

ISBN 3-88314-382-0

Forschungsbericht 110

Bundesanstalt für
Materialprüfung (BAM)
Berlin

Wasserstoff als Energieträger

von Dr. Hermann Walde (Mitglied des Kuratoriums der BAM i. R.)
Dr. Bernhard Kropp

Februar 1985

32 Seiten, 16 Abbildungen, 6 Tabellen

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1 Telex 183 261 bamb d Telefax (030) 8 112 029

Copyright © 1985 by Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Verlag und Vertrieb:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Postfach 10 11 10, 2850 Bremerhaven 1
Telefon (0471) 46093-95

Zusammenfassung

Die Wasserelektrolyse, die elektrolytische Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff, das Schulbeispiel für die wäßrige Elektrolyse, hat seit hundert Jahren die Elektrochemiker beschäftigt und fasziniert. Selten ist auf einem speziellen technischen Arbeitsgebiet eine solche Fülle von Ideen und technischen Vorschlägen entstanden, was schon ein flüchtiger Einblick in die Patentliteratur auf diesem Gebiet beweist. Auf Wasserstoff als leicht speicherbare „Zwischenenergie“ sollte sich die moderne Energiewirtschaft als eine wichtige Säule stützen. Die „Norsk Hydro“ in Norwegen baute die erste große Wasserelektrolyse der Welt zur Gewinnung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese. Weitere große Anlagen wurden in Ägypten, Indien und Peru gebaut. Auf der Jahrestagung der deutschen Elektrochemiker in Lindau 1968 wurden in der Euphorie des „billigen Atomstromes“ Preise für die Kilowattstunde genannt, die der industriellen Elektrochemie eine große Zukunft verhieß. In der Energiekrise von 1973 mit der Preisexplosion für Erdöl begannen die Strompreise eine stürmische Aufwärtsentwicklung, die durch die steigenden Kosten für Kraftwerksneubauten verstärkt wurde.

Aber der „reine Wasserstoff“ als bevorzugter Energieträger und seine Umweltfreundlichkeit geben immer wieder die Veranlassung, sich mit seiner Herstellung zu beschäftigen, und Energiewirtschaftler und Elektrochemiker unterhalten sich regelmäßig auf Kongressen und Symposien über die Weiterentwicklung der Wasserelektrolyse und deren Verbilligung. Der größte Konkurrent der Wasserelektrolyse ist die Gewinnung über das Erdöl. Nachdem die Norsk Hydro ein großer Erdölproduzent geworden ist, wird dort ständig abgewogen, mit welchen Erzeugnissen ein optimaler Preis für den elektrischen Strom erzielt werden kann. Dabei ist die ursprünglich große Wasserelektrolyse zugunsten der Erzeugung von Chlor und PVC-Kunststoff sowie Magnesium und Aluminium stillgelegt worden.

Die nachstehenden Ausführungen sollen dazu beitragen, die Möglichkeiten der Weiterentwicklung der Wasserelektrolyse und der Wasserstofftechnologie aufzuzeigen und einen Überblick über diese Entwicklungen zu geben.

Abstract

A survey is given of different methods concerning the production of hydrogen as well as technical and economical aspects. The potential of development of corresponding technology is shown off. This paper presents a lot of figures and 56 references.

Energiewirtschaft — Hydridspeicher — Forschungsförderung — Thermochemische Kreisprozesse — Kohlevergasung — Katalysatorelektroden — Druckelektrolyse — Wasserdampfelektrolyse

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Verwendung von Wasserstoff	1
1.1 Ammoniaksynthese	1
1.2 Hydrierprozesse	2
1.3 Hüttenwerke	2
1.4 Schutzgas	2
1.5 Knallgasflammenreaktionen	3
1.6 Sonstige Einsatzgebiete	3
2. Wasserstoff-Energiewirtschaft	5
2.1 Konzept	5
2.2 Transport des Energieträgers Wasserstoff	5
2.3 Speicherung von Wasserstoff	6
2.3.1 Betrachtungen zur Speicherung und zum Transport als Flüssigwasserstoff	6
2.3.2 Hydridspeicher	6
2.3.3 Wasserstoffspeicher	8
3. Herstellung von Wasserstoff mittels chemischer Prozesse	9
3.1 Vergasung fossiler Rohstoffe	9
3.2 Wasserstoffgewinnung aus wasserstoffreichen Gasen	11
3.3 Herstellung von Wasserstoff über thermochemische Kreisprozesse	12
3.4 Photochemische Wasserstofferzeugung	13
4. Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse	15
4.1 Technischer Stand der Wasserelektrolyse	15
4.2 Entwicklungsmöglichkeiten der Wasserelektrolyse	17
4.2.1 Grundlegende Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus	17
4.2.2 Forschungsförderung	18
4.2.3 Technischer Fortschritt	19
4.3 Elektrolyse unter Druck	20
4.4 Wasserelektrolyse bei höheren Temperaturen	21
4.5 Wasserdampfelektrolyse	21
4.6 Charakteristische Eigenschaften der elektrolytischen Wasserstofferzeugung	23
4.7 Strombelastung und Anlagegröße	25
5. Kostenvergleich der verschiedenen Verfahren	26
6. Zusammenfassung und zukünftige Entwicklung	27
7. Literaturverzeichnis	28

1. Verwendung von Wasserstoff

Im folgenden werden einige wichtige Anwendungen von Wasserstoffgas zusammengestellt. Sie geben einen Eindruck von der Bedeutung dieses Rohstoffes in unserer technischen Welt. So zeigt uns die Abbildung 1 [53] die wichtigsten Herstellungs- und Verwendungsmöglichkeiten.

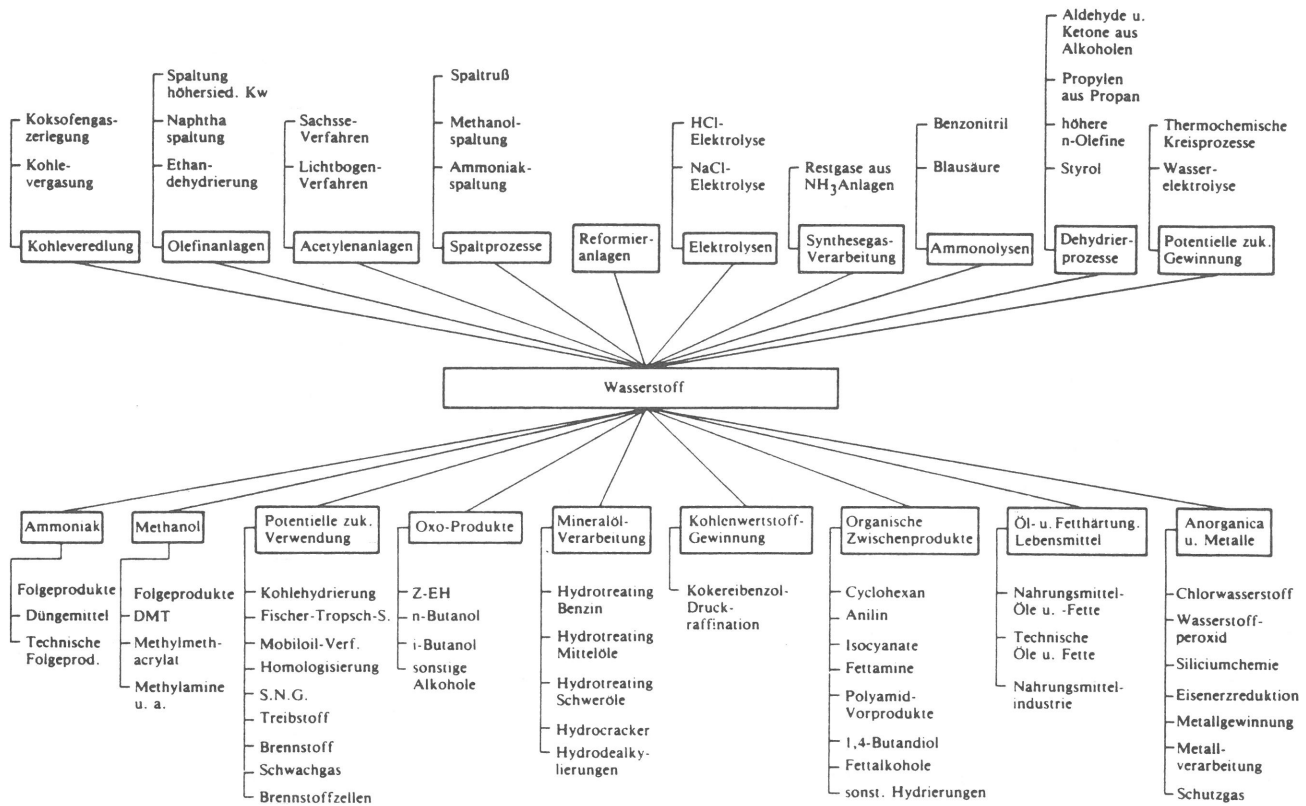


Abb. 1
Marktstruktur von Wasserstoff

Nach Schätzungen entsteht zur Jahrhundertwende in der Bundesrepublik Deutschland ein Energiebedarf von 450 Mio. t SKE in Form von Sekundärenergieträgern. Bei einer realistisch angenommenen technologischen Weiterentwicklung könnte hiervon 1/3 auf den Wasserstoff entfallen (ca. $10^{12} \text{ m}_N^3 \text{ H}_2$) [1].

Bei der Erzeugerseite kann für die mittlere Zukunft mit einer Schwerpunktverschiebung zugunsten der Kohle, bei der Verbraucherseite zugunsten alternativer Energieträger gerechnet werden [53].

1.1 Ammoniaksynthese

Eine moderne Ammoniaksynthese als selbständiger autarker Produktionsbetrieb wird normalerweise ihren Wasserstoffbedarf aus Kohle nach dem Wassergasverfahren decken, sofern nicht Kokereigas oder andere Kohlenwasserstoffe zu niedrigeren Preisen zur Verfügung stehen. Dabei kann natürlich der Prozeß so gesteuert

werden, daß durch Zumischung von Luft gleich die für die Synthese erforderliche Stickstoff-Wasserstoff-Mischung gewonnen wird. Oder aber der Wasserstoff fällt bei anderen Prozessen an und findet in einer Ammoniaksynthese eine sinnvolle und wirtschaftliche Verwendung.

1.2 Hydrierprozesse

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Hydrierprozessen in der organischen Chemie, die meistens mit petrochemischen Anlagen gekoppelt sind und so ihre eigenen Wasserstoffquellen haben. Bei diesen Prozessen muß der Wasserstoff meist sehr gut gereinigt werden, um eine Vergiftung der Katalysatoren zu vermeiden. Im besonderen Maße trifft dies bei der Hydrierung pflanzlicher und tierischer Öle (Sojabohnen oder Fischöle) zum Zwecke der Herstellung konsistenter Speisefette (Margarine) zu. Hier hat sich dann auch in den letzten Jahren der Elektrolytwasserstoff ein weites Arbeitsgebiet erobert. Zahlreiche Anlagen, meist in der Größenordnung zwischen 20 und 80 Nm³ Wasserstoff/Stunde, in einzelnen Fällen aber auch bis 500 Nm³, sind hier neu oder als Ersatz für ältere Anlagen aufgestellt worden. Die einfache, wenig Wartung erfordernde Betriebsweise und der Fortfall von Betriebsstoffen (außer Wasser) hat diesen Anlagen eine große Verbreitung vor allem auch in Entwicklungsländern verschafft, die im Zuge einer Hebung des Lebensstandards beispielsweise zur Verwendung von Margarine übergehen. So werden z. B. Fetthärtungsanlagen von einschlägigen Maschinenfabriken oft gleich zusammen mit einer Elektrolytwasserstoffanlage als Betriebseinheit geliefert.

1.3 Hüttenwerke

Während Eisenhüttenwerke nahezu ausschließlich fossile Rohstoffe für die Reduktion von Eisen zu metallischem Eisen einsetzen, haben Arbeiten der TH Aachen [2] gezeigt, daß sich Wasserstoff auch hier als Reduktionsmittel verwenden läßt. Umsatzgrade von 95 % bei 800 °C in einem Fließbettreaktor sind erreichbar.

