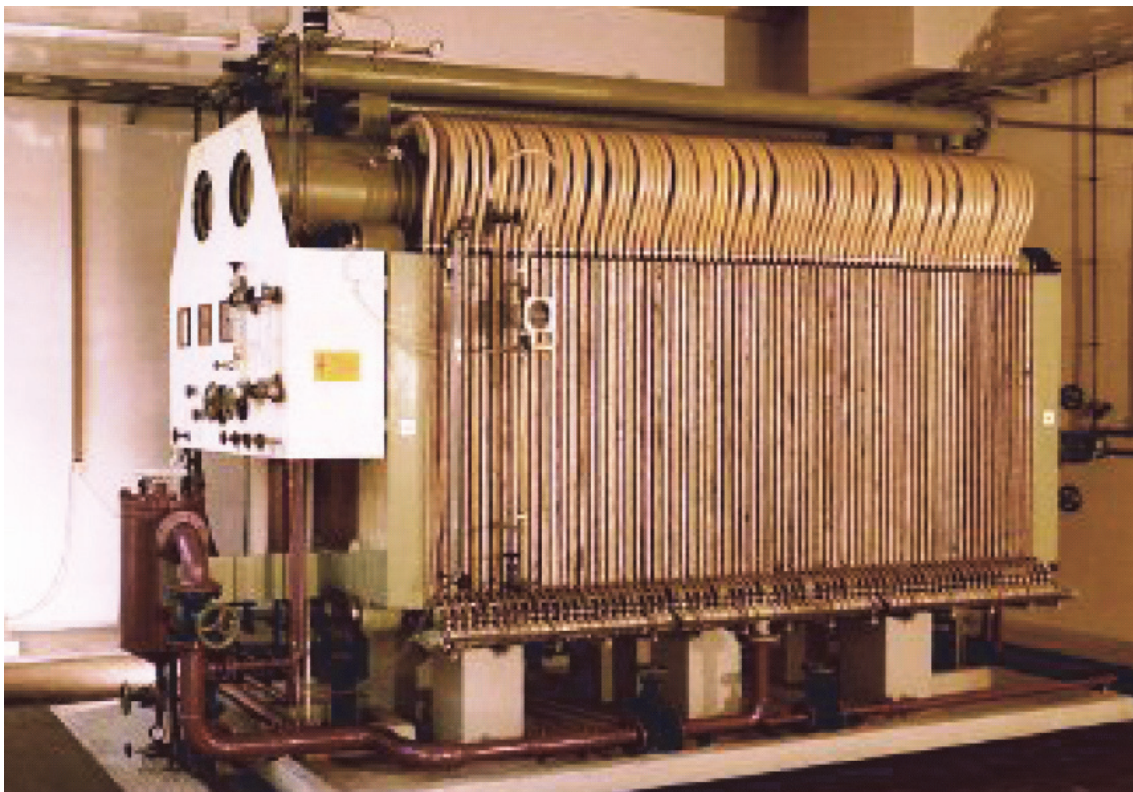


Abb. 3: 1 MW atmosphärischer alkalischer Elektrolyseur nach dem BAMAG-Prinzip; Quelle: B. Neumann, TU Hamburg-Harburg.

Atmosphärische und Druck-Elektrolyseure sind im apparativen Aufbau sehr ähnlich. Aufgrund der Druckregelung und der hohen Dichtigkeits-Anforderungen haben Druckelektrolyseure eine umfangreichere Betriebsausstattung. Demgegenüber ist ein wesentlich kompakterer Aufbau möglich.

Abb. 4 zeigt einen fortschrittlichen Druckelektrolyseur mit Benennung der Hauptkomponenten. Dieser Elektrolyseur wurde für den direkten verschalteten dynamischen Versuchsbetrieb mit einer Photovoltaikanlage konzipiert und konnte in verschiedenen Umbauversionen mehr als 15 Jahre erfolgreich betrieben werden.

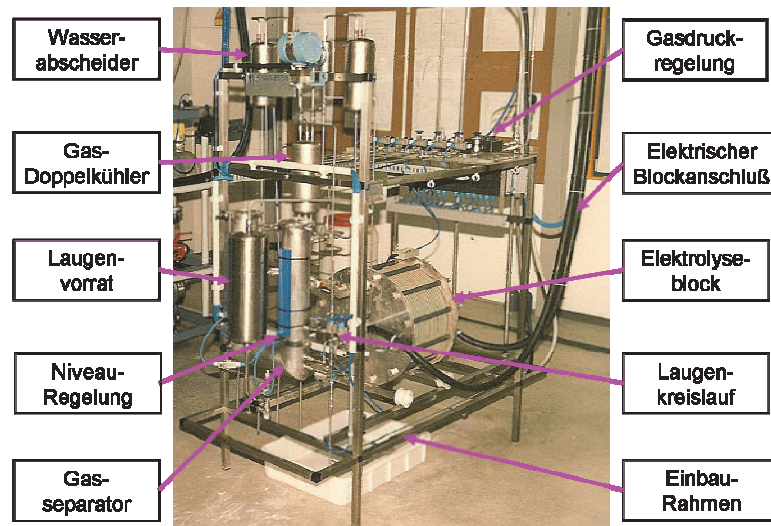


Abb. 4: Alkalischer Druckelektrolyseur mit 15 kW Leistung für den dynamischen Solarbetrieb; Quelle: A. Brinner, ZSW

Elektrolyseanlage

Der Begriff „Elektrolyseur“ bezeichnet prinzipiell nur den Apparat, der aus elektrischer Energie und Wasser durch „elektrochemische Wasserzersetzung“ die Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Zur Verfahrenstechnik einer Elektrolyseanlage, die Wasserstoff und Sauerstoff mit geforderter Reinheit abgibt, das Speisewasser der benötigten Aufbereitungsqualität für den Elektrolyseprozess bereitstellt und auch Abwärme und Kondensat soweit aufbereitet, dass eine Wiederverwendung im Elektrolyseur oder eine anderweitige Nutzung möglich ist, gehört noch ein wesentlich höherer apparativer Aufwand.

Die Funktionstrennung zwischen Elektrolyseur und Elektrolyseanlage ist deshalb sinnvoll, da die Anlagenfunktionen übergeordneter Teilsysteme auch für mehrere Elektrolyseure in einer Elektrolyseanlage gleichzeitig oder gemeinsam erfüllt werden können.

Abb. 5 das vereinfachte Prinzip-Fliessschema einer Elektrolyseanlage, mit der erweiterten Peripherie um die Kernsysteme „Block“ und „Elektrolyt-Kreislauf“.

Zu den primären Kernsystemen um den zentralen Elektrolyseblock gehören der Elektrolyt-Kreislauf mit Laugenaufbereitung (lila), die Wasseraufbereitung (hellblau) und die geregelte Wassernachspeisung (hellblau). Aus der Prozessabwärme wird mit dem Elektrolytumlauf über den Wärmeübertrager des primären Kühlmittel-Kreislaufs (mittelblau) thermische Nutzleistung (grau-braun) für andere Prozesszwecke oder für andere Anlagensysteme bereitgestellt. Die Produktgassysteme für Wasserstoff (rot) und Sauerstoff (dunkelblau) sind durch die beiden Gasabscheider mit dem Elektrolyt-Kreislauf stofftechnisch gekoppelt.