1.4 Schutzgas

Die Nachfrage nach hitzebeständigen und härteren Materialien - insbesondere bei der Verwendung in der Luft- und Raumfahrt-

industrie - bedingt den Einsatz steigender Mengen Wasserstoff als Schutzgas für die Wärmebehandlung von Sintergut (z.B. Wolframcarbid). Allgemein setzt sich die Verwendung von Elektrolysewasserstoff hierfür durch. Die völlige Freiheit dieses Gases an Stickstoff und Kohlenstoff verhindert die unerwünschte Bildung von Nitriden und Carbiden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Herstellung von Halbleitern, Elektronenröhren und Glühlampen, wo die Anforderungen an die Reinheit des Wasserstoffes, der auch frei von Edelgasen sein muß, sehr hoch geworden sind. Bei der Herstellung von Halbleitermaterialien - insbesondere Silizium und Germanium - dient hochreiner Elektrolysewasserstoff als Trägergas.

1.5 Knallgasflammenreaktionen

Bei der Herstellung künstlicher Saphire und Rubine für Schmuckzwecke und technische Anwendung, wie Lager von Präzisionsinstrumenten und Laser, wird elektrolytisch gewonnener Wasserstoff mit reinem Sauerstoff in einer Knallgasflamme umgesetzt. Hier wird bei einer Temperatur von ca. 2100 °C Aluminiumoxid geschmolzen, dessen Tropfen bei Erstarrung die bekannten Edelsteine bilden.

1.6 Sonstige Einsatzgebiete

Technisch interessant wenn auch wirtschaftlich von geringerer Bedeutung ist die Verwendung von Wasserstoff für das Arcatom-Schweißverfahren und als Kühlmittel bei großen elektrischen Maschinen. Beim letzteren Verfahren wird der kleine Reibungskoeffizient des Wasserstoffes und seine hohe Wärmeleitfähigkeit dazu ausgenützt, die bei diesen großen Maschinen auftretende Erwärmung zwischen Rotor und Stator so niedrig wie möglich zu halten. Bei den letztgenannten Anwendungen spielen infolge der geringen benötigten Mengen natürlich die Herstellungskosten des Wasserstoffes eine untergeordnete Rolle. Der Wegfall kostspieliger Nebenanlagen zur Reinigung - insbesondere zur Entschwefelung des Gases - wiegen die höheren Energiekosten für die elektrolytische Herstellung mehr als auf. Als weiterer Vorteil der elektrischen Arbeitsweise ist zu werten, daß eine eigene Wasserstoffanlage in unmittelbarer Nähe des Verbrauchers aufgestellt werden kann und man somit von Zulieferungen und lästigen Transporten unabhängig wird, zumal das hohe Gewicht der Stahlflaschen einen solchen Transport so aufwendig macht.

Seit 1973 wurden Versuche von der DFVLR und dem Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren Stuttgart durchgeführt, ein Kraftfahrzeug mit Flüssigwasserstoff zu betreiben. Besonderes Augenmerk wurde hierbei der Sicherheit im Umgang mit Flüssigwasserstoff geschenkt. Nach [54] liegen die Hauptprobleme, Wasserstoff als neuen Sekundärenergieträger auf breiter Basis für den Kraftfahrzeugverkehr nutzbar zu machen, nicht in Sicherheits- oder anderen technischen Problemen, sondern in der Errichtung eines flächendeckenden Tankstellennetzes.

2. Wasserstoff-Energiewirtschaft

2.1 Konzept

Die Entdeckung von Mitarbeitern des Brookhaven National Laboratory [3, 4] in den USA, daß sich aus bestimmten Legierungen hydridbildender Elemente reversible Wasserstoffspeicher herstellen lassen, führte Ende der 60er Jahre zur Ausbildung eines neuen Energiekonzeptes, bei dem dem Wasserstoff eine wesentliche Rolle als sekundärem Energieträger zukommt (Abb. 2).

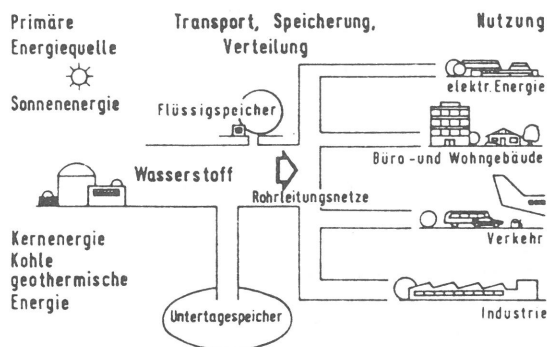


Abb. 2
Das Konzept der Wasserstoff-Energiewirtschaft
(Escher Technology Associates 1977)

Auf dem Wege zur Realisierung dieses Energiesystems müssen volkswirtschaftliche Lösungen für die Probleme Erzeugung, Speicherung und Verwendung gefunden werden.

Die Kapitel 3 und 4 befassen sich mit dem Gebiet Erzeugung von Wasserstoff.

2.2 Transport des Energieträgers Wasserstoff

Die geringsten Schwierigkeiten eines breiten Einsatzes der Wasserstoffökonomie dürften bei Fragen des Transportes liegen. Vergleicht man den spez. Energieinhalt verschiedener Brennstoffe miteinander (Tab. 1), so stellt man fest, daß etwa 1 kg Steinkohle, 1 l Benzin, 1 l Heizöl oder 1 m³_N Erdgas einander äquivalent sind. Jedoch entsprechen einem m³_N Erdgas etwa drei m³_N Wasserstoff.

Tabelle 1
Energieinhalt verschiedener Brennstoffe

Brennstoff	Heizwert H _u (kJ)	entsprechende H ₂ -Menge (m ³ _N)
1 kg Steinkohle	ca. 30 000 - 35 000	3,3
1 l Heizöl	ca. 36 000 - 38 000	3,4
1 l Benzin	ca. 31 000 - 33 000	2,9
1 m ³ _N Erdgas	ca. 33 000	3,1
1 m ³ _N Wasserstoff	10 700	1

Wie Erfahrungen mit einem Fernleitungsnetz für Wasserstoff (20 bar) an der Ruhr gezeigt haben [5], können bei dreifacher Pumpleistung für gleichen Energiestrom dieselben Rohrleitungen wie für Erdgas verwendet werden. Die spezifischen Transportkosten können in einer Größenordnung von 2 - 3 DPf/m³_N erwartet werden [6]. Der Transport von Wasserstoff in Hochdruckflaschen gehört seit Jahrzehnten zum Stand der Technik und gilt bis zu einem Monatsverbrauch von einigen 100 000 m³ als rentabel [6].

2.3 Speicherung von Wasserstoff

2.3.1 Betrachtungen zur Speicherung und zum Transport als Flüssigwasserstoff

Die Verwendung von Flüssigwasserstoff gewinnt in der Bundesrepublik zunehmend an Bedeutung. So werden für die Entwicklung von Raketenhochdrucktriebwerken ca. 25 m³/Monat benötigt. Dabei gehören Tankwagen mit 6 m³ Inhalt in den USA zum Stand der Technik [6].

2.3.2 Hydridspeicher

Von grundlegender Bedeutung für transportable Speicher gelten die Untersuchungen von Reilly und Wiswall [7, 8] sowie von Kuijpers et al. [9, 10] über hydridbildende Legierungen der Elemente Mg, Ni, Cu, Fe, Ti und La.

In der Abbildung 3 werden Wasserstoffabsorptionsisothermen der Legierung LaNi₅ dargestellt.

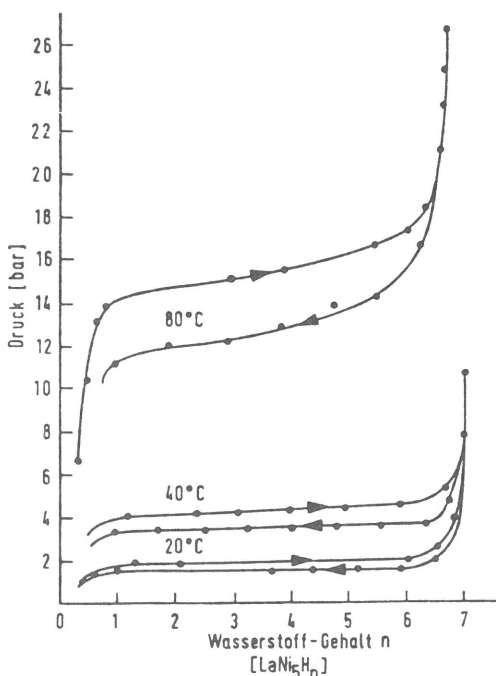


Abb. 3
Wasserstoff-Absorptionsisothermen von LaNi₅ mit
Hysterese, nach Kuijpers und van Mal [8]

Nach Buchner [11] würde ein Hydridspeicher in einem konventionellen PKW anstelle des Benzintanks eine Reichweite von 250 km ermöglichen. Allerdings belastet ein solcher Speicher das Fahrzeug zusätzlich mit ca. 600 kg.

Die größten Probleme für die Umrüstung des Straßenverkehrs auf den Wasserstoff als Energieträger bestehen in der zentralen Erzeugung und der gewünschten dezentralen Verteilung (Tankstellen) einerseits und andererseits in der technischen Auslegung des Wärmeaustausches der Wasserstoffspeicher bei definierter Fahrdynamik [12].

Vergleicht man die Energiedichten von Hydridspeichern mit Energiespeichern in Form von Benzintanks, so kann man in grober Näherung sagen, daß erstere bei gleichem Gewicht 3mal voluminöser und bei gleichem Volumen 10mal schwerer sind.

Überlegungen zum Einsatz von Wasserstoffspeichern als Energiespeicher in Wohnhäusern findet man bei Wenzel [13].

Die folgende Tabelle 2 zeigt verschiedene reversibel aufladbare Energiespeicher, deren Prinzip, erreichbare Energiedichten sowie Angaben über Temperaturen für Lade- und Entladezustand.

Tabelle 2

Prinzip	Substanz	Temperatur °C	Energiedichte kWs/l
Latente Wärme	Paraffin	40 ... 80	150
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32	200
	LiF	827	1800
Temperaturwärme	Wasser	40 ... 90	200
	He(g, 100 bar)	$\Delta T = 100$	6
Chemische Energiespeicher	FeTi/H ₂	- 20... 100	1400
	Mg/H ₂	200... 400	3600
	U/H ₂	200... 600	8000
	Li/H ₂	500...1000	4500
	Y/H ₂	>1000	
Elektrochemische Energiespeicher	Ag-Zn Batterie	20	360 - 720
	Pb-Akku	20	220 - 280
	Na-S-Akku	300	700

Wie man dieser Tabelle entnehmen kann, zeichnet sich der FeTi/H₂-Speicher durch relativ hohe Energiedichte bei Umwandlungstemperaturen im Bereich der Umgebung aus.

Die folgende Abbildung 4 (entnommen aus [13])¹⁾ zeigt, wie sich unter Ausnutzung spezieller energetischer Effekte der Wasserstofftechnologie "Sonnenwärme" für die folgende Heizperiode einsammeln und speichern läßt:

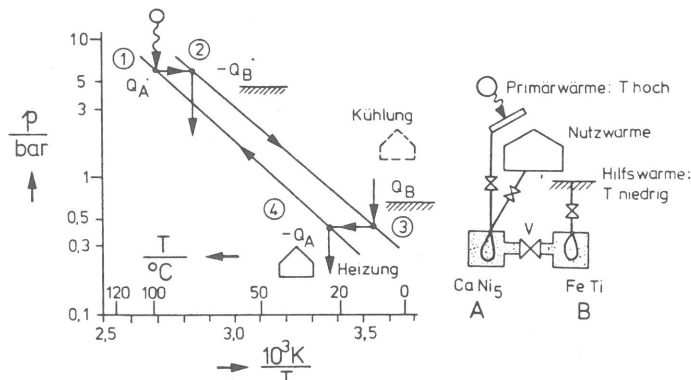


Abb. 4

Schema der Solarwärmespeicherung und Hausklimatisierung mit Hilfe von Metallhydriden (rechts). Als Primärenergiequelle ist ein Flachsolarkollektor bei rd. 100°C angenommen, als Hilfswärmebad die Erde auf einem Temperaturniveau von rd. 10°C. Als Wärmespeicher und Wärmetransformatoren dienen zwei Metallhydridspeicher mit CaNi_5 - und $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ -Pulver, zwischen denen Wasserstoffgas durch Öffnen des Ventils V ausgetauscht werden kann. Wärmeaustauscher koppeln die beiden Hydridbehälter außerdem an die Primärenergiequelle, an das Hilfswärmebad oder an den Verbraucher, ein Haus.

Links ist der Verlauf der Plateau-Wasserstoffdrücke als Funktion der Temperatur aufgetragen. Verschiedene Betriebsarten des Systems sind nun denkbar.