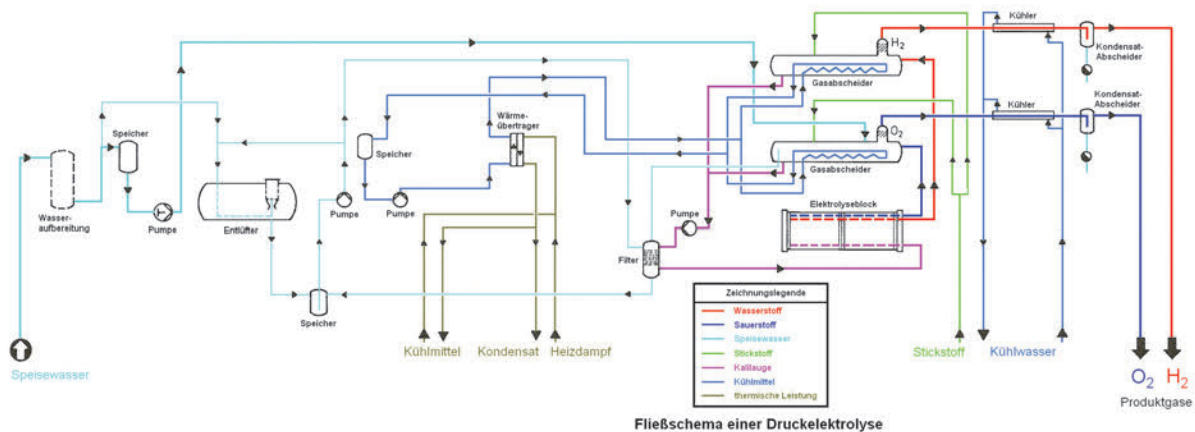


Abb. 5: Fließschema einer Druckelektrolyseanlage mit beidseitiger Produktgasaufbereitung; Quelle: Lurgi, Wasserstoff aus Wasser (erweitert und angepasst)

Zu den nach geschalteten Produktgassystemen gehören jeweils eine Gasnachkühlung und Kondensatabscheidung, möglichst mit direkter Kondensat-Rückführung in den Elektrolyt-Kreislauf. Dies dient sowohl der Betriebsoptimierung als auch dem Schutz der nachfolgenden Gassysteme vor aggressivem Kondensat. Zur Außerbetriebsetzung einer Elektrolyseanlage müssen alle gasführenden Teile mit Inertgas, meist Stickstoff, gespült werden bis sie keine explosiblen oder brennbaren Gasanteile oder Gemische mehr enthalten. Dieses Spülsystem (Abb. 5, grün) speist Stickstoff beidseitig nach dem Elektrolyseblock ein und spült alle Leitungen und Komponenten auch der nachfolgenden Systeme frei.

Zur Abgabe von Wasserstoff mit hoher Reinheit und vorgegebenem Druck hat eine Elektrolyseanlage üblicherweise drei zusätzliche aufeinander folgende Systeme. Zuerst wird der Wasserstoff vom Restsauerstoffgehalt und Wasser befreit. In einer Reinigungs- und Trocknungsanlage (RTA) mit einer Katalysatorpatrone wird der Restsauerstoffgehalt mit Wasserstoff zu Wasser rekombiniert. Das Gas mit dem Wasserdampfanteil wird gekühlt, und der Wasserdampf auskondensiert und abgeschieden. Damit erreicht man eine Wasserstoffreinheit von bis zu 99,9 Vol.-%.

Zusätzlich kann mit einer Kombination aus Gasvorwärmung, Druckwechselabsorption und Kühler der Restwassergehalt des Wasserstoffs soweit abgesenkt werden, dass die Gasreinheit 99,999 Vol.-% (Wasserstoff 5.0) erreicht. Der letzte Prozessschritt vor dem Verbraucher ist die Zwischenspeicherung mit Gasverdichter zur Einstellung des geforderten Druckniveaus für die Wasserstoffabgabe aus einem Speicherbehälter oder die Minimierung des Wasserstoffvolumens für den Gas-transport in einem transportablen Druckgasspeicher bzw. Pipeline.

Für die zusätzliche Verwendung des Sauerstoffs als Produkt mit vorgegebenen Reinheitsanforderungen muss ein vergleichbares Reinigungs- und Speichersystem für Sauerstoff in das Gesamtanlagenkonzept integriert werden.

Wasserstofferzeugungsanlage

Die oben beschriebene Elektrolyseanlage mit ihren Gas-Nachbehandlungsschritten ist das Kernsystem einer Wasserstofferzeugungsanlage. Jedoch ist eine ganze Reihe weiterer peripherer Systeme und Komponenten für die Komplettierung zur Wasserstofferzeugungsanlage und für den sicheren Betrieb notwendig.

Das Konzept einer Wasserstofferzeugungsanlage ist in Abb. 6 als Blockschaltbild dargestellt. Das Blockschaltbild zeigt auch, dass sich viele elektrische und verfahrenstechnische Funktionen einer solchen Anlage zu Funktionsgruppen und Teilsystemen zusammenfassen lassen, die von spezialisierten Fachfirmen als unabhängige Subsysteme separat bauen, in Betrieb nehmen und einstellen lassen, bevor die Gesamtanlage am Betriebsort aufgebaut wird.

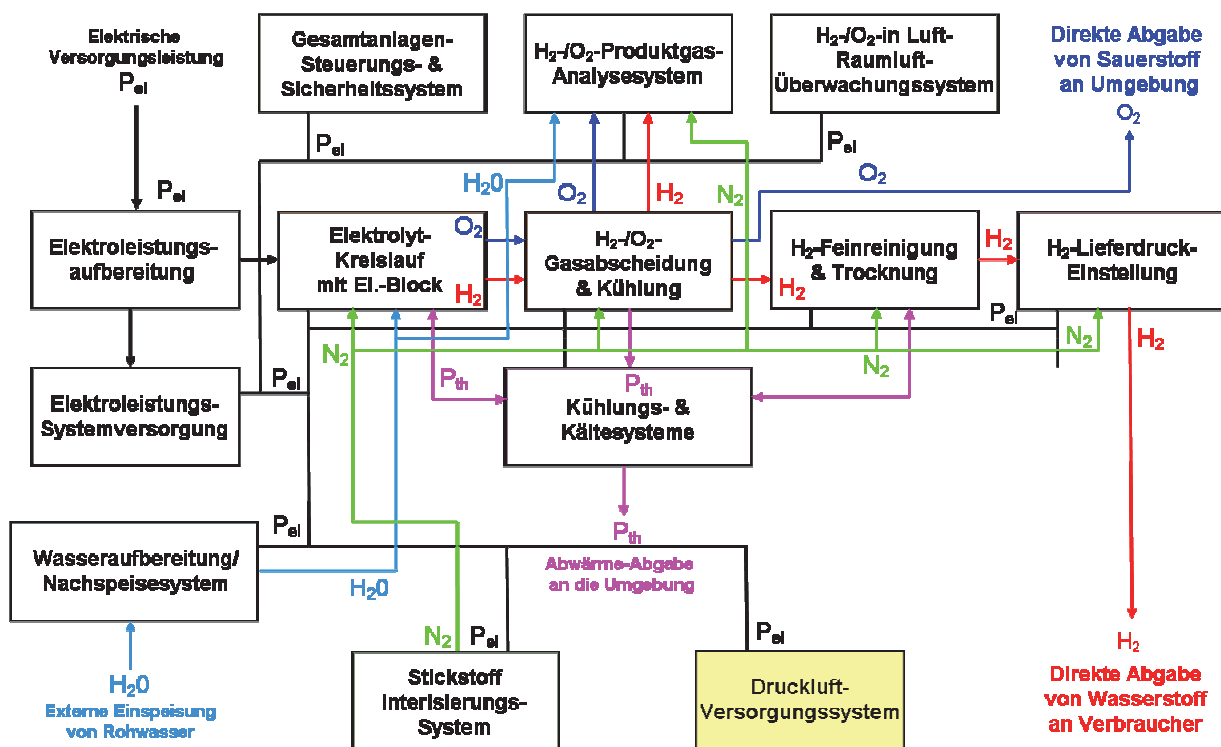


Abb. 6: Blockschaltbild einer Wasserstofferzeugungsanlage; Quelle: ZSW

Im Blockschaltbild 6 umfasst die oben beschriebene Elektrolyseanlage nur die Kette der Blöcke

- (1) „Elektrolyt-Kreislauf mit Elektrolyse-Block“,
- (2) „ H_2/O_2 -Gasabscheidung & Kühlung“,
- (3) „ H_2 -Feinreinigung & Trocknung“ sowie
- (4) „ H_2 -Lieferdruckeinstellung“.