- Einspeisung von Solarwärme in den CaNi_5/H_2 -Speicher am Punkt 1 führt zum Transfer des Wasserstoffs in den FeTi -Speicher (Punkt 2), der die Reaktionswärme an das Erdbad abgibt. Die Wärme ist damit in CaNi_5 gespeichert.
- Transfer von Wasserstoff aus dem FeTiH_2 -Speicher unter Nutzung der Erdwärme (Punkt 3) in den CaNi_5 -Speicher erlaubt eine Einspeisung der dabei gewonnenen Wärme auf höherem Temperaturniveau als die Erde in das Haus: Heizung (Punkt 4).
- Soll Wärme aus dem Haus abgeführt werden (Klimatisierung), so wird der FeTi -Speicher thermisch an das Haus angekoppelt (Punkt 3). Wasserstoffgas wird unter Wärmeaufnahme ausgetrieben und im CaNi_5 -Speicher eingelagert (Punkt 4). Die dabei freiwerdende Reaktionswärme wird an die Erde abgegeben.

Im Prinzip funktioniert die Autoklimatisierung auf gleiche Weise. Die spezifische Wärme der Speicher ist verhältnismäßig klein. Die Reaktionswärme würde ausreichen, um die Temperatur um rd. 400 bis 500°C zu ändern.

2.3.3 Wasserstoffspeicher

Die Speicherung von Wasserstoff ermöglicht die Umwandlung relativ preiswerter elektrischer Energie aus intermittierend arbeitenden Erzeugern (Wind- und Solarkraftwerke) und herkömmlichen Kraftwerken zu Schwachlastzeiten in teuren "Spitzenstrom". Jedoch ist dieses Konzept wegen seiner schlechten Wirkungsgrade [14] und der damit verbundenen thermischen Umweltbelastung einerseits und dem durch die Bildung explosiver H_2/O_2 -Gemische gegebenen Sicherheitsrisiko andererseits gegenüber dem Betrieb von Spitzenlastkraftwerken noch nicht ökonomisch [15].

3. Herstellung von Wasserstoff mittels chemischer Prozesse

Für die Herstellung von Wasserstoff werden im wesentlichen die Rohstoffe Rohöl, Erdgas, Kohle und Wasser verwendet. Die folgende Tabelle 3 gibt die absoluten und relativen Anteile der Welt-Wasserstofferzeugung im Jahre 1974 wieder [5].

Tabelle 3

Verfahren	Rohstoff	Menge (10^9 m^3)
petrochemisch	Rohöl	131
	Erdgas	81
Vergasung Dampf/Eisen	Kohle, Koks	44
Elektrolyse		7
Sonstige		7

Von entscheidender Bedeutung für die Stellung des Wasserstoffes als sekundärem Energieträger sind die Wirkungsgrade, mit denen er aus primären Energiequellen erzeugt werden kann [16].

In der Tabelle 4 sind die Wirkungsgrade wichtiger Prozesse zusammengestellt:

Primärenergie	Prozeß	Wirkungsgrad (%)
Fossiler Brennstoff	Kohlevergasung	55
	Kraftwerk, Elektrolyse	28
Kernbrennstoff	Kraftwerk, Elektrolyse	23
	Kraftwerk, Chem. Kreisprozeß	18

3.1 Vergasung fossiler Rohstoffe

Wegen des im Vergleich zu den anderen drei genannten Verfahren günstigen Wirkungsgrades der Wasserstofferzeugung aus fossilen Rohstoffen sowie relativ geringer Investitions- und Betriebskosten [48] sollen zunächst einige wichtige Tatsachen dieser Technologien genannt werden. Hierbei soll die Verwendung von Kohle im Vordergrund stehen, da Importabhängigkeiten der deutschen Wirtschaft bei Erdöl und Erdgas langfristig verringert werden sollen [52].

Mit dem bei uns durchgeführten Verfahren der Kohlevergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf werden etwa 15 % des Weltbedarfs an

Wasserstoff gedeckt. Dabei werden etwa 30 bis 40 % der Kohle zu CO_2 umgesetzt, um die Spaltungsenergie des Wassers aufzubringen. Bei verschiedenen Varianten werden Temperaturen bis $2000\text{ }^\circ\text{C}$ und Drücke bis 30 bar angewendet. Die technische Entwicklung dieser Prozesse ist in lebhafter Entwicklung begriffen [17 - 20]. Erzeugungskosten von rund $0,50\text{ DM/m}_\text{N}^3$ entsprechen etwa den Kosten für die Herstellung von Wasserstoff aus Schweröl. Zur Zeit günstiger sind die ökonomischen Bedingungen für Methanspaltanlagen.

Bei optimistischer Einschätzung der deutschen Kohleförderungskapazitäten in den 90er Jahren würden diese bei Ersatz von Erdöl durch Wasserstoff und Hydrierprodukte aus Steinkohle unseren Erdölimport nur auf 70 bis 80 % verringern [16]. In der folgenden Abbildung 5 sind die drei bekanntesten Gasgeneratoren für die autotherme Kohlevergasung dargestellt [11].

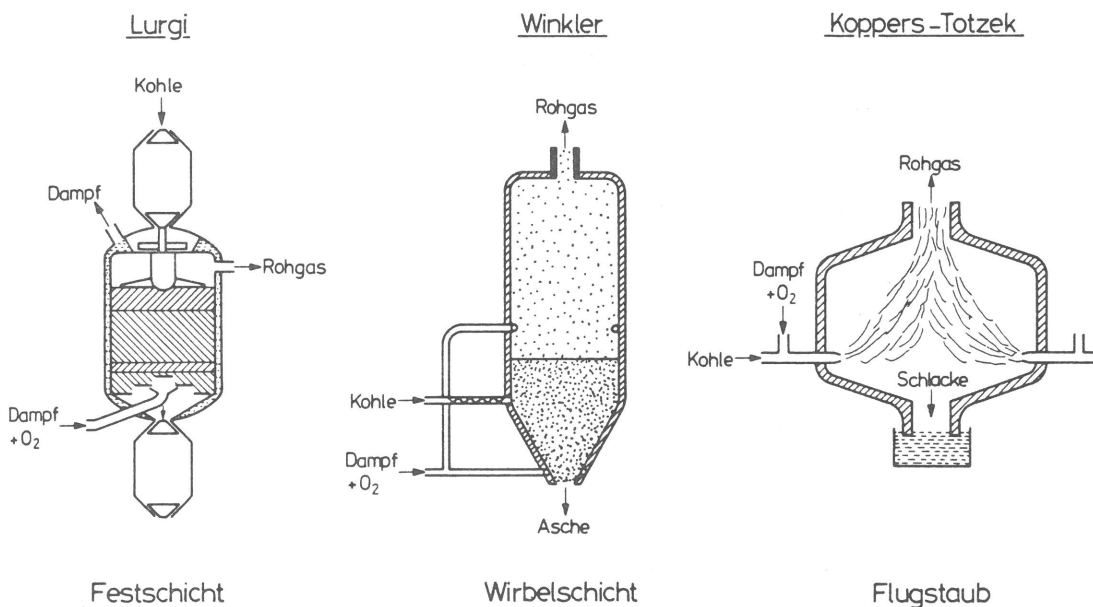


Abb. 5
Die drei Typen von Gasgeneratoren für die Kohlevergasung (van Heek [11])

Ergibt sich die Notwendigkeit, Kohle einzusparen, so kann man prüfen, ob es möglich ist, Hochtemperaturwärme eines Kernreaktors in den Kohlevergasungsprozeß einzukoppeln. Nach Peters [21] und Schulten [22, 23] ist dies prinzipiell möglich. Die Abbildung 6 zeigt die schematische Verfahrensweise beim PNP- (Prototypanlage Nukleare Prozeßwärme) Projekt. Hierbei wird ein wasserdampfbetriebenes Kohlewirbelbett indirekt über einen Heliumkreislauf auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Dabei kann ein Reaktor mit $375\text{ MW}_{\text{th}}$ 40 t Steinkohle/h umsetzen. Dabei entstehen $54000\text{ m}_\text{N}^3$ Wasserstoff/h.

Ersetzt man bei dieser Verfahrensweise die Steinkohle durch Braunkohle, so ergeben sich noch günstigere ökonomische Bedingungen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich höher liegen [23 - 26].

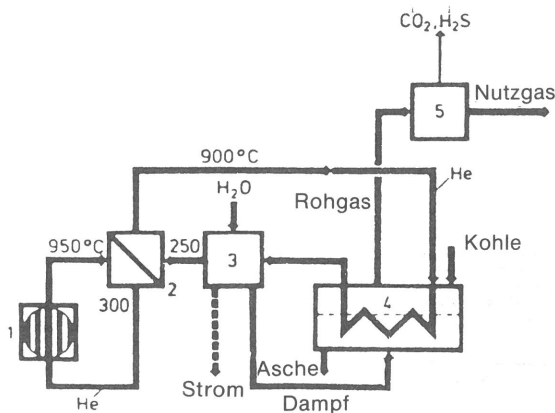


Abb. 6
Kopplung von Hochtemperatur-Kernreaktor (HTR) und Wasserdampfvergasung
1 HTR, 2 Wärmeaustauscher, 3 Dampfkraftanlage, 4 Gas-generator, 5 Gasaufbereitung

3.2 Wasserstoffgewinnung aus wasserstoffreichen Gasen

Wasserstoffhaltige Abgase fallen bei Kokereien, thermischen Crackverfahren, Reformier- und Hydrierprozessen, Pyrolyse-reaktionen, Methanol- und Ammoniaksynthesen an.

R. Lohmüller [51] gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Prozesse zur Abtrennung des Wasserstoffes aus entsprechenden Gasen wieder:

Tabelle 5
Gasreinigungsverfahren für wasserstoffreiche Gase

Prozesse	Betriebsbedingung Betriebsmittel	zu entfernende Komponenten
Tiefemperatur	Kondensation Rektifikation Wäsche	} CH ₄ , C ₁₊ , CO, N ₂ , Ar
Absorptive Verfahren, Wäschen	Alkohole Amine Ol div. selektive Waschmittel	
Adsorption	Druckwechseladsorption thermisch reg. Ads.	CH ₄ , C ₁₊ , CO, CO ₂ , N ₂ , Ar, H ₂ S*, NH ₃ *, H ₂ O* H ₂ O, NH ₃ , CO ₂
Permeation	Membrane, Hohlfasern	CH ₄ , C ₁₊ , CO, CO ₂ , N ₂ , Ar, H ₂ S*, HN ₃ *
Chem. Reaktion	Shiftreaktion	CO
	Methanisierung	CO*, CO ₂ *

* in geringen Konzentrationen

Obwohl hierbei vielfach mehrere Verfahrensstufen notwendig sind, lassen sich heute leicht 50 t/h Wasserstoff aus Gasgemischen wirtschaftlich abtrennen (Abb. 7) [51].

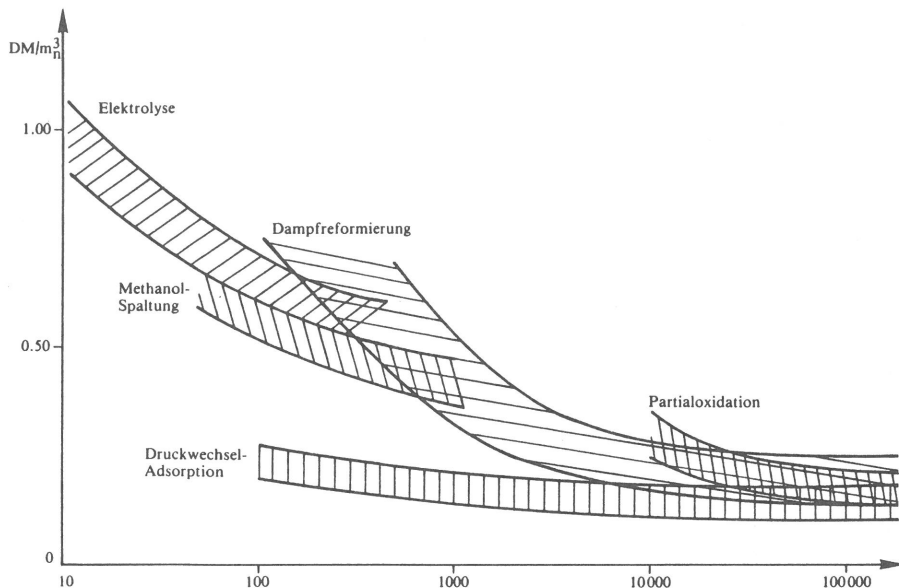


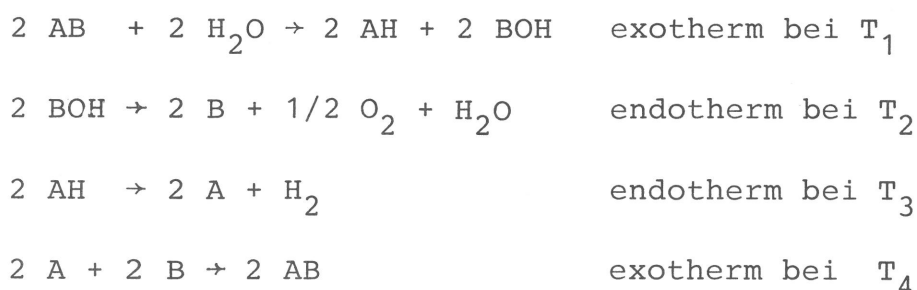
Abb. 7
 Gestehungspreise für Wasserstoff in Abhängigkeit von Erzeugungsverfahren und Anlagenkapazität.
 Grundlagen der Preisermittlung. Investitionskosten: 1983, BRD, Erdgaspreis: 35 DM/Gcal Ho,
 Heizgaspreis: 35 DM/Gcal Hu, Strompreis: 0,09 bis 0,15 DM/kWh, Naphtha: 650 DM/t. Elektrolyse:
 Grenzkurven 0,15 bis 0,09 DM/kWh, Methanolspaltung: Grenzkurven 525 bis 400 DM/t, Dampfreformie-
 rung: Grenzkurven Naphtha-Erdgas, Partialoxidation: Grenzkurven Schweröl 300 DM/t — Rückstand
 100 DM/t

3.3 Herstellung von Wasserstoff über thermochemische Kreisprozesse

Da die Vorräte an fossilen Brennstoffen begrenzt sind, werden Untersuchungen angestellt, Wasser allein durch Zufuhr von Energie zu spalten. Dabei würde auch das Problem der CO₂-Emission für das Klimageschehen entschärft werden.

Eine direkte Thermolyse von Wasser, die erst bei 2500 °C einsetzt, ist zur Zeit technisch nicht möglich. Zerlegt man den Spaltungsprozeß in mehrere Teilreaktionen, bei denen jede mit Energieumsätzen bei niedrigeren Temperaturen abläuft, so könnte eine Wasserstofferzeugung auf dieser Grundlage technologisch und ökonomisch attraktiv werden.

Nach Schreiner und Appelman [25] kann das Prinzip z. B. durch folgende Gleichungen verdeutlicht werden:



Würde man bei einem solchen Kreisprozeß die zur Spaltung des

Wassers erforderliche Energie mittels eines Hochtemperaturreaktors bei ca. 1000 °C in den Kreisprozeß einkoppeln, so ergäbe sich ein thermischer Wirkungsgrad von ca. 85 %.

Bei Bamberger [26] findet sich eine Zusammenstellung zahlreicher Kreisprozesse, deren Realisierbarkeit geprüft wird. Die meisten dieser Prozesse beinhalten Reaktionen, die den Anforderungen an Eindeutigkeit, Temperatur und Geschwindigkeit nicht genügen. Zur Zeit werden ca. 30 aussichtsreich erscheinende Prozesse im einzelnen untersucht [27, 28]. Unter energiewirtschaftlichen Aspekten könnte ein Kreisprozeß (Mark 9) aus der Familie der Eisen/Chlor-Prozesse eine gewisse Bedeutung neben petrochemischen und elektrolytischen Verfahrensweisen erlangen [29, 30]. Jedoch sind noch bedeutende technologische Probleme zu lösen. Das Problem großer im Kreislauf zu führender Stoffmengen sowie Probleme von Verunreinigungen vermindern die Aussichten für eine technologische Verwirklichung.

Aus gleichen Gründen finden zwei weitere Prozesse zur kontinuierlichen Erzeugung größerer Wasserstoffmengen keine Anwendung:

- a) Elektrochemische Erzeugung von Ferrosilizium und dessen hydrolytische Zersetzung zu H_2 , ein Prozeß, der für die Herstellung geringer Mengen von Wasserstoff im Freien, z. B. für das Füllen von meteorologischen Wetterballonen angewendet wird, wo die Gestehungskosten keine Rolle spielen.
- b) Erzeugung von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle bei 1000 °C, bei der an der Kathode Wasserdampf zu H_2 reduziert und CO an der Anode oxidiert wird. Als Elektrolyt wurde ZrO_2 untersucht.

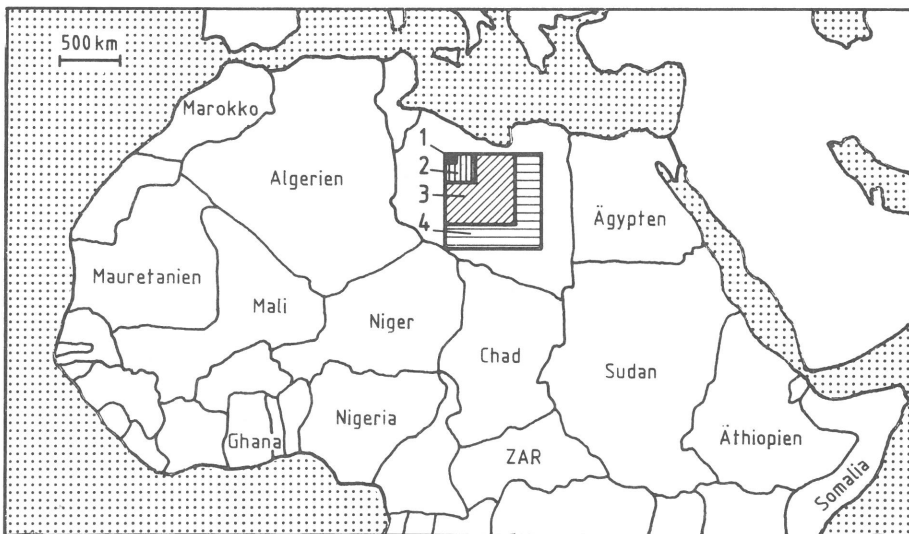
3.4 Photochemische Wasserstoffherzeugung

Nach Willner [47] werden mehrere Strategien untersucht, Sonnenlicht zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu verwenden. Hierbei erscheinen die Entwicklung von Photoelektrolysezellen und die Untersuchung der Photozerersetzung an geeigneten Katalysatoren aussichtsreich. Bei den Photoelektrolysezellen kommen Halbleiterelektroden zur Anwendung, die so auf den Elektrolyten abgestimmt sein müssen, daß dessen Redoxpotential zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband des Halbleiters liegt. Zur Zeit noch nicht befriedigend

gelöst sind Korrosionsprobleme sowie optische Eigenschaften und Wirkungsgrade.

Ein anderer Weg zur Wasserzersetzung durch Sonnenlicht besteht in der Verwendung einer lichtempfindlichen Substanz in Lösung, die durch Photonenadsorption in einen metastabilen angeregten Zustand übergeht. Diese Substanz überträgt diese Energie an einen Katalysator unter Abgabe eines Elektrons. Der Katalysator (z. B. kolloidales Platin) reduziert dann die Wasserstoffionen des Wassers zu Wasserstoff. Die lichtempfindliche Substanz wird dann an einem anderen Katalysator unter Bildung von Sauerstoff reduziert. In der Forschung stehen die Entwicklung geeigneter Farbstoffe und Katalysatoren sowie deren räumliche Fixierung im Vordergrund.

Es muß jedoch stets im Auge behalten werden, daß die solar-technische Erzeugung von Wasserstoff in Mitteleuropa keinen wesentlichen Beitrag zur Entspannung der Energiesituation



Gesamter Landbedarf zur Produktion von Wasserstoff mittels Solarenergie zur Deckung von:

	10 ³ km ²	% ¹
1. 40 % des gegenwärtigen Energieverbrauchs der Bundesrepublik Deutschland (= 100 Mio t SKE/a)	10,5	0,12
2. 50 % des gegenwärtigen Energieverbrauchs Westeuropas (= 600 Mio t SKE/a)	63	0,70
3. 50 % des gegenwärtigen Weltenergieverbrauchs (= 3500 Mio t SKE/a)	367	4,15
4. 50 % des Weltenergieverbrauchs im Szenario „Ausgleich“ 2030 (= 6400 Mio t SKE/a)	672	7,61

¹ prozentualer Anteil an der Saharafläche von $8,83 \cdot 10^6$ km²

Abb. 8

Landbedarf zur Produktion von Wasserstoff mittels Solarenergie für photovoltaische (Bedeckungsfaktor $f = 0,65$, mittlerer Jahreswirkungsgrad $\eta_a = 0,08$) oder solarthermische ($f = 0,25$, $\eta_a = 0,207$) Kraftwerke und Elektrolyse (η_a ; H_u); [2]

leisten kann. Nach C.J. Winter [50] ergibt sich eine völlig andere Situation, wenn die Erzeugung von Wasserstoff z. B. in die Sahara verlegt werden kann.

Die erforderliche Fläche für den Energiebedarf der Bundesrepublik Deutschland liegt deutlich unter 1 % der Fläche der Sahara. Der Transport von so erzeugtem Wasserstoff über kontinentale Entfernungen gehört bereits heute zum Stand der Technik, da im wesentlichen die gleiche Technologie wie für Erdgas verwendet werden kann.

Aus heutiger Sicht kann mit ökonomisch arbeitenden Anlage erst zum Ende dieses Jahrhunderts gerechnet werden.

4. Die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse

Ähnliche Wirkungsgrade wie bei den beschriebenen Kreisprozessen ergeben sich bei der Zersetzung des Wassers mittels elektrischer Energie. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Erzeugung elektrischer Energie in Wärmekraftwerken z. B. mit einem maximalen Wirkungsgrad von 40 % möglich ist. Der Wirkungsgrad konventioneller Elektrolyseure liegt bei 70 %.

4.1 Technischer Stand der Wasserelektrolyse

Die Anfänge der Wasserelektrolyse gehen wie fast bei allen elektrolytischen Prozessen auf die Zeit vor der Jahrhundertwende zurück. Eine Aufstellung von Borchers über elektrochemische Anlagen im Jahre 1899 [55] erwähnt eine industrielle Anlage in Deutschland für die elektrochemische Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff. Dann begann eine apparative technische Entwicklung von Wasserstoff-Elektrolysezellen, die in keinem rechten Verhältnis zur wirtschaftlichen Bedeutung dieses Gebietes zu stehen schien. Die Entwicklung der Elektrolyseure ging von der einfachen Unipolarzelle aus, bei welcher jede einzelne Zelle einen durch ein Diaphragma getrennten Kathoden- und Anodenraum besaß, wobei die der Gegenelektrode jeweils zugewendete Seite praktisch allein die Stromleitung übernahm. Bald ging man zur Bipolarzelle über, bei welcher

jede Elektrode zugleich Kathode und Anode der nächsten Zelle ist, und baute diese einzelnen Zellen zu Mehrzellensystemen zusammen, die infolge ihrer äußeren Ähnlichkeit mit einer Filterpresse als Filterpressenbauart bezeichnet werden.

Die in den 70 Jahren bis heute betriebene Entwicklung ist in besonderem Maße durch Werkstoffprobleme bestimmt. Das wichtigste und schwierigste dabei war, die einzelnen Zellenpakete gegeneinander abzudichten, wobei diese Dichtung gleichzeitig elektrisch isolieren und gegen heiße Ätzalkalilauge beständig sein mußte. Da es anfangs ein solches Material nicht gab, wurden viele Kunstgriffe angewandt, um die Zellenspannung von etwa 2 Volt aufrechtzuerhalten, ohne daß Fremdströme durch Nebenschlüsse eine unbeabsichtigte Gasentwicklung hervorrufen können. Eine recht interessante technische Lösung war die von Schuckert & Co., die einzelnen Rahmen der Zellen in Beton einzugießen und durch dazwischen eingelegte metallische Rahmen eine "falsche" Elektrolyse zu verhindern.

Die Schaffung widerstandsfähiger Gummisorten machte dann den Weg frei für eine leichtere, bequem demontierbare Zellenkonstruktion. Neben der Erzielung einer guten Elektrolytleitfähigkeit durch Verwendung konzentrierter Ätzalkalilauge wurde versucht, die Entfernung zwischen den Elektroden immer kleiner zu machen, was man durch Anbringen von sogenannten Vorblechen an die Elektroden erreichte, wobei gleichzeitig durch Anbringen von Öffnungen und Schlitzern an den Vorblechen die Gase rasch nach hinten, also aus der Strombahn abgeführt wurden. Gelang es so, den elektrischen Widerstand der Zelle extrem klein zu halten, so bestand die weitere Aufgabe darin, die Überspannung, mit der sich der Wasserstoff an der Kathode (und der Sauerstoff an der Anode) entwickelt, weitestmöglich herabzusetzen. Um die Zellen räumlich klein und damit die Kosten dafür niedrig zu halten, war die Verwendung einer größeren Stromdichte erforderlich. Da die Spannung nahezu linear mit der Stromdichte ansteigt, besteht die sehr wichtige Aufgabe darin, die wirksame Oberfläche der Elektrode durch entsprechende Formgebung, Aufräuhung und Formierung im Verhältnis zur rein geometrischen Oberfläche zu vergrößern.

Das Prinzipschema eines Demag-Wasserelektrolyse-Zellenblocks (Abb. 9) und die Schnittzeichnung des Oerlikon-Elektrolyseurs

(Abb.10) zeigen eindrucksvoll den Stand der Technik. Als Elektrolyt hat sich weitgehend eine 25 % -Kalilauge bei ca. 80 °C durchgesetzt. Typische Stromdichten liegen bei 3000 A/m^2 . Bei atmosphärischem Druck muß mit einem Energieverbrauch von $4,4 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$ gerechnet werden [31]. Analysiert man die Kostenanteile größerer kommerzieller Elektrolyseanlagen, so erkennt man, daß rund 97 % auf Investitions- und Betriebskosten entfallen. Dabei ist beachtenswert, daß die Betriebskosten mit der gewählten Stromdichte steigen, die Kapitalkosten aber sinken.

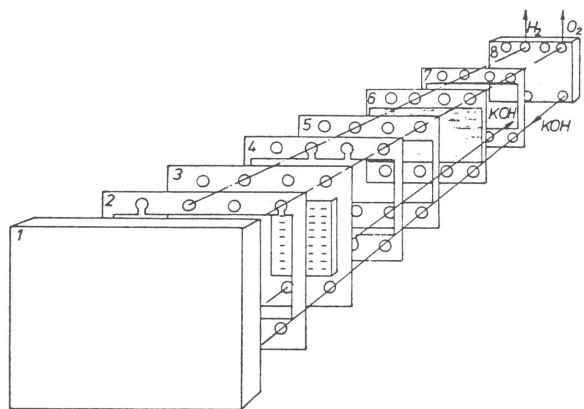


Abb. 9
Prinzipschema eines Demag-Wasserelektrolyse-Zellenblocks; 1 Spannkasten ohne Gasableitung, 2 Dichtungsrahmen mit Ausschnitten für KOH und O_2 , 3 Elektrode mit Vorelektrode, 4 Dichtungsrahmen mit Ausschnitten für KOH und H_2 , 5 Zwischenrahmen, 6 Diaphragma mit Randgummierung, 7 Zwischenrahmen, 8 Spannkasten mit Gasableitung

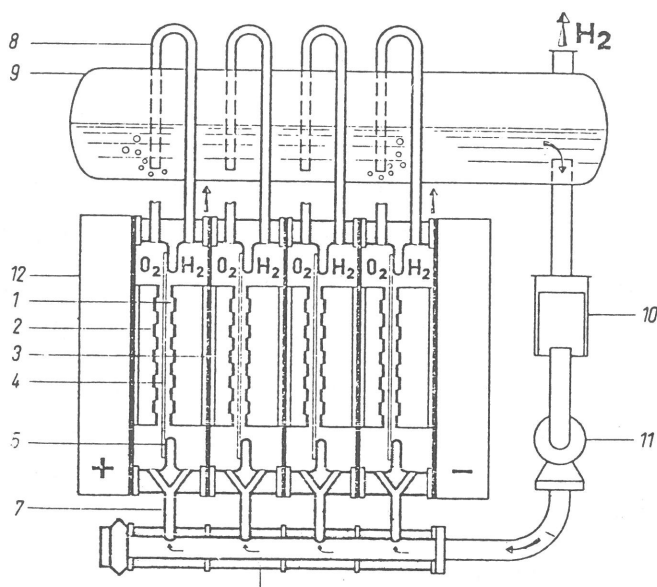


Abb. 10
Schnittzeichnung des prinzipiellen Blockaufbaues des Oerlikon-Elektrolyseurs; 1 Kathode, 2 Anode, 3 Mittelelektrode, 4 Diaphragma, 5 Zellenrahmen, 6 Verteilleitung, 7 Speiserohr, 8 Überlaufrohr, 9 Gasabscheider, 10 Filter, 11 Pumpe, 12 Preßplatte

Beide Abbildungen wurden entnommen aus [31]

4.2 Entwicklungsmöglichkeiten der Wasserelektrolyse

4.2.1 Grundlegende Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Wie von J. Heitbaum auf der Tagung der GDCh Fachgruppe "Angewandte Elektrochemie" am 9. und 10. Oktober 1975 in Trier vorgetragen [32], ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wasserelektrolyse abhängig vom Material der Elektroden. In der Abb. 11 ist der Logarithmus der Austauschstromdichte gegen die Elektronenaustrittsarbeit aufgetragen. Die Geraden a) und b) entsprechen dabei verschiedenen Orientierungen angelagerter Wasserdipole.

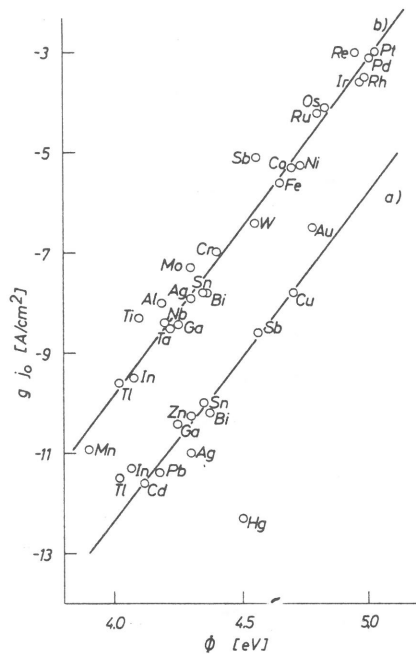


Abb. 11
Zusammenhang zwischen Elektronenaustrittsarbeit und Austauschstromdichte

Ein entsprechender Zusammenhang existiert zwischen dem Nullladungspotential und der Austauschstromdichte [33]. Des Weiteren ist für die Auswahl eines Elektrodenmaterials zur Minimierung der Überspannung und damit der Energieverluste der Zusammenhang zwischen der Adsorptionsenergie etwaiger Zwischenstufen an der Elektrodenoberfläche und der Austauschstromdichte [34] wichtig. Dem Sabatier-Prinzip [35] zufolge sollen die Adsorptionsenergien einerseits möglichst groß sein, da hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeiten vergrößert werden, andererseits jedoch dürfen diese nicht zu groß sein, da sonst eine "Selbstbehinderung" eintritt.

4.2.2 Forschungsförderung

Im Jahre 1974 gründete die OECD die Internationale Energieagentur, die diese Projekte fördert. In der Tabelle 6 ist das Energieforschungsprogramm der EG [36] dargestellt.

Tabelle 6

Das Energieforschungsprogramm der Europäischen Gemeinschaft (nach Strub [9])

Teilprogramme	Haushaltsmittel (Mio. ECU*)	
	1975 — 1979	1979 — 1983
Energieeinsparung	11,4	27
Wasserstoff	13,2	8
Sonnenenergie	17,5	46
Geothermie	13,0	18
Energiemodelle und Strategiestudien	3,9	6
insgesamt	59,0	105

Ölimporte:

1973: 573 Mio. t, 10 Mrd. ECU;

1979: 475 Mio. t, 50 Mrd. ECU;

1980: 475 Mio. t, 77 Mrd. ECU.

* 1 ECU \cong 2,5 DM

Als Grundlage deutscher Forschungsprogramme wurde im Jahre 1975 vom Bundesministerium für Forschung und Technologie ein sechsbändiges Kompendium "Auf dem Wege zu neuen Energiesystemen" [49] herausgegeben. Hier wird der Energieträger Wasserstoff anderen energiewirtschaftlichen Strategien gegenübergestellt. Seitdem wurde in der Bundesrepublik die Entwicklung von Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff sowie Untersuchungen über Fragen des Transports, der Speicherung, geeigneter Motore, Brenner, Brennstoffzellen sowie Materialprobleme erheblich gefördert.

4.2.3 Technischer Fortschritt

Ersetzt man herkömmliche Elektroden durch Katalysatorelektroden, so wird wegen der Herabsetzung der Elektrodenüberspannung der spez. Energieverbrauch deutlich gesenkt [37]. Als aktives Material wird z. B. bei der Eloflux-Zelle [38] eine Ni/Ti-Legierung verwendet. Zur Verkleinerung ohmscher Widerstände kommen Asbestpapierdiaphragmen zur Anwendung (Eloflux-Zelle). Wie aus Abbildung 12 ersichtlich, liegen die stationären Spannungen der Wasserelektrolysezellen des Typs Eloflux bereits deutlich niedriger als bei konventionellen Normaldruck-Elektrolyseuren.

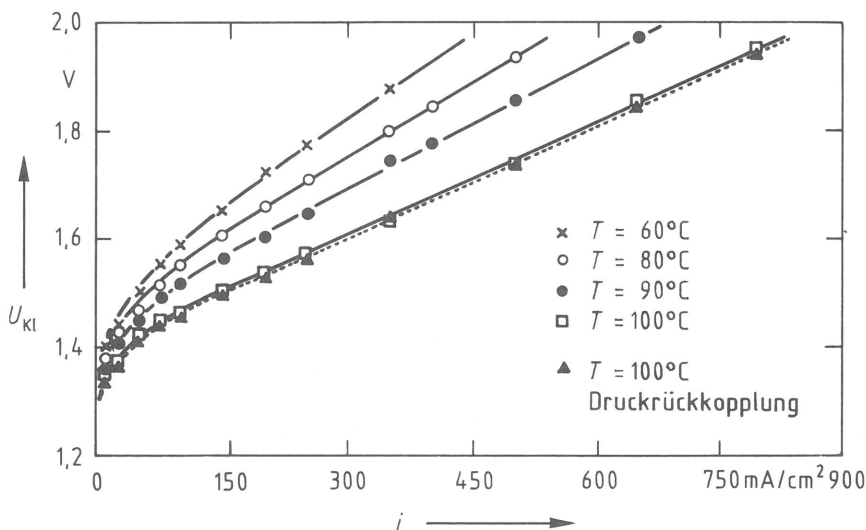


Abb. 12
Klemmspannung U_{KI} einer Eloflux-Wasserelektrolysezelle (—) und mit (- - -) Druckrückkopplung als Funktion der Stromdichte i bei verschiedenen Temperaturen

Nachdem semipermeable Nafion-Membranen der Firma Du Pont erhältlich sind, wurde eine neue Zellenkonzeption erprobt. Hier wird die Membran - bestehend aus SO_3H -gruppenhaltigem Perfluorpolyäthylen - beidseitig mit Katalysatorelektroden beschichtet. General Electric erwartet, Zellspannungen unter $1,75\text{ V}$ bei $20\,000\text{ A/m}^2$ zu erreichen [31].

Um den Wirkungsgrad der Wasserelektrolyse zu erhöhen, bietet sich die Erhöhung der Arbeitstemperatur auch über 100 °C an. Nach der Entwicklung von Metalloxiddiaphragmen und weiter verbesserten Katalysatorelektroden konnte der Spannungsbedarf deutlich gesenkt werden [39]. Die Standzeit solcher Elektrolyseanordnungen beträgt 2000 Stunden.

Nach Bailleux [46] kann man in alkalischen Elektrolyten bei Temperaturen zwischen 90 °C und 180 °C keine Asbestdiaphragmen mehr verwenden, da diese zu geringe Standzeiten aufweisen. Es konnte gezeigt werden, daß Chrysotil-Diaphragmen unter diesen Bedingungen bei Stromdichten bis 10 000 A/m² einen akzeptablen Kompromiß zwischen Durchlässigkeit und Leitfähigkeit einerseits und Kosten andererseits darstellen.

In einem Vergleich über die Standfestigkeit von Elektrodenmaterialien in alkalischen Medien zeigte sich Nickel gegenüber austenitischen und ferritischen Werkstoffen als überlegen, jedoch sind beiden Metallen bei stark oxidierenden Bedingungen Grenzen gesetzt.

Neuere Entwicklungen zielen darauf ab, den Spannungsabfall im Elektrolyten dadurch zu vermindern, daß die Elektroden als Gitterstrukturen direkt auf ein poröses Diaphragma gedrückt werden [40]. Der Elektrolyt und die entstehenden Gase bewegen sich dabei nur noch im Porenraum zwischen den Elektroden.

4.3 Elektrolyse unter Druck

Siemens & Halske, die Lurgi- und die Lonza-Werke entwickelten Druckelektrolyseure, bei denen Wasserstoff und Sauerstoff bei einem Druck von 30 bar direkt ohne weitere Kompression bei einigen Prozessen (Wasserstoff-Fetthärtung) eingesetzt werden können. Den Vorteilen kleinerer Gasabscheider, geringerem Spannungsabfall durch Gasblasen, die die freie Elektrodenoberfläche verringern und damit die effektive Stromdichte erhöhen, und der Einsparung von Kompressoren stehen die Nachteile kostspieligerer Druckausführungen der Elektrolysezellen gegenüber. Eine bedeutende Zukunft kann der Druckelektrolyse nur vorhergesagt werden, wenn der Energieverbrauch gegenüber Normaldruckzellen erheblich gesenkt ist.

4.4 Wasserelektrolyse bei höheren Temperaturen

[31, 38, 41, 42, 43, 44]

Verfolgt man die Klemmspannung einer Eloflux-Zelle über der Stromstärke mit zunehmender Temperatur, so erhält man ein Diagramm, wie es die Abbildung 13 zeigt:

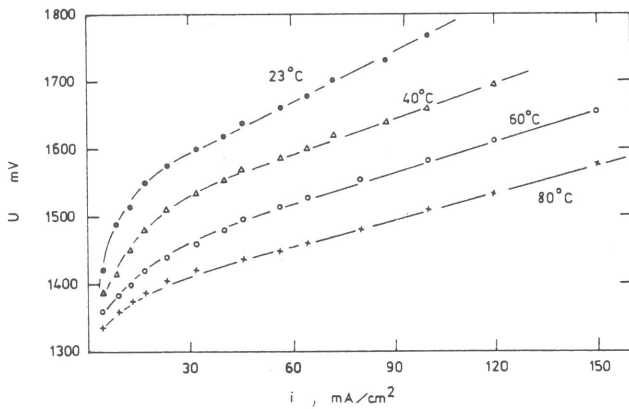


Abb. 13
Klemmspannung U einer Elektrolyse-Eloflux-Zelle über der Stromdichte i bei verschiedenen Betriebstemperaturen

(entnommen aus: Chem.-Ing.-Tech. 48, Nr. 2 (1976))

Für die Reaktion



beträgt die freie Reaktionsenergie $\Delta G_{298}^{\circ} = + 241,94 \text{ kJ/mol}$

und die Reaktionsentropie $\Delta S_{298}^{\circ} = + 188,106 \text{ J/mol K}$

Wegen dieser relativ großen positiven Reaktionsentropie kann der Anteil $T \cdot \Delta S$ in der Beziehung $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$ durch Prozeßwärme aufgebracht werden. Dieser Anteil beträgt bei 1000 °C bereits 46 % und kann mit einem Wirkungsgrad von mehr als 80 % bezogen auf den Primärenergieinhalt erzeugt werden. Demgegenüber steht die in thermischen Kraftwerken erzeugte elektrische Energie wie oben erwähnt nur mit einem Wirkungsgrad von ca. 40 % zur Verfügung.

Der praktischen Einführung stehen noch wesentliche Hindernisse entgegen. Zum einen sind kernbrennstoffbetriebene Hochtemperaturreaktoren in die Technik noch nicht eingeführt, zum anderen sind noch erhebliche Werkstoffprobleme zu lösen.

4.5 Wasserdampfelektrolyse

Ein aussichtsreiches Konzept verfolgt die elektrolytische Spaltung von Wasserdampf bei ca. 800 - 1000 °C [44].

Drei Viertel des gesamten Endenergieverbrauches in der Bundes-

republik Deutschland entfallen auf die Sektoren Wärme, Chemie und Treibstoffe. Hier könnte der Wasserstoff eine wesentliche Rolle spielen. Voraussetzung ist jedoch eine wesentlich effizientere Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser und Primärenergie, als es mit den heute üblichen Elektrolyseprozessen möglich ist.

Der prinzipielle Aufbau einer Hochtemperaturdampfphasenzelle entspricht weitgehend dem einer entsprechenden Brennstoffzelle [41]. Er ist in der folgenden Abbildung 14 wiedergegeben.

Dabei besteht die Kathode aus einem Metall-Keramik-Sinterwerkstück mit gasdurchlässiger Porenstruktur, einem O^{2-} -ionenleitendem Festkörperelektrolyten und einer porösen Sinterkeramik (ZrO_2/Y_2O_3 oder $LaMnO_3$).

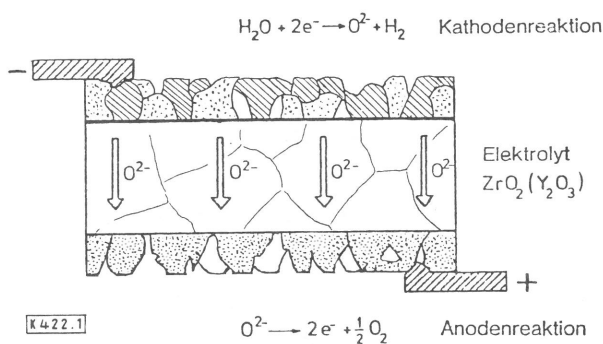


Abb. 14
Membran für die Hochtemperatur-Elektrolyse
Entnommen aus Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) Nr. 5, S. 436 — 438

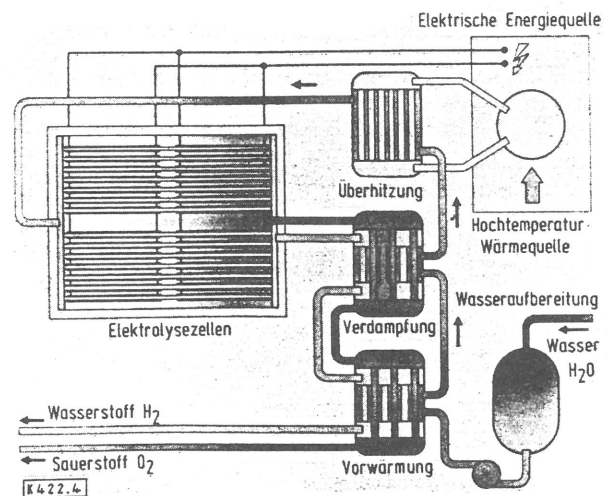


Abb. 15
Verfahrensschema der Hochtemperatur-Elektrolyse
entnommen aus [45]

Für einen Dauerbetrieb sind noch Probleme des Verbundes mehrerer Zellen sowie Haltbarkeitsfragen zu klären.

Der Gesamtprozeß würde der Darstellung der Abbildung 15 entsprechen und durch folgende Größen gekennzeichnet sein:

- Stromdichte: 4000 A/m^2
- mittlere Zellspannung: $1,3 \text{ V}$
- spez. Energieverbrauch: $3,1 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$
- Betriebstemperatur: $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Der Gesamtwirkungsgrad der Elektrolysewasserstoffherstellung liegt zur Zeit bei herkömmlichen Verfahren bei ca. 29 % ; er steigt auf über 50 %, wenn man $0,5 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$ mittels eines Hochtemperaturreaktors mit Heliumturbine thermisch einkoppelt und den mittels ebendieser Turbine erzeugten Strom bei einem

Wirkungsgrad von 44 % zur Elektrolyse verwendet.

Verfahrenstechnische Untersuchungen der Firma Lurgi zeigen, daß auch bei niedrigeren Dampftemperaturen eine wirtschaftliche Elektrolyse betrieben werden kann. Bei einer Zellspannung von 1,3 V und einem elektrischen Energiebedarf von $3,12 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ H}_2$ läuft die Reaktion thermoneutral ab; bei höherer Spannung läuft der Prozeß exotherm, bei niedrigerer Temperatur endotherm ab (Abb. 16). Betriebswirtschaftlich gesehen bedeutet dies, daß bei exothermer Reaktion einerseits höhere Stromdichten, kleinere Bauformen und geringere Investitionskosten, andererseits aber geringerer Wirkungsgrad und damit höhere Betriebskosten verbunden sind [44].

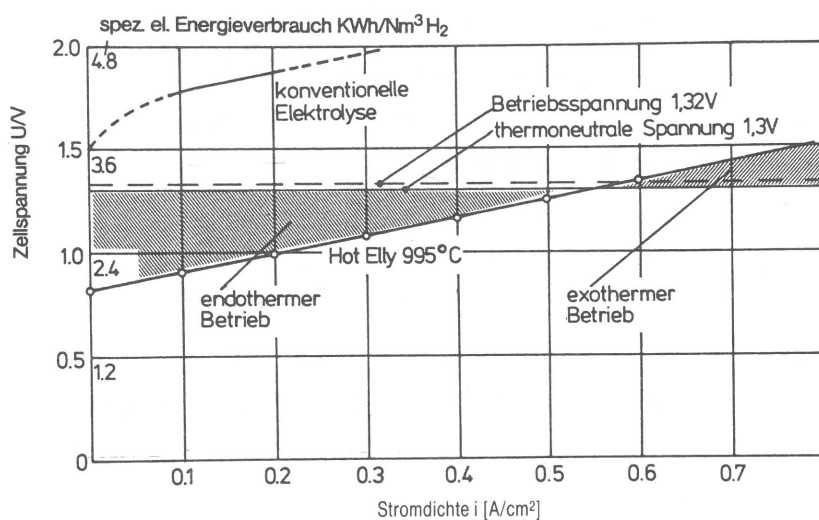


Abb. 16
Kennlinie und Verfahrensvarianten

Der bedeutende energetische Fortschritt der Hochtemperatur-elektrolyse könnte den Übergang auf nicht fossile Sekundär-energieträger wesentlich erleichtern.

4.6 Charakteristische Eigenschaften der elektrolytischen Wasserstofferzeugung

Anschließend sollen die charakteristischen Eigenschaften des Wasserstoffes und insbesondere seine Vorteile noch einmal zusammenfassend dargestellt werden.

a) Als Rohstoff für die Wasserelektrolyse benötigt man nur Wasser, das natürlich durch Destillation oder Ionenaustauscher entsalzt werden muß, um eine Anreicherung der im Gebrauchswasser enthaltenen Salze, vor allem natürlich der störenden Chloride zu vermeiden. Wasser ist aber im Vergleich zum Kohlenstoff (in jeder Form) ein billiger Rohstoff schon allein durch seine allgegenwärtige Verbreitung und die

Billigkeit seines Transportes. Zur Erzielung und Aufrechterhaltung eines guten Leitvermögens wird dem destillierten Wasser Ätzkali zugegeben, dessen Verbrauch mit etwa 0,1 bis 0,3 g/Nm³ Wasserstoff und 1/2 Nm³ Sauerstoff anzusetzen ist.

- b) Da die Elektrolyse ohne Nebenreaktionen nur Wasserstoff und Sauerstoff gibt, haben die Gase nur geringe wechselseitige Verunreinigungen, die in einer katalytischen Verbrennungsapparatur in einfachster Weise völlig entfernt werden können. Der Wasserstoff verläßt die Zelle mit 99,9 %, der Sauerstoff mit 99,6 %. Nach der katalytischen Reinigung ist die Reinheit mindestens 99,99 %. Vor allem fehlen hier völlig die bei vielen Anwendungsprozessen störenden Verunreinigungen an Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor und natürlich auch die Edelgase. Höchstens geringe Mengen von Deuterium können im Wasserstoff vorhanden sein, da das schwere Wasser HDO nur im geringen Umfang an der Zersetzung teilnimmt.
- c) Die Bedienung der Elektrolyseanlage ist einfach und beschränkt sich auf die üblichen Kontrollen. Das ist auch der Grund, weshalb sich dieses Verfahren im steigenden Maße in weniger industrialisierten Ländern einführt, z. B. bei der Herstellung von Speisefetten.
- d) Der Elektrolysebetrieb kann jederzeit unterbrochen oder schwankenden Energiedarbietungen angepaßt werden. Auch kann man die Strombelastung über das Normalmaß hinaus weitgehend erhöhen und hat dabei nur eine höhere Spannung und einen höheren Energieverbrauch in Kauf zu nehmen, dem aber andererseits durch die höhere Gasproduktion ein geringerer Anteil an Kapitalkosten gegenübersteht. Dabei kann die gleichzeitige Gewinnung des Sauerstoffes in bestimmten Fällen für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens interessant sein.
- e) Für den Elektrizitätslieferanten ist die Elektrolyse ein sehr angenehmer Verbraucher. Die Abnahme kann sowohl gleichmäßig im Tag- und Nachtbetrieb erfolgen, umgekehrt kann die Elektrolyse in Spitzenverbrauchszeiten ohne Schaden abgeschaltet oder stark gedrosselt gefahren werden. Da keine induktiven Belastungen vorliegen, ist der Leistungsfaktor sehr hoch und praktisch nur durch die Gleichrichter bestimmt.

- f) Bei der Elektrolyse reichert sich im Verlauf einer längeren Betriebsperiode schweres Wasser an, da, wie bereits erwähnt, das schwere Wasser kaum an der Zersetzung teilnimmt. Durch die Aufarbeitung des Elektrolyten in besonderen Anlagen kann deshalb eine Gutschrift für den Betrieb entstehen, was natürlich praktisch nur bei großen Anlagen lohnend sein dürfte.
- g) Die Verwendung des zwangsweise bei der Elektrolyse anfallenden Sauerstoffes ist in wenigen Fällen möglich und kann eine Gutschrift bringen. Seine Verwertung durch Kompression und Abfüllung in Stahlflaschen ist natürlich nur oberhalb einer gewissen Anlagegröße rentabel. In vielen vorliegenden Fällen nimmt eine Gesellschaft das Gas ab, die sich mit dem Verkauf des Sauerstoffes im kommerziellen Rahmen beschäftigt.

4.7 Strombelastung und Anlagegröße

Es wurde bereits auf die Wechselwirkung zwischen der Strombelastung einer Zelle und dem dabei erforderlichen Stromaufwand hingewiesen; mit steigender Stromdichte steigt die Leistung der Zelle, und es verringern sich dadurch die Kapitalkosten bzw. der Kapitaldienst. Auf der anderen Seite steigt die Spannung und damit der spezifische Energieverbrauch. Bei der Wasserelektrolyse sind diese Verhältnisse besonders klar zu erkennen, weil die Stromausbeute bei verschiedenen Stromdichten unverändert bleibt und keine Nebenreaktionen stattfinden, welche die lineare Abhängigkeit von Strombelastung und Gaserzeugung beeinflussen könnten. So tritt bei höheren Stromdichten infolge Erhöhung der verschiedenen Widerstände und der Überspannung nur eine Erhöhung der Zellenspannung und damit des Energieverbrauches ein. Durch Gegenüberstellung der durch höhere Stromdichten eingesparten Investitionskosten einerseits und dem Mehraufwand an Energiekosten andererseits kann man die optimalste Belastung der Zelle hinsichtlich Energieverbrauch und Energiekosten ermitteln.

Natürlich bezieht sich der zulässige Strompreis nur auf die bei höherer Belastung mehrverbrauchten kWh, nicht auf die gesamten.

Diese lassen sich natürlich nur errechnen, wenn man von einem bekannten Strompreis ausgeht und dann untersucht, welche Belastung der Zelle möglich ist.

5. Kostenvergleich der verschiedenen Verfahren

Bei den meisten der vorstehend genannten Anwendungen des Wasserstoffes handelt es sich um Größenordnungen, bei denen die Elektrolyse den Charakter einer "Nebenanlage" hat, die mit einem Verbraucher zusammenarbeitet und wo die Vorteile der elektrolytischen Gewinnung so in den Vordergrund treten, daß die Nachteile des verhältnismäßig hohen Energieverbrauches aufgewogen werden.

Es taucht nun die Frage auf, wie weit der Elektrolytwasserstoff bei ausgesprochenen chemischen und metallurgischen Großverbrauchern gegenüber den mit Kohle oder Erdgas arbeitenden Verfahren konkurrenzfähig ist. Ein rein zahlenmäßiger Vergleich ist aber nur möglich, wenn man anhand eines bestimmten Beispiels die Kosten aller Rohstoffe und Reaktionsteilnehmer der eingehenden und ausgehenden Produkte und die Investitionskosten gegenüberstellen kann. Gerade bei petrochemischen Prozessen, bei denen Wasserstoff oder konvertierbares Kohlenoxid in großen Mengen anfallen, ist diese Rechnung ganz von der Verwertbarkeit der verschiedenen Produkte abhängig. Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn man die Kostenrechnung für eine Ammoniakfabrik durchführt, die in einem Entwicklungsland errichtet werden soll, wo zwar sehr billige elektrische Energie vorliegt, aber andere Betriebe fehlen, die integrierbare Produkte liefern oder bei denen eine Verbundwirtschaft möglich ist. Eine so auf sich gestellte Anlage wird deshalb auch ganz anders betrachtet werden müssen als eine integrierte Anlage in einem größeren industriellen Komplex.

Als allgemeine Richtlinie kann man vielleicht die Aussage machen, daß in den hochindustrialisierten Ländern, die über Kohle, Erdöl und Erdgas zu Weltmarktpreisen verfügen, die Herstellung von Wasserstoff mittels Elektrolyse wirtschaftlich derzeit kaum möglich sein dürfte, wenn durch eine Verbundwirtschaft Hochofen- und Kokereigas sehr kostengünstig zur Verfügung stehen.

Der Umstand, daß Stickstoffwerke in den genannten Entwicklungsländern wirtschaftlich arbeiten, die erst in jüngster Zeit gebaut wurden, zeigt aber, daß eine Verwendung von Elektrolytwasserstoff für größere chemische Anlagen doch auch in Industrieländern in Erwägung gezogen werden sollte, vor allem, wenn eine fühlbare Verbilligung des elektrischen Stromes möglich wird. Die sehr einfache und wenig störungsanfällige Betriebsweise einer

Elektrolyse dürfte aber gerade für Länder mit einfacherer Wirtschaftsstruktur einen besonderen Anreiz bieten.

6. Zusammenfassung und zukünftige Entwicklung

Die Bereitstellung billiger elektrischer Energie wird zweifellos dazu beitragen, die verschiedenen Anwendungsgebiete des Wasserstoffes neu zu überdenken. Der neue Impuls wird sich natürlich weniger bei den Anwendungen auswirken, bei denen der Wasserstoff in kleineren Mengen gebraucht wird und sein Preis sich sowieso nicht fühlbar in den Gesamtkosten niederschlägt. Wohl aber werden die Industrien stärker auf elektrolytischen Wasserstoff übergehen, die dieses Gas etwa in Mengen von 50 bis mehreren Hunderten von Kubikmetern pro Stunde benötigen, vor allem dann, wenn dessen Reinheit ausschlaggebend ist.

Großanlagen, die viele Tausende von Kubikmetern Wasserstoff brauchen und in Verbundwirtschaft mit großen gaserzeugenden Betrieben arbeiten, z. B. mit Hochofen-, Kokerei- oder aus petrochemischen Betrieben stammenden Gasen, werden, soweit sie in den hochindustrialisierten Ländern liegen, nur schwerlich zum Elektrolytwasserstoff überwechseln.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Bohn, Th. und H.G. Eickhoff:
Wasserstoff als Rohstoff und Energiequelle.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 138
- [2] Wortberg, E.J. und F.R. Block:
Eisengewinnung mit Elektrolysewasserstoff
unter Einsatz von Kernenergie.
VDI-Z 115 (1973) Nr. 16, S. 1275-1284
- [3] Hoffmann, K.C., Winsche, W.E., Wiswall, R.H., Reilly, J.J.,
Sheehan, T.V. und C.H. Waide:
Proceedings of the Intern. Automotive Engineering Congr.,
Detroit 1969, p. 1
- [4] Winsche, W.E., Sheehan, T.V. und K.C. Hoffmann:
Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering
Conference (Society of Automotive Engrs.) 1971, p. 23
- [5] Kaske, G.:
Petrochem. Wasserstoff-Herstellung, Transport und Verwendung.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), Nr. 2, S. 95
- [6] Kipker, R.:
Transport und Speicherung von Elektrolyt-Wasserstoff.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 138
- [7] Reilly, J.J. und R.H. Wiswall:
Inorg. Chem. 6 (1967), S. 2220 und 7 (1968), S. 2254
- [8] Reilly, J.J. und R.H. Wiswall:
Inorg. Chem. 13 (1974), S. 218
- [9] van Vucht, J.H.H., Kuijpers, F.A. und Bruning, H.C.A.M.:
Philips Res. Rep. 25 (1970), S. 133
- [10] Kuijpers, F.A. und H.H. van Mal:
J. Less-Common Met. 23 (1971), S. 395
- [11] Chem.-Ing.-Tech. 54 (1982), Nr. 1, S. 41-52
- [12] Beccu, K., Lutz, H. und O. de Pous:
Die chemische Speicherung von Wasserstoff in Metallen und
Legierungen.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 161 (Speicherung in Hydriden)
- [13] Wenzel, H.:
Metall 34 (1980) 1, S. 647

- [14] Beccu, K.:
Second World Hydrogen Energy Conference, Zürich 1978
- [15] Beccu, K.:
Umweltbelastung und Sicherheitsfaktoren elektrochemischer
Speichersysteme zur Spitzenlastdeckung. (Erwähnung der
Wasserstoff-Speicherung)
Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979), S. 659
- [16] BWK 30 (1978), Nr. 9, S. 347-349
- [17] Franke, F.H.:
Chem.-Ing.-Tech. 50 (1978), S. 917
- [18] Cornils, B., Hibbel, J., Langhoff, J. und P. Ruprecht:
Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980), S. 12
- [19] Schmidt-Traub, H. und E. Goeke:
Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980), S. 358
- [20] Linke, A. und E.V. Vogt:
Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980), S. 742
- [21] Peters, W.:
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 288
- [22] Schulten, R.:
Chem.-Ing. Tech. 48 (1976), S. 375
- [23] Schulten, R., Jüntgen, H. und H. Teggers:
Glückauf 112 (1976), S. 14
- [24] Schrader, L., Teggers, H. und K.-A. Theis:
Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980), S. 794
- [25] Schreiner, F. und E.H. Appelman:
Surv. Prog. Chem. 8 (1977), S. 171
- [26] Bamberger, C.E.:
Cryogenics 18 (1978), S. 170
- [27] Cremer, H. Knoche, K.F., Steinborn, G., Wüster, G.
und S. Hegels:
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 163
- [28] Knoche, K.F.:
Chem.-Ing.-Tech. 49 (1977), S. 238
- [29] Hofmann, H.:
Die Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe thermodynamischer
Reaktionen.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 87

- [30] Cremer, H. u. a.:
Thermochemische Verfahren der Eisen/Chlorfamilie zur
Wasserstoff-Herstellung. (Mehrstufen-Prozesse)
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 163
- [31] Hausmann, E.:
Technischer Stand der Wasserelektrolyse
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 100 - Allgem. Überblick
- [32] Heitbaum, J. Schmickler, W. und W. Vielstich:
Theorie der Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 155
- [33] Trasatti, S.:
J. Elektroanal. Chem. 33 (1971), S. 351
- [34] Parsons, R.:
Trans. Faraday Soc. 54 (1958), S. 1053
- [35] Sabatier, P.:
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44 (1911), S. 2001
- [36] Strub, A.:
"Das Energieforschungskonzept der Europäischen Gemeinschaft".
Beitrag zur Tagung "Wasserstoff - Energieträger der Zukunft"
im Haus der Technik, Essen, März 1981
- [37] Ewe, H.:
Neue Entwicklungen bei der Wasserelektrolyse.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 157 - Eloflux-Zelle
- [38] Winsel, A.:
Eloflux-Zellen für die Wasserelektrolyse, für Brennstoff-
zellen und ihre Einsatzmöglichkeiten bei der Energiespeicherung.
(Arbeitsgruppe Varta)
Dechema-Monographien, Band 92, S. 21
Elektrochemische Energieumwandlung einschließlich Speicherung.
- [39] Divisek, J., Schmitz, H. und J. Mergel:
Neuartige Diaphragmen und Elektrodenkonstruktionen für die
Wasser- und Chloralkali-Elektrolyse. (Verminderung der
Wasserstoff-Überspannung) Arbeitsgruppe KfA Jülich.
Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980), S. 465
- [40] Kreysa, G.:
Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983), S. 270
- [41] Baukal, W., Döbrich, H. und W. Kuhn:
Hochtemperatur-Elektrolyse von Wasserdampf.
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 132

- [42] Dönitz, W.:
Verbesserungsmöglichkeiten von Elektrolyseverfahren im Hinblick
auf kostengünstige Wasserstoff-Herstellung. (Beginn von
Arbeiten in der Dampfphase).
Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), S. 159
- [43] Dönitz, W. und R. Streicher:
Hochtemperatur-Elektrolyse von Wasserdampf.
Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980), S. 436
(Arbeitsgruppe Dornier-Lurgi)
- [44] Dönitz, W. und E. Erdle:
Entwicklungsstand und Perspektiven für die Hochtemperatur-
elektrolyse von Wasserdampf. (Entwicklungsgruppe Dornier,
Friedrichshafen)
Dechema-Monographien Band 92
- [45] Fischer, J. u. a.:
Grundlagen und Basistechnologie zur Weiterentwicklung
der alkalischen Wasser-Elektrolyse. (Diskussion der
Entwicklungsmöglichkeiten)
Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980), S. 438
- [46] Bailleux, C. u. a.:
Int. J. Hydrogen Energie Vol. 8, No. 7 (1983), 529-538
- [47] Chemische Rundschau Solothurm Nr. 47 (1983)
- [48] Parkinson, G.:
Chemical Engineering Juli 1982
- [49] BMFT: Auf dem Wege zu neuen Energiesystemen, Bonn 1975
- [50] Winter, C.J.:
Wasserstoff, der Energieträger des 21. Jahrhunderts -
zukünftige Möglichkeiten der großtechnischen Solarenergienutzung
Neue DELIWA-Zeitschrift, Heft 2/1984
- [51] R. Lohmüller:
Entwicklung und Tendenzen in der Wasserstoffherstellung.
Technik im Betrieb, März 1984
- [52] Kaske, G. und Ruckelshauß, G.:
Entwicklungslinien der Wasserstofftechnologie.
Umschau 83, Heft 16
- [53] Schulze, J. und H. Gaenslen:
Wasserstoffmärkte: Wenig Gegenwartsbewegung -
faszinierende Zukunft.
Markt-Information, Chem. Ind. 36, April 1984

[54] Liquid Hydrogen as a vehicular fuel;
veröffentlicht von der DFVLR, Stuttgart

[55] Zeitschrift für Elektrochemie 6 (1899) S. 61 ff

Weitere Literatur:

Buchner, H.:
Energiespeicherung in Metallhydriden.
Springer Berlin, New York 1982

Peschke, W.:
Flüssiger Wasserstoff als Energieträger.
Springer Berlin, New York 1982

Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

Nr. 1/September 1968

Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Rechnenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft

Nr. 2/Juli 1970 (vergriffen)

Zum Problem des Feuchtigkeitsschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitern
von Dr.-Ing. Götz Andreae

Nr. 3/September 1970 (vergriffen)

Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile
von Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 4/Dezember 1970 (vergriffen)

Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren
von Dr. rer. nat. Arno Burmester

Nr. 5/März 1971

Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkkettendichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner

Nr. 6/April 1971

Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider

Nr. 7/Juli 1971

Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz

Nr. 8/November 1971

Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Helmut Veith

Nr. 9/November 1971

Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller

Nr. 10/Januar 1972

Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin

Nr. 11/Februar 1972

Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütwerte beim Brennschneiden
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause

Nr. 12/Mai 1972

Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg

Nr. 13/Juni 1972

Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und $2 \cdot 10^{-7}$ Torr
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer

Nr. 14/Juli 1972

Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz
von Eberhard Fischer

Nr. 15/August 1972

Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl

Nr. 16/August 1972

Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch

Nr. 17/August 1972

Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen
von Dr.-Ing. Peter Reimers

Nr. 18/Januar 1973

Das Spröbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten

Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 19/Januar 1973

Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos

Nr. 20/April 1973

Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 21/Juli 1973

Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig

Nr. 22/Juli 1973

Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 23/November 1973

Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske

Nr. 24/November 1973

Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung
von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 25/Dezember 1973

Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen
von Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 26/August 1974

Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —
von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise

Nr. 27/August 1974

Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg

Nr. 28/August 1974

Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern
von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 29/August 1974

Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall
von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider

Nr. 30/September 1974 (vergriffen)

The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology
von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon

Nr. 31/August 1975

Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung
von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann

Nr. 32/September 1975

Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen
von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher

Nr. 33/November 1975

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens
von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 34/Januar 1976 (vergriffen)

Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen
von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe

Nr. 35/Januar 1976

Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger

Nr. 36/Januar 1976 (vergriffen)

Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles
von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt

Nr. 37/Februar 1976

Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 38/Juni 1976

Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionitriertem Stahl 42 CrMo 4
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig

Nr. 39/Juni 1976

Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit nicht-Newtonschem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung

von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf

Nr. 40/Juni 1976

Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren

von Dr. rer. nat. H. Hantsche

Nr. 41/Okttober 1976

Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten

von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher

Nr. 42/Okttober 1976

Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft
von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

Nr. 43/Okttober 1976

Das Sprödbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 44/November 1976

Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“

von Dipl.-Ing. W. Matthees

Nr. 45/Dezember 1976

Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten

von Dr.-Ing. W. Paatsch

Nr. 46/Mai 1977 (vergriffen)

Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung
Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses

von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler

Nr. 47/Juni 1977

Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen

von Dr.-Ing. Arno Plank

Nr. 48/Okttober 1977

Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn

von Dr.-Ing. U. Holzlöhner

Nr. 49/Dezember 1977

Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung

von Dr.-Ing. Günther Wittig

Nr. 50/Juni 1978 (vergriffen)

Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern

von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andreae und Dipl.-Ing. Winfried Markowski

Nr. 51/Juni 1978

Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen

von Dr. rer. nat. J. Sickfeld

Nr. 52/August 1978

Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung

von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov

Nr. 53/Okttober 1978

Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge

von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi

Nr. 54/Okttober 1978

Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung

von Dr.-Ing. Harro Sander

Nr. 55/November 1978

Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung

von Dr.-Ing. Dieter Klaffke

Nr. 56/Januar 1979

Stabilität von Sandwichbauteilen

von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langlie

Nr. 57/März 1979

Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetpulverprüfung
Investigations on Inspection-Media for Magnetic-Particle-Testing

von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus

Nr. 58/März 1979

Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 59/Juli 1979

Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl

von Dr.-Ing. Günther Plauk

Nr. 60/August 1979

Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken

von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs

Nr. 61/Dezember 1979

Beschreibung von Problemen der höheren Farbmetrik mit Hilfe des Gegenfarbensystems

von Dr. Klaus Richter

Nr. 62/Dezember 1979

Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle

von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker

Nr. 63/Dezember 1979

Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase

von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig

Nr. 64/Februar 1980

Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung

von Dr.-Ing. Werner Rücker

Nr. 65/Februar 1980

Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte

von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 66/Mai 1980

Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung

von Dr. rer. nat. Martin Hattwig

Nr. 67/Mai 1980

Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung

von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees

Nr. 68/Mai 1980

Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Stereomeßtechnik.

Entwicklung eines volleuzentrischen Präzisions-Goniometers

von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn

Nr. 69/Juni 1980

Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitshüllen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise

von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl

Nr. 70/August 1980 (vergriffen)

Schwellenwerte beim Betondruckversuch

von Dr.-Ing. Gerald Schickert

Nr. 71/August 1980

Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen

von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera

Nr. 72/September 1980

Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen

von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

- Nr. 73/November 1980
Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen
von Dipl.-Ing. Peter Wegener
- Nr. 74/November 1980
ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller
- Nr. 75/November 1980
Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich
- Nr. 76/November 1980
Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig
- Nr. 77/April 1981
Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch
- Nr. 78/September 1981
Dynamische Wechselwirkung eines Schienen-Schwelensystems mit dem Untergrund
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 79/Dezember 1981
Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kaltrißneigung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch
von Dr.-Ing. Volker Neumann
- Nr. 80/Dezember 1981
Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten
von Dr.-Ing. Arno Plank, Dr.-Ing. Werner Struck und Dr.-Ing. Manfred Tzschätzsch
- Nr. 81/Dezember 1981
Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik
von Dipl.-Ing. Jürgen Schmidt
- Nr. 82/April 1982
Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test
von Rolf Helms, Hans-Joachim Kühn und Siegmund Ledworuski
- Nr. 83/Juli 1982
Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen — Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen —
von Prof. Dr.-Ing. Horst Czichos und Dr.-Ing. Paul Feinle
- Nr. 84/Juli 1982
Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 85/ISBN 3-88314-231-X/Oktober 1982
Technische Materialforschung und -prüfung — Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm „Basic Technological Research“ — Materials Research and Testing — Development Trends and Outline Proposals for a Community Programme „Basic Technological Research“ —
von Prof. Dr. Horst Czichos
- Nr. 86/ISBN 3-88314-232-8/November 1982
Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale
von Dr.-Ing. Konrad Niesel und Dr. rer. nat. Peter Schimmelwitz
- Nr. 87/ISBN 3-88314-240-9/Dezember 1982
Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren
von Dr.-Ing. Bernd Isecke und Dr.-Ing. Wolfgang Stichel
- Nr. 88/ISBN 3-88314-254-9/Februar 1983
Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Anton Erhard
- Nr. 89/ISBN 3-88314-263-8/April 1983
Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid
von Dr. rer. nat. Dietrich Conrad und Dr.-Ing. Siegmund Dietlen
- Nr. 90/ISBN 3-88314-264-6/April 1983
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
- Konzeption für geregelte Versuche**
Versuchseinrichtung
Vorversuche an Stahlbetonbalken
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 91/ISBN 3-88314-265-4/April 1983
Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz
von Dr.-Ing. Michael Weber
- Nr. 92/ISBN 3-88314-266-2/August 1983
Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 93/ISBN 3-88314-283-2/August 1983
Unterdrückung stick-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebundener Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen
von Dr. rer. nat. Peter Studt
- Nr. 94/ISBN 3-88314-284-0/August 1983
Untersuchungen der Störschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen
von Dr.-Ing. Xian-Quan Dong
- Nr. 95/ISBN 3-88314-289-1/August 1983
Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten
von Dr.-Ing. Manfred Römer
- Nr. 96/ISBN 3-88314-296-4/Oktober 1983
Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken
von Dr.-Ing. Heinz Eifler
- Nr. 97/ISBN 3-88314-297-2/November 1983
Typische Bruchflächenausbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung
von Dipl.-Ing. Gerhard Fuhrmann und Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Schwarz
- Nr. 98/ISBN 3-88314-312-X/Dezember 1983
Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschenwaren — Stretch- und Erholungsvermögen —
von Dr. rer. nat. Edmund Schnabel
- Nr. 99/ISBN 3-88314-317-0/Dezember 1983
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Versuche an Stahlbetonbalken mit Biegebewehrung aus Betonstahl BSt 420/500 RK und BSt 1080/1320
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 100/ISBN 3-88314-298-0/Januar 1984
Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand
von Günter Klamrowski und Paul Neustupny
- Nr. 101/ISBN 3-88314-327-8/Februar 1984
Röntgen- und Gammastrahlen Computer-Tomographie
von Dr.-Ing. Peter Reimers, Dr. rer. nat. Jürgen Goebels, Dr.-Ing. Heinrich Heidt, Dr.-Ing. Hans-Peter Weise und Dipl.-Phys. Kay Wilding
- Nr. 102/ISBN 3-88314-335-9/März 1984
Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens zur Druckspannungsmessung in Beton
von Dr.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 103/ISBN 3-88314-328-6/März 1984
Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien
von Dr.-Ing. Dierk Schnitger
- Nr. 104/ISBN 3-88314-339-1/April 1984
Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen
von Dr.-Ing. Michael Gierloff
- Nr. 105/ISBN 3-88314-345-6/Juni 1984
Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen
von Dr.-Ing. Bernd Schulz-Forberg
- Nr. 106/ISBN 3-88314-360-X/Oktober 1984
Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last
von Dr.-Ing. Jan Lehnert
- Nr. 107/ISBN 3-88314-361-8/Oktober 1984
Korrosion von Stahlradiatoren
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel und Jörg Ehreke
- Nr. 108/ISBN 3-88314-363-4/Oktober 1984
Durch Bodenerschütterungen angeregte Gebäudeschwingungen — Ergebnisse von Modellrechnungen
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch

Nr. 109/ISBN 3-88314-381-2/Februar 1985

Zur Wirkung der Schrumpfbehinderung auf den Schweißeigenspannungszustand und das Spröbruchverhalten von unterpulvergeschweißten Blechen aus St E 460 N

von Dr.-Ing. Mohamed Omar

Nr. 110/ISBN 3-88314-382-0/Februar 1985

Wasserstoff als Energieträger

von Dr. Hermann Walde (Mitglied des Kuratoriums der BAM i. R.) und Dr. Bernhard Kropp

Nr. 111/ISBN 3-88314-383-9/Februar 1985

Über den Einfluß der Initiierung auf die detonative Umsetzung von Andex-Sprengstoffen unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Gesichtspunkte

von Dr.-Ing. Kurt Ziegler