In diesem Konzept ist keine Sauerstoff-Nutzung vorgesehen. Er wird nach Kühlung und Kondensatabscheidung direkt an die Umgebung abgegeben.

Die Wasserstofferzeugungsanlage wird mit der „Elektrischen Versorgungsleistung P_{el} “ versorgt. Sowohl eine Netzversorgung als auch der Betrieb mit einem einzelnen Energiewandler wie z.B. einer Windkraftanlage oder einem Photovoltaikfeld ist denkbar. Der größte Anteil der elektrischen Eingangsleistung wird von dem regelbaren Gleichrichter der „Elektroleistungsaufbereitung“ benötigt, der direkt mit dem Elektrolyseblock verbunden ist. Nur ein kleinerer Leistungsanteil, der sog. Eigenverbrauch, wird für den Betrieb aller Anlagen-Hilfssysteme benötigt und mit dem Teilsystem „Elektroleistungs-Systemversorgung“ bereitgestellt. In einer fortschrittlichen Wasserstofferzeugungsanlage liegt der Eigenverbrauch im jährlichen Durchschnitt merklich unter 10 %.

Das Reinwasser wird üblicherweise mit dem Teilsystem „Wasseraufbereitung/ Nachspeisung“ aus dem zur Verfügung stehenden Rohwasser aufbereitet und dem „Elektrolyt-Kreislauf“ zugeführt. Das Reinwasser muss eine geringe elektrische Leitfähigkeit haben, alle Schmutzbestandteile müssen herausgefiltert und schädliche Ionen entfernt sein. Pro Kubikmeter Wasserstoffgas werden circa 0,8 Liter Wasser benötigt. Im Gesamtsystem ist auch eine Stickstoffversorgung für die Freispülung aller gasbelasteten Anlagenteile von den Produktgasen Wasserstoff und Sauerstoff, die sog. Inertisierung an die Umgebung vor Öffnung oder Arbeiten an der Anlage enthalten. Im Blockschaltbild ist das System „Stickstoff-Inertisierungssystem“ bezeichnet. Ein weiteres heute noch notwendiges peripheres Teilsystem ist die „Druckluftversorgung“, die der Versorgung von druckluftbetriebenen Komponenten in den Wasserstoff- und Sauerstoff-Teilsystemen dient. Die Ansprüche an die Druckluftqualität sind die gleichen wie in anderen chemischen Anlagen. Der Entwicklungstrend geht allerdings aus Kosten- und Zuverlässigkeitsgründen dahin, den Gesamtanlagenbetrieb auf schnelle, effiziente elektrische Antriebe umzustellen. Für das Subsystem „Kühlungs- und Kältesysteme“ kann teilweise auf effiziente Standardsysteme nach dem aktuellen Stand der Technik zurückgegriffen werden. Die Aufgaben sind Wärmeabfuhr aus dem Elektrolytkreislauf und den Teilsystemen Gaskühlung, Wasserkondensation, Gasreinigung, Gastrocknung und Gasverdichtung. Eine Weiterentwicklung und Spezialisierung wird im Zuge der Weiterentwicklung der dynamisch und intermittierend betriebenen Elektrolysetechnik für den Einsatz mit regenerativen Energiewandlern notwendig. Die Teilsysteme „ H_2/O_2 -Produktgasanalysesystem“ und „ H_2/O_2 -in-Luft-Raumluft-Überwachungssystem“ sind momentan bewährte Standardsysteme, die einen ausgezeichneten aktuellen Stand der Technik haben. Aber auch hier wird mit der Weiterentwicklung der Gesamtanlage eine separate Weiterentwicklung in Richtung automatisierter Betrieb, Verlängerung von Wartungs- und Prüfintervallen für den kosten-effizienten Betrieb einer Wasserstofferzeugungsanlage wichtig sein.

Das Raumlufüberwachungssystem überwacht die Anlagenbetriebsräume auf ihren Wasserstoff- und Sauerstoff-in-Luft-Gehalt. Das Produktgasanalysesystem überwacht kontinuierlich die produzierten Produktgase direkt am Ausgang des Elektrolyseurs auf gegenseitige Gasverunreinigung. Die beiden Gasüberwachungssysteme sind wesentliche Elemente der Anlagen-Betriebssicherheit und unterliegen deshalb strengen Zulassungs- und Wartungskriterien. Das „Gesamtanlagen-Steuerungs- und Sicherheitssystem“ steuert und regelt den Betrieb der Wasserstoff-Erzeugungsanlage. Aufgrund seiner Funktion sowohl als Prozessleitsystem für den Normalbetrieb und auch als Sicherheitssystem für die sichere Reaktion bei Anlagenfehlern werden besonders hohe Anforderungen an die Systemtechnik und ihre Programmierung gestellt.

Durch Erhöhung des Elektrolyse-Betriebsdrucks kann in einem kompakten verfahrenstechnischen Apparat eine erhebliche Leistungsdichte (umgesetzte elektrische Leistung im Verhältnis zu produzierter Gasmenge) erzielt werden. Abb. 7 zeigt beispielhaft die Vorderansicht des Anlagen-Betriebsgebäudes der weltweit ersten Solar-Wasserstoff-Produktionsanlage des Projektes HYSOLAR in Saudi Arabien. Mit direkter Photovoltaikfeld-Kopplung konnte eine elektrische Spitzenleistung von 350 kW zur Wasserstoffproduktion genutzt werden. Im netzgekoppelten Betrieb lag die elektrische Dauerleistung sogar bei 0,5 MW. Der Gesamtanlagenaufbau nahm eine Fläche von nicht mehr als 102 m² in Anspruch.

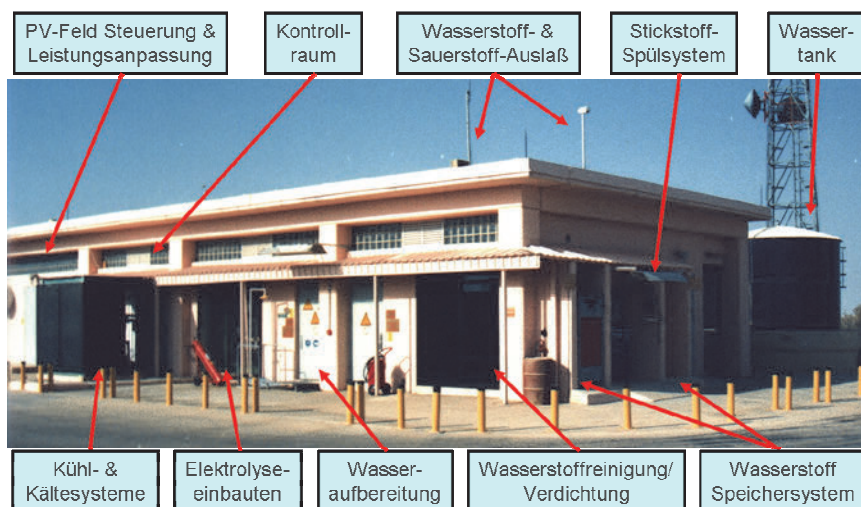


Abb. 7: Betriebsgebäudeansicht der 350kW Wasserstofferzeugungsanlage in Riad/ Saudi Arabien;
Quelle: A. Brinner, DLR-TT

Im Verhältnis zu dieser 1993 in Betrieb gegangenen Demonstrationsanlage für den Solarbetrieb, die maximal 95 Nm³/h Wasserstoff erzeugen konnte, ist heute auf der gleichen Fläche eine alkalische Elektrolyseanlage mit einem Produktionskapazität von etwa 330 Nm³/h installierbar. Leistungsdichte und Kompaktaufbau lassen sich noch weiter steigern